

# Kontrolle des Härtingsverlaufs bei Faserverbundwerkstoffen, Klebstoffen und Elastomeren in Labor und Fertigung

Von W. Bohmeyer<sup>1)</sup>, K. Lange<sup>1)</sup>, G. Teteris<sup>2)</sup>, W. Stark<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> SLT Sensor- und Lasertechnik, Neuenhagen, [www.pyrosensor.de](http://www.pyrosensor.de)

<sup>2)</sup> BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin, [www.bam.de](http://www.bam.de)

## 1. Einleitung

Das Zeitalter der Faserverbundwerkstoffe ist im Kommen. Die Forderungen nach gesteigerter Energieeffizienz im gesamten Verkehrssektor führen zur Entwicklung neuartiger Faserverbundlösungen. Herausragendes Beispiel ist dabei die Entwicklung des 787 Dreamliners von Boeing [1]) oder des Airbus A 355 WB [2] mit einem hohen Anteil an Kohlefaserverbundwerkstoffen (CFK). Gegenwärtig unternimmt die Autoindustrie nicht nur im Zusammenhang mit der Entwicklung von Elektroautos ebenfalls verstärkte Anstrengungen, im Leichtbau Faserverbundwerkstoffe einzusetzen.

Faserverbundwerkstoffe bestehen, wie der Name schon sagt, aus der Faserverstärkung, in der Regel aus Gewebe, das in eine Kunststoffmatrix eingebettet ist. Als Matrix finden Thermo- und Duroplaste Anwendung. Traditionell dominieren die duroplastischen Faserverbundwerkstoffe. Allerdings gibt es in jüngster Zeit auch erhebliche Anstrengungen bei der Entwicklung thermoplastischer Faserverbundwerkstoffe. Die thermoplastischen Faserverbundwerkstoffe weisen den Vorteil auf, dass sie mit relativ kurzen Zykluszeiten verarbeitet werden können. Sie sind zudem leichter recycelbar. Duroplastische Faserverbundwerkstoffe sind unersetzbar, wenn große Strukturbauteile hergestellt werden sollen. Ihr unschlagbarer Vorteil liegt in der hohen Einsatztemperatur.

Eine duromere Matrix wird auf Basis reaktiver Harze realisiert. Diese werden durch Mischung von flüssigem Harz und Härter, mitunter ergänzt durch Beschleuniger, erzeugt. Da von nun an die Vernetzungsreaktion läuft, muss diese Mischung in Abhängigkeit von der Temperatur in festgelegter Zeit verarbeitet werden. In der Fertigung benutzt man dafür den

Begriff der Topfzeit. Physikalisch ausgedrückt ist das die Zeit bis zum deutlichen Anstieg der Viskosität. Das flüssige, reaktive Harz durchtränkt das Fasergewebe. Diesen Prozess kann man separat vollziehen, indem man Rollenware auf einer so genannten Prepreganlage mit reaktivem Harz tränkt. Die Prepregs werden als Halbzeug eingesetzt. Sie müssen kühl gelagert werden und in einer bestimmten Zeit verarbeitet sein. Man kann aber auch das trockene Fasergewebe in ein Werkzeug legen und dann das frisch gemischte Harz einbringen. Bei großtechnisch angewandten Verfahren wird das Harz über ein Pumpsystem in das geschlossene und beheizte Werkzeug gedrückt. Dieses Verfahren ist unter dem Begriff Resin Transfer Moulding (RTM) bekannt.

## 2. Optimierung des Herstellungsprozesses - Zykluszeitreduzierung

Ein wesentlicher Nachteil duromerer Faserverbundwerkstoffe ist die erhebliche Zeit, die die Aushärtung benötigt. Der erreichte Aushärtegrad, d.h. inwieweit die Reaktion zu Ende geführt werden konnte, bestimmt in entscheidender Weise die Festigkeit- und Steifigkeit des Bauteils. Daher muss bei sicherheitsrelevanten Bauteilen, z.B. im Flugzeugbau, der Aushärtungsverlauf im Prozess überwacht und dokumentiert werden. Neuere Untersuchungen belegen, dass die Rissfortschrittsgeschwindigkeit in Compositbauteilen bei der Steigerung des Aushärtegrads von 92 % auf 95 % sich um den Faktor 10 vermindert [3].

Weit verbreitet zur online Überwachung von Härtingsprozessen sind bisher dielektrische Sensoren. Ausgewertet wird die Ionenleitfähigkeitsänderung im Harz. Allerdings erhält man keine absoluten Werte, da die Leitfähigkeit des Harzes von Charge zu Charge schwanken kann [4]. Weitere Nachteile ergeben sich

aus der Schwierigkeit, in leitenden CFK-Geweben oder rußgefüllten Elastomeren Leitfähigkeitsmessungen vorzunehmen. Auch der Umstand, dass dielektrische Sensoren oft als Opfersensoren im Bauteil verbleiben, ist nachteilig.

Ausgehend von diesen Erfahrungen hat SLT in enger Zusammenarbeit mit der BAM ein Ultraschall-Messsystem zur Verfolgung des Aushärtungsprozesses entwickelt [5-7]. Es basiert auf der Durchschallung mit in das Werkzeug integrierten, hochtemperaturstabilen Sensoren und der Auswertung der Änderung der Schallgeschwindigkeit und Schalldämpfung. Die Sensoren haben einen Durchmesser von 8 mm. In einer speziellen Variante liegen sie in der Werkzeugwand verborgen und hinterlassen keinen Abdruck.

In Bild 1 ist eine temperaturgeregelte Pressvorrichtung von SLT mit im Ober- und Unterteil integrierten Ultraschallsensoren gezeigt. Diese wird sowohl zur Prozesssimulation als auch zur Warenausgangs- und Wareneingangskontrolle für reaktive Harze und für Prepregs genutzt.



*Bild 1: Ultraschallmessvorrichtung hier pneumatische Minipresse mit temperaturgeregelter Ober- und Unterplatte und integrierten Ultraschallsensoren, Probendurchmesser 50 mm*

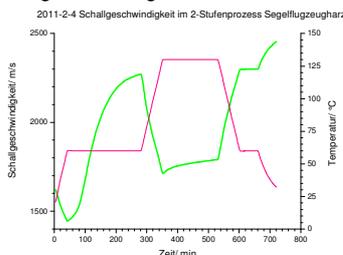
Die Temperaturführung ist frei programmierbar. Es können sowohl Heizrampen als auch konstante Temperaturen realisiert werden. Auch eine Kombination aus Heizrampen und isothermen Abschnitten (beliebige Stufenprozesse) ist problemlos möglich. Die Temperatur kann auch über eine Solltemperaturvorgabe, die dem echten Härtingsprozess, z.B. der kontinuierlich gemessenen Temperatur des im Autoklaven befindlichen Werkzeugs entspricht, nachgefahren werden. Vorrangig ausgewertet wird die Änderung der Schallgeschwindigkeit, die sich aus der gemessenen Impulslaufzeit (Time of flight) und der Probendicke ergibt. Je nach Anforderung kann die Presse mit einem digitalen Dickenmesser kombiniert werden. die Schallgeschwindigkeit korreliert mit dem sogenannten Longitudinalwellenmodul, der seinerseits vom Kompressions- und Schermodul bestimmt wird. Wichtig ist, dass die Schallgeschwindigkeit unmittelbar mit der Änderung der mechanischen Eigenschaften einhergeht und eine absolute, mit dem Härtingsprozess korrelierende Messgröße erfasst. Für die Schallgeschwindigkeit  $v_s$  gilt:

$$v_s = \sqrt{\frac{L'}{\rho}}$$

$L'$  – Longitudinalwellen-Modul,  $L'$  hängt vom Kompressions- und vom Schermodul ab,  $\rho$  - Dichte

Die Wirksamkeit der Methode soll an einigen praktischen Beispielen näher erläutert werden.

In Bild 2 ist der technologische Prozess der Härting eines Segelflugzeugteils in einem vorgeschriebenen 2-Stufenprozess gezeigt. Die mitgeschriebene Temperaturkurve (rot) zeigt die 1. Stufe (4 h tempern bei 60 °C) und die 2. Stufe (3 h tempern bei 130 °C). Die grüne Kurve repräsentiert den Verlauf der Schallgeschwindigkeit.



**Bild 2:** Härting eines Segelflugzeugharzes in einem 2-Stufen-Prozess, rot Temperatur, grün Schallgeschwindigkeit

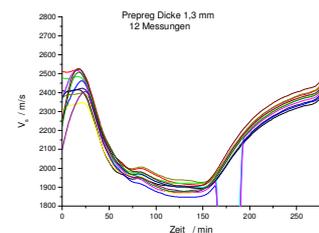
Die Schallgeschwindigkeit zeigt einen charakteristischen Verlauf. Bei der 1. Aufheizung auf 60 °C sinkt sie wegen der mit der Temperatur sinkenden Viskosität des Harzes ab. Ab Beginn der isothermen 60 °C-Stufe wird die Vernetzungsreaktion im Anstieg der Schallgeschwindigkeit sichtbar. Man erkennt, dass sich die Reaktion zunehmend verlangsamt, aber innerhalb der 4 h noch kein konstanter Endzustand erreicht wird. Begleitende Untersuchungen mit DSC (Differential Scanning Calorimetry) und DMA (Dynamic Mechanical Analysis) zeigen, dass die Reaktion sich verlangsamt weil das Harz sich verdickt und erstarrt (einfriert). Dieser Prozess heißt auch Vitrifikation und resultiert aus der Tatsache, dass die aktuelle Glasktemperatur des teilvernetzten Harzes die Werkzeugtemperatur erreicht. Diese kann nur um einen bestimmten Betrag überschritten werden, bevor die Reaktion wegen des Erstarrens nahezu zum Stillstand kommt. Mit dem Übergang auf die 2. Stufe bei 130 °C liegt die Werkzeugtemperatur über der aktuellen Glasübergangstemperatur. Das Harz erweicht demzufolge; die Reaktanden können wieder zueinander finden und die Reaktion läuft weiter. Sichtbarer Ausdruck ist der erneute Anstieg der Schallgeschwindigkeit. Die Reaktion ist nach 3 h noch nicht abgeschlossen – die Schallgeschwindigkeit ist sichtbar noch nicht konstant. Ursache der Verlangsamung kann ein erneutes Einfrieren oder der Verbrauch der Reaktanden sein. Hier könnten Experimente mit einer 3. Stufe oder veränderten Stufentemperaturen mehr Klarheit schaffen. Mit einem einfachen Experiment lässt sich innerhalb kurzer Zeit also prüfen, ob die Prozessschritte optimal gewählt waren. Mit dem Zurückfahren der Temperatur steigt die Schallgeschwindigkeit stark an. Das ist zum einen Ausdruck ihrer generellen Temperaturabhängigkeit, andererseits aber auch ein Indiz dafür, dass der Übergang des weitgehend gehärteten Harzes vom Gummizustand in den Glaszustand vollzogen wird. Die Abkühlung wurde bei 60 °C unterbrochen (Plateau in der Kurve) um besser mit dem Endwert der ersten 60 °C-Stufe vergleichen zu können. Zu erkennen ist, dass infolge der Nachhärtung in der 130 °C-Stufe die Schallgeschwindigkeit bei der Abkühlung höher ist.

Zur Optimierung des Härtingsprozesses kann auf der Basis solcher Messungen eine optimale Temperaturführung

erarbeitet werden. Im vorgestellten Fall wäre eine Erhöhung der Temperatur der 2. Stufe ein Schritt in die richtige Richtung. Bei der Härting von Duroplastteilen aus Formmasse, typische Bauteile werden in der Elektroinstallationstechnik angewandt, führte die kontinuierliche Prozessüberwachung mit Ultraschall zu Zykluszeiteinsparungen von bis zu 20 %. Die im Prozess implementierte Sicherheitsreserve in der Härtingzeit, mit der Chargenschwankungen ausgeglichen werden müssen, kann bei einer online-Kontrolle entfallen.

### 3. Überwachung der Härting von CFK-Teilen im Autoklaven

Das Ultraschall-Messsystem kann in analoger Weise zur Überwachung eines konkreten Aushärtesprozesses allein anhand der Temperaturaufzeichnung aus dem Prozess genutzt werden. In Bild 3 wird an CFK-Prepregproben, die von der auch im Bauteil verarbeiteten Lieferung stammen, der Aushärtesprozess temperaturgenau nachgefahren. Wird für den temperaturmäßig ungünstigsten Fall der festgelegte Verlauf der Schallgeschwindigkeit, insbesondere der Absolutwert am Ende erreicht, so können alle Bauteile im Autoklaven freigegeben werden. Zur Kalibrierung des gesamten Prozesses kann man sich auf DSC (Aushärtegrad bestimmen) und DMA (Glasübergangstemperatur ermitteln) abstützen.

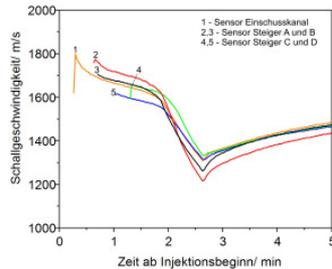


**BILD 3:** Reproduzierbarkeit: Messung an 12 Prepregproben bei identischen Temperaturverläufen. Endgeschwindigkeit 2350 bis 2450 m/s, d.h. die Endwerte liegen in einem Intervall von 4 %.

### 4. Fließfrontkontrolle

Bei Harzinjektionsprozessen ist auch die Kontrolle der Werkzeugfüllung mit Harz wichtig. Mit Ultraschallsensoren lässt sich das einfach bewerkstelligen, da die Ankunft des Harzes in der Messstrecke zum Einsetzen der Schalleitung führt. Mit mehreren

Sensoren an kritischen Stellen (das Ultraschall-Messsystem kann bis zu 16 Messstrecke abfragen) kann somit neben dem lokalen Aushärtungsverlauf auch die Fließfront erfasst werden. In Bild 4 ist ein Beispiel aus einem RTM-Werkzeug mit 5 Messstellen gezeigt.



**Bild 4:** Ankunftszeit der Fließfront am Ort der Sensoren und nachfolgender Aushärtungsverlauf

Das Auftauchen des Signals besagt, dass das Harz den Sensorort erreicht hat. Die nachfolgend leicht sinkende Schallgeschwindigkeit kann damit erklärt werden, dass das auf 80 °C vorgewärmte Harz im 150 °C heißen Werkzeug weiter erwärmt wird aber noch strömt. Eine Temperaturzunahme führt so lange die Vernetzungsreaktion noch nicht dominiert zu einer Viskositätsverringern und damit zur Verminderung der Schallgeschwindigkeit. Mit dem Ende des Pumpens bei 1,8 min setzt eine schnellere Annäherung an die die Werkzeugtemperatur ein. Die Abnahme wird durch die Wirkung der Aushärtungsreaktion (ab ca. 2,5 min) gestoppt. Die Vernetzungsreaktion führt zu einer Verfestigung und damit zum Anstieg der Schallgeschwindigkeit. Der komplette Aushärtungsverlauf über weitere 20 min ist hier nicht gezeigt. Im Ergebnis wurde gefunden, dass das Werkzeug sehr homogen ausgelegt war und an allen 5 Messstellen nahezu gleichzeitig der Endzustand erreicht wurde.

### 5. Wareneingangskontrolle

Bei der Herstellung von Bauteilen mit besonderen Anforderungen an die Oberflächengüte, z.B. metallisierte Scheinwerferteile aus BMC (Bulk moulding Compound – ungesättigter Polyesterharz mit Kurzglasfüllung) führte die Wareneingangskontrolle in einem eigens entwickelten Presswerkzeug mit Ultraschallsensoren (Bild 5) zu einer deutlichen Reduzierung des Ausschusses.

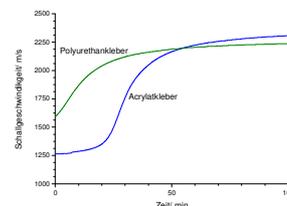


**Foto:** ISK Iserlohn  
**Bild 5:** Ober- und Unterteil des Presswerkzeugs für Wareneingangskontrolle von duroplastischen Formmassen

Im Endergebnis konnte selbst bei Chargenschwankungen für jede Lieferung die optimale Werkzeugtemperatur in der Spritzgießfertigung vorab festgelegt werden.

### 6. Aushärtung von Klebstoffen

Klebstoffe stellen keine besonderen Herausforderungen an das Messsystem dar. Da es eine Reihe kommerziell erhältlicher, bei Raumtemperatur aushärtende Klebstoffe gibt, wurden zur Veranschaulichung der Messmethode für eine Auswahl gängiger Klebstoffe Aushärtungsverläufe aufgenommen. Dass die Methode hier ebenfalls gut auswertbare Verläufe liefert, soll an zwei Beispielen gezeigt werden: Bild 6 veranschaulicht die Härtung von PU- und Acrylatklebstoff bei Raumtemperatur.

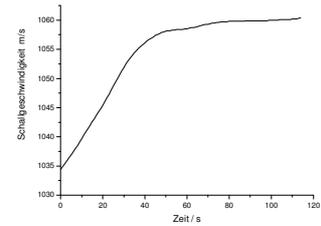


2011-2-8 Klebstoffe bei Raumtemperatur mit Ultraschall

**Bild 6:** Aushärtung von Polyurethan- und Acrylatklebstoff bei Raumtemperatur.

### 7. Verfestigung von zahnmedizinischer Abformmasse

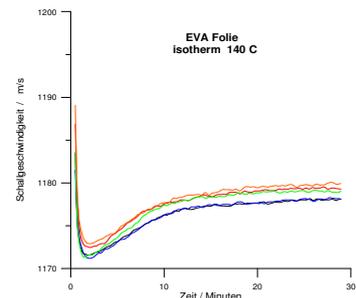
Bei der Herstellung von Zahnersatz wird ein Abdruck im Mund des Patienten genommen. Bei der Entwicklung solcher Formmassen, kann mit dem Ultraschall-Messsystem die Härtung optimiert werden. Bild 7 zeigt eine Formmassehärtung bei 37 °C.



**Bild 7:** Vernetzung von Abdruckmasse für die Dentaltechnik

### 8. Vernetzung bei Elastomeren kontrollieren

Als Beispiel wurde EVA-Folie (Ethylene/Vinyl Acetate Copolymer) aus der Fertigung von Photovoltaik-Solarmodulen gewählt. EVA wird bei hohen Temperaturen mit Peroxid vernetzt. Bislang wird der Vernetzungszustand über die Gelgehaltbestimmung in einer Soxhlet-Apparatur mit Äthylacetat als Lösungsmittel kontrolliert [8]. Die Kontrolle der Reaktion mit Ultraschall ist wesentlich einfacher und zudem online möglich. Bild 8 zeigt den Verlauf der Schallgeschwindigkeit bei der isothermen Reaktion bei 150 °C.



**Bild 8:** Funktion der Zeit bei isothermer Vernetzung von EVA Folie

Der geringe Hub in der Schallgeschwindigkeit ist charakteristisch für die Vernetzung oder Vulkanisation vieler Elastomere. Der hohe Entwicklungsstand der Ultraschall-Messtechnik ermöglicht es aber, auch bei geringer Änderung der mechanischen Kennwerte den Reaktionsverlauf eindeutig aufzulösen.

## 9. Zusammenfassung

Die Möglichkeiten der online-Kontrolle des Veretzungsprozesses reaktiver Kunststoffe mit Hilfe der Messung der Schallgeschwindigkeit wurde an einer Reihe praktischer Beispiele gezeigt. Die Kleinheit der Ultraschallsensoren ermöglicht es, den Prozess direkt im Werkzeug zu verfolgen. Da die Änderung eines mechanischen Kennwerts (Kompressions- und Schermodul) ausgewertet wird, können die aus mechanischen Messmethoden im Labor (Rheologie, Vulkametrie, Dynamisch Mechanische Analyse DMA) gewonnen Erkenntnisse auf den realen Prozess übertragen werden. Mit der Ultraschall-Prozesskontrolle kann eine einfache Warenausgangs- und -eingangskontrolle realisiert werden. Die Fertigungsqualität kann direkt überwacht, bei Abweichungen schnell und automatisch reagiert werden. Eine Zykluszeiteinsparung von bis zu 20 % konnte bereits nachgewiesen werden.

## Danksagung

Ein wesentlicher Teil der hier vorgestellten Ergebnisse sind in einem von der AiF e.V. (Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen "Otto von Guericke" e.V.) unter dem Förderkennzeichen KF2201002DB9 entstanden, wofür die Autoren sich ausdrücklich bedanken.

### Autoren:

W. Bohmeyer, K. Lange  
SLT, [slt@pyrosensor.de](mailto:slt@pyrosensor.de)  
G. Teteris, W. Stark, BAM  
Bundesanstalt für  
Materialforschung und -prüfung,  
BAM, [www.bam.de](http://www.bam.de),  
[wolfgang.stark@bam.de](mailto:wolfgang.stark@bam.de)

## Literatur

1. Internet, <http://www.boeing.com/commercial/787family/>.
  2. Internet, <http://www.airbus.com/aircraftfamilies/passengeraircraft/>.
  3. Trappe, V., S. Günzel, and M. Jaunich, *Correlation between crack propagation rate and cure process of epoxy resins International Conference on Fatigue of Composites (ICFC 5), Nanjing, China, 16 Oct 2010 - 19 Oct 2010.*
  4. Stark, W., *Investigation of curing behaviour of melamine/phenolic (MP) thermosets. Polymer Testing, 2010. 29(6): p. 723-728.*
  5. Döring, J. and W. Stark, *Ultrasonic production control - Online inspection of reactive resins. Kunststoffe-Plast Europe, 2001. 91(1): p. 83-+.*
  6. Döring, J., et al., *Ultrasound process control yields mechanical parameters of thermosetting plastics. Materialprüfung, 2007. 49(5): p. 238-242.*
  7. Rath, M., et al., *Process monitoring of moulding compounds by ultrasonic measurements in a compression mould. Ndt & E International, 2000. 33(2): p. 123-130.*
  8. Mongal, N., et al., *Effect of Electron-Beam Irradiation on Ethylene-Methyl Acrylate Copolymer. Journal of Applied Polymer Science, 2009. 112(1): p. 28-35.*
-