



Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg
Hamburg University of Applied Sciences

Bachelorarbeit

Nathalie Bülow

Aushärtegradbestimmung und Mischungsanalyse von Epoxidharzsystemen mit bis zu 2 Komponenten auf der Basis von Kennwerten der dielektrischen Sensorik

*Fakultät Technik und Informatik
Department Maschinenbau und Produktion*

*Faculty of Engineering and Computer Science
Department of Mechanical Engineering and
Production Management*

Nathalie Bülow

**Aushärtegradbestimmung und Mischungsanalyse
von Epoxidharzsystemen mit bis zu 2 Komponenten
auf der Basis von Kennwerten der dielektrischen
Sensorik**

Bachelorarbeit eingereicht im Rahmen der Bachelorprüfung

im Studiengang Produktionstechnik
am Department Maschinenbau und Produktion
der Fakultät Technik und Informatik
der Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg

in Zusammenarbeit mit:
Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt
Multifunktionswerkstoffe
Ottenbecker Damm 12
21684 Stade

Erstprüfer: Prof. Dr. Dietmar Pähler
Zweitprüferin: Dr. Alexandra Kühn

Abgabedatum: 27.03.2018

Abstract

Nathalie Bülow

Cure monitoring and mixing ratio analysis of epoxy resin with 2 components on the basis of dielectrical sensors

Dielectric sensors | fiber composites | resin | cure monitoring | mixing ratio analysis

As an innovative method, dielectric sensors have recently been used to test the manufacture of fiber composite components. With these composites, the curing of resins as well as the mixing ratio of two-component resins can be studied. There is no established method used for the investigation of the mixture. Therefore, the application of dielectric sensors offers great potential. For these investigations a self-constructed and built test stand is used. Hexflow RTM 6 and Airstone resins are investigated. When examining the cure, the signal value curve of the dielectric sensor shows a strong correlation with the cure of the resin. This confirms the suitability of the sensor for the curing characterization. In the mixing analysis, the Nyquist plot shows a dependence on the vector length of the impedance on the mixing ratio for the RTM 6 and Airstone resin. Hence, the mixing ratio can be analyzed with the help of the impedance vector.

Zusammenfassung

Nathalie Bülow

Aushärtegradbestimmung und Mischungsanalyse von Epoxidharzsystemen mit bis zu 2 Komponenten auf der Basis von Kennwerten der dielektrischen Sensorik

Dielektrische Sensoren | Faserverbundwerkstoffe | Harz | Aushärtung | Mischungsverhältnis

Für die Überprüfung der Herstellung von Faserverbundbauteilen kommen als innovatives Verfahren seit kurzem dielektrische Sensoren zum Einsatz. Mit ihnen kann die Aushärtung von Harzen als auch das Mischungsverhältnis von Zweikomponenten-Harzen untersucht werden. Für die Untersuchung der Mischung gibt es bisher kein etabliertes Verfahren. Daher bietet die Anwendung dielektrischer Sensoren großes Potential. Für die Untersuchungen wird ein selbst konstruierter und gebauter Versuchsstand verwendet. Es werden Hexflow RTM 6 und Airstone Harze untersucht. Bei der Untersuchung der Aushärtung zeigt die Signalwertkurve des dielektrischen Sensors eine starke Korrelation mit dem Aushärtungsverlauf des Harzes. Dies bestätigt die prinzipielle Eignung des Sensors für die Aushärtungscharakterisierung. Bei der Mischungsanalyse zeigt sich im Nyquist Plot eine Abhängigkeit der Vektorlänge der Impedanz vom Mischungsverhältnis für das RTM 6 und Airstone Harz. Mittels des Impedanzvektors lässt sich das Mischungsverhältnis analysieren.

Danksagung

Danken möchte ich in erster Linie meiner Betreuerin, Frau Dr. Alexandra Kühn, für ihre ausgiebige Unterstützung und Geduld. Dank ihrer herausragenden Expertise konnte sie mich immer wieder in meiner Recherche und bei meinen Fragen unterstützen. Vielen Dank für Zeit und Mühen, die Sie in meine Arbeit investiert haben.

Des Weiteren möchte ich mich herzlich bei Prof. Dr. Pähler bedanken, der es mir ermöglicht hat, die Arbeit in Eigenständigkeit zu schreiben und mich stets unterstützt hat.

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Studienarbeit selbstständig angefertigt habe. Es wurden nur die in der Arbeit ausdrücklich benannten Quellen und Hilfsmittel benutzt. Wörtlich oder sinngemäß übernommenes Gedankengut einschließlich Tabellen und Abbildungen habe ich mit Angabe der Quelle kenntlich gemacht.

Ort, Datum

Unterschrift

Inhalt

Abstract	I
Selbstständigkeitserklärung	II
Liste der Abbildungen	IV
Liste der Tabellen	V
1 Einleitung	1
2 Stand der Technik	3
2.1 Epoxidharze	3
2.1.1 Chemische Grundlagen	5
2.1.2 Härtingsreaktion	6
2.2 Sensorik zur Untersuchung der Aushärtung	8
2.2.1 Dielektrische Sensorik	8
3 Versuchsstand	13
3.1 Anforderungen	13
3.2 Aufbau	13
3.3 Sensoren	15
3.3.1 Varicon-Sensor	15
3.3.2 Synthesites Sensor	15
3.4 Harzsysteme	16
3.4.1 HexFlow® RTM 6	16
3.4.2 HexFlow® RTM 6-2	17
3.4.3 Airstone™ 88-	18
4 Versuchsplanung	19
4.1 Ziel der Messkampagne	19
4.2 Entwurf der Versuchsmatrix	20
4.2.1 Aushärtung	20
4.2.2 Mischungsanalyse	22
4.3 Versuchsdurchführung	23
4.3.1 Aushärtungsgradbestimmung	23
4.3.2 Mischungsanalyse	24
4.4 Messwerte	24
4.4.1 Synthesites	25
4.4.2 INASCO	26
5 Ergebnisse	28
5.1 Aushärtegradbestimmung	28
5.1.1 Aushärtung von RTM6 1K & 2K	28
5.1.2 Aushärtung von Airstone	33
5.2 Mischungsanalyse	35
5.2.1 Mischungsanalyse des RTM 6 2K Systems	36
5.2.2 Mischungsanalyse des Airstone Systems	39
6 Zusammenfassung und Ausblick	43
Literaturverzeichnis	46

Liste der Abbildungen

ABBILDUNG 1 CHEMISCHE REAKTION WÄHREND DER AUSHÄRTUNG EINES EPOXIDHARZES [7]	5
ABBILDUNG 2 HÄRTUNG VON REAKTIONSHARZEN (TTT-DIAGRAMM) [2]	7
ABBILDUNG 3: DIELEKTR. SENSOR ZUR EINMALVERWENDUNG [15]	9
ABBILDUNG 4: TOOL-MOUNTED SENSOR (SYNTHESITES) [11]	9
ABBILDUNG 5: KÄMMEAUFBAU DES DIELEKTRISCHEN PLATTENSSENSORS [9]	10
ABBILDUNG 6: PRINZIPSKIZZE DES DIELEKTRISCHEN SENSORS [9]	10
ABBILDUNG 7 AUSHÄRTEKURVE VON EPOXIDHARZEN BEI ISOTHERMER AUSHÄRTUNG NACH [10]	12
ABBILDUNG 8 AUFBAU DES AUSHÄRTETOOLS MIT 2 DIELEKTRISCHEN SENSOREN	14
ABBILDUNG 9 AUFBAU DES AUSHÄRTETOOLS - MIT HARZ GEFÜLLT.....	14
ABBILDUNG 10: SENSORFLÄCHE DES SYNTHESITES SENSORS [11]	15
ABBILDUNG 11 VERSUCHSMATRIX ZUR MISCHUNGSANALYSE.....	22
ABBILDUNG 12 AUFNAHME DER MESSWERTE MIT DEM SYNTHESITES SENSOR IM PROGRAMM OPTIVIEW.....	25
ABBILDUNG 13 MESSUNGEN DES ELEKTR. WIDERSTANDES UND DER PHASE ÜBER DIE FREQUENZEN IN DER DIAMON SOFTWARE.....	26
ABBILDUNG 14 DARSTELLUNG VON Z' [OHM] UND Z'' [OHM] ÜBER DIE FREQUENZEN IN DER DIAMON SOFTWARE...	27
ABBILDUNG 15 MESSUNG DER AUSHÄRTUNG EINES RTM6 1K SYSTEMS BEI ISOTHERMER AUSHÄRTUNG	29
ABBILDUNG 16 VERGLEICH ZWEIER RTM 6 1K MESSUNGEN MIT GLEICHEN PARAMETERN	30
ABBILDUNG 17 VERGLEICH EINER RTM6 1K & 2K MESSUNG BEI GLEICHEM TEMPERATURVERLAUF	31
ABBILDUNG 18 AUSHÄRTUNG VON RTM 6 BEI UNTERSCHIEDLICHEN TEMPERATUREN	32
ABBILDUNG 19 ISOTHERME AUSHÄRTUNG VON AIRSTONE BEI 80°C	33
ABBILDUNG 20 AUSHÄRTUNG VON AIRSTONE IN ABHÄNGIGKEIT VON DER TEMPERATUR	34
ABBILDUNG 21 DARSTELLUNG EINES TYPISCHEN NYQUIST PLOTS BEI DER MISCHUNGSANALYSE	35
ABBILDUNG 22 DARSTELLUNG DER NYQUIST PLOTS VON RTM6 2K MIT UNTERSCHIEDLICHEN MISCHUNGSVERHÄLTNISSEN	37
ABBILDUNG 23 ABHÄNGIGKEIT DES NYQUIST PLOTS VON DER TEMPERATUR	38
ABBILDUNG 24 DARSTELLUNG DES NYQUIST PLOTS VON DEN KOMPONENTEN DES AIRSTONE HARZSYSTEMS BEI 60°C	39
ABBILDUNG 25 NYQUIST PLOT DER VERSCHIEDENEN MISCHUNGSVERHÄLTNISSE DES AIRSTONE HARZSYSTEMS BEI RAUMTEMPERATUR (22°C)	41
ABBILDUNG 26 EINFLUSS DER TEMPERATUR AUF DEN NYQUIST PLOT DES AIRSTONE HARZSYSTEMS	42

Liste der Tabellen

TABELLE 1 DIELEKTRISCHE EIGENSCHAFTEN IN DEN PHASEN DER AUSHÄRTUNG.....	12
TABELLE 2 VERSUCHSMATRIX ZUR AUSHÄRTEGRADBESTIMMUNG	20
TABELLE 3 MISCHUNGSVERHÄLTNISSE VON RTM6 2K HARZSYSTEM	36
TABELLE 4 MISCHUNGSVERHÄLTNIS IN GEWICHT DES AIRSTONE 2 KOMPONENTEN HARZSYSTEMS.....	40

Abkürzungsverzeichnis

1K	1 Komponenten Harzsystem
2K	2 Komponenten Harzsystem
elektr.	elektrisch
EP	Epoxidharze
FVW	Faserverbundwerkstoffe
GFK	Glasfaserverstärkte Kunststoffe
RTM	Resin Transfer Moulding
T _G	Glasübergangstemperatur
TTT	Temperatur-Time-Transition
Z	Elektrischer Widerstand

1 Einleitung

Faserverbundwerkstoffe (FVW) sind im Vergleich zu Metallen ein junger Werkstoff. Nichtsdestotrotz werden sie ungefähr seit den 60er Jahren des 20. Jahrhunderts als vielseitiger Leichtbauwerkstoff eingesetzt. Die neuesten Verkehrsflugzeuge von Airbus und Boeing haben so bereits einen FVW-Anteil von über 50 % erreicht [1].

Neben der Luftfahrt finden FVW inzwischen auch im Automobilbereich immer mehr Verwendung. Allerdings werden sie aufgrund der hohen Werkstoffkosten eher im Luxussegment und dann gezielt für einzelne Bauteile verwendet. Ein weiterer stark wachsender Anwendungsbereich ist die Windkraftindustrie. Dort werden seit Langem Glasfaserverbunde eingesetzt. Wegen der immer größeren Leistungen und damit benötigten Rotorblattlängen wird inzwischen aber auch verstärkt auf Carbonfasern gesetzt. Insgesamt gesehen wächst der Markt für FVW stark und sie spielen eine immer wichtigere Rolle für verschiedenste Anwendungsbereiche [2].

Faserverbunde sind im Gegensatz zu Metallen kein homogener, sondern ein anisotroper, d.h. richtungsabhängiger Werkstoff. Dies bedingt ihr Aufbau als Verbund aus Harz und darin eingebetteten Fasern. Dadurch sind sie auch immer eine Kombination der Eigenschaften beider Ausgangswerkstoffe. Im Verbund dienen die Fasern der Lastaufnahme, während das Harz die Fasern stützt, fixiert und vor Umgebungseinflüssen schützt. Es überträgt Quer- und Schubkräfte, leitet diese in den Verbund ein und übernimmt auch einen Teil der mechanischen Lasten [3] [4]. Durch die Richtungsabhängigkeit der Fasern lässt sich der Werkstoff speziell an einen Belastungszustand anpassen und nicht nur das Bauteil, sondern auch der Werkstoff „designen“.

Die korrekte Herstellung und Aushärtung des Harzes ist ein komplexer Vorgang, der von vielen verschiedenen Faktoren abhängt. Beispielhaft sind die Art der Ausgangskomponenten, deren Mischungsverhältnis, Voraushärtung, Viskosität, das Temperaturprofil bei der Aushärtung und die Entformung. Zur Überwachung des Herstellungsprozesses und der Aushärtung gibt es eine ganze Reihe von Methoden,

Techniken und Sensoren. Eines der bereits etablierten Verfahren zur Prozessüberwachung ist die Verwendung von Ultraschallsensoren.

Neu und innovativ ist jedoch der Einsatz von dielektrischen Sensoren. Zumal diese das Potential zur Untersuchung gleich zweier Faktoren, dem Aushärtungszustand und Mischungsverhältnis, bieten. Dabei ist insbesondere der Ansatz zur Untersuchung des Mischungsverhältnisses innovativ und vielversprechend, da es dafür bisher kein etabliertes Verfahren gibt.

Gleichzeitig ist dieses ein wichtiger Faktor, da das Harzsystem durch ein falsches Mischungsverhältnis seine Eigenschaften ändern oder unvollständig aushärten kann. Eine unvollständige Aushärtung kann die Festigkeit des Harzes verringern und so insbesondere bei sicherheitsrelevanten Bauteilen fatale Auswirkungen haben. Entsprechend soll diese Arbeit dazu dienen, das Verständnis für die Eigenschaften und das Potential dielektrischer Sensoren bei der Harzuntersuchung zu vertiefen.

2 Stand der Technik

In diesem Kapitel werden die Grundlagen zu Harzsystemen und dielektrischer Sensorik erklärt. Bei den Harzsystemen werden insbesondere Epoxidharze, deren chemische Grundlagen und die bei ihrer Aushärtung erfolgende Reaktion beschrieben. In Bezug auf die dielektrischen Sensoren werden deren Funktionsweise und die zu Grunde liegenden physikalischen Prinzipien beschrieben. Des Weiteren werden die dielektrischen Eigenschaften bzw. deren Änderung bei der Aushärtung von Harzen beschrieben. Die dielektrischen Eigenschaften der Harze können mit den Sensoren detektiert werden können.

2.1 Epoxidharze

Im Bereich der Kunststoffe gibt es drei verschiedene, polymere Matrixsysteme, Duroplaste, Thermoplaste und Elastomere. Epoxidharze gehören zur Gruppe der Duroplaste. Neben den Epoxidharzen werden im Bereich der Faserverbundwerkstoffe Vinylester-, ungesättigte Polyester- und Phenolharze verwendet. Bei hohen Temperaturen werden auch Polyimide oder Bismaleinimide verwendet. [1]

In dieser Bachelorarbeit wird die Aushärtung von 1- und 2-Komponenten Epoxidharzen (1K und 2K-Harzsysteme) untersucht. Harze sind neben den Verstärkungsfasern, wie Kohle- oder Glasfasern, ein wesentlicher Bestandteil von Composites. Das Harz fungiert als Bindeglied zwischen den Fasern und ergibt in der Kombination einen Werkstoff mit vorteilhaften mechanischen Eigenschaften. Die Harz-Matrix leitet Kräfte von Faser zu Faser und stützt diese bei Druck- und Schubbeanspruchungen, daher beeinflusst die Matrix die mechanischen und chemischen Eigenschaften entscheidend. [1] [2]

Epoxidharze (EP) besitzen gute mechanische Eigenschaften, wie hohe statische und dynamische Festigkeit, sowie ein thermisches Verhalten, welches zulässt, den Härungsverlauf zu bestimmen und anzupassen. In Faserverbundwerkstoffen wird

Epoxidharz häufig verwendet, da es eine gute Haftung zu den verstärkenden Fasern aufweist und nach der Aushärtung über den Gelpunkt (ab hier tritt keine Formänderung mehr ein) eine geringe Schwindung besitzt. Weiterhin weist es eine geringe Brennbarkeit und eine gute Isolationswirkung gegen elektrischen Strom auf. Zudem gibt es Epoxidharze mit einer hohen Temperaturbeanspruchbarkeit über 180° C. [3] [4]

Epoxidharze sind nach der Art des Harzes klassifizierbar. Es gibt drei verschiedene Typen von Harzsystemen, die sich jeweils in ihrer Aushärtungstemperatur unterscheiden. Das sind Kalthärter, die bei Raumtemperatur vernetzen, Warmhärter mit einer Aushärtungstemperatur zwischen 50° und 60° C, sowie Heißhärter, die ab 80° C aushärten und unlöslich werden. In der CFK-Anwendung werden Fasern und Epoxidharze im gewünschten Verhältnis kombiniert. Dieses Verhältnis wird als Faservolumengehalt bezeichnet und bildet in der Faserverbundtechnik einen wichtigen Kennwert. Im Bereich der Hochleistungsfaserverbundwerkstoffe liegt dieser Wert üblicherweise im Bereich von 50 – 60 %. [2] [3] [1] [4]

Einige Harzsysteme müssen für eine vollständige Aushärtung zusätzlich getempert werden. Tempern ist ein Prozess, bei dem mittels einer erhöhten Temperatur die vollständige Vernetzung des Harzes sichergestellt wird. [1]

In dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche Harze verwendet. Zum einen wurde RTM6 Harz verwendet, das als 1- und 2-Komponenten-System vorlag, zum anderen wurde Airstone 880, ein 2-Komponenten-System, untersucht.

RTM6 ist ein wichtiges Luft- und Raumfahrtzertifiziertes Harzsystem, welches seit 20 Jahren für Resin Transfer Moulding (RTM)¹ und Harzinjektionsverfahren verwendet wird und sich besonders durch seine hohe Glasübergangstemperatur (TG) auszeichnet, und gehört zu den Heißhärtern. [5]

Airstone 880 hingegen ist ein gebräuchliches Harz für die Windenergie und die Herstellung von GFK-Bauteilen mit komplexer Geometrie oder großen Abmaßen.

¹ Resin Transfer Moulding ist ein Harzinjektionsverfahren zur Herstellung von Faserverbundbauteilen in einer geschlossenen Werkzeugform.

Das Harzsystem lässt sich gut wegen seiner geringen Viskosität verarbeiten und eignet sich daher hervorragend für Vakuuminfusion. Airstone 880 zählt zur Gruppe der Kalthärter. [6]

2.1.1 Chemische Grundlagen

Epoxidharze sind kettenförmige Verbindungen, welche meistens durch Kondensation aus Bisphenol A und Epichlorhydrin hergestellt werden. Sie sind aufgrund der Ringspannung in der Epoxygruppe hoch reaktiv. Die nachfolgende Vernetzung des Harzes erfolgt mit Hilfe von Härtern, wie Säureanhydriden, Phenolen oder polyfunktionellen Aminen (siehe Abbildung 1). [1] [4]

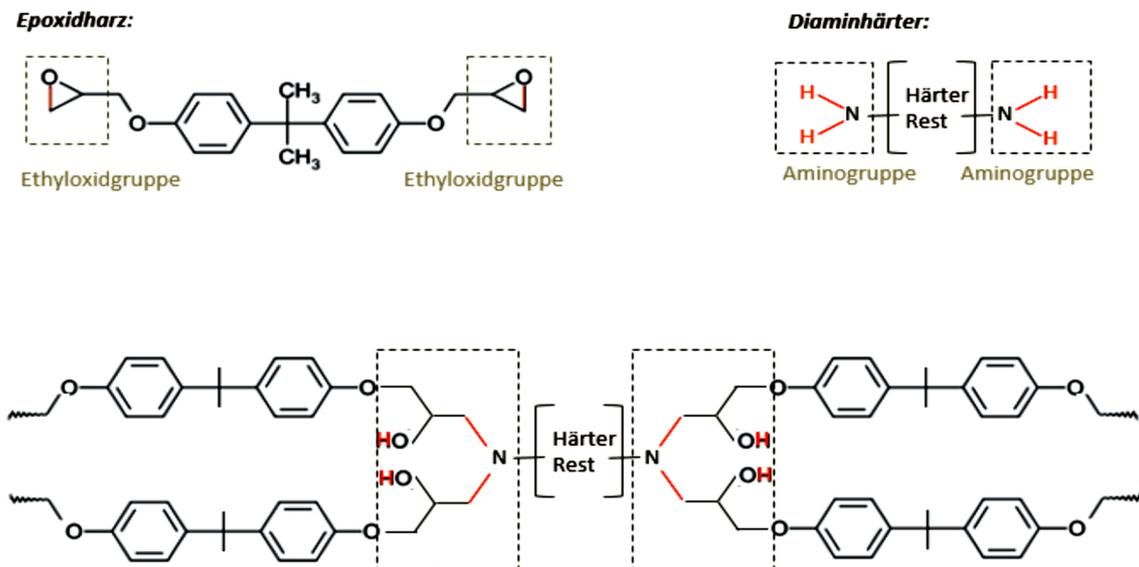


Abbildung 1 Chemische Reaktion während der Aushärtung eines Epoxidharzes [7]

2.1.2 Härtungsreaktion

Damit Epoxidharze aushärten können, wird ein Härter beigemischt. Bei 1K Systemen ist die Vermengung von Harz und Härter bereits vom Hersteller erfolgt und die Aushärtungsreaktion beginnt ab einer harzspezifischen Temperatur. Zur Erreichung der jeweiligen Eigenschaften und für eine schnelle, effiziente Aushärtung gibt es vom Hersteller vorgegebene Temperaturzyklen. [1]

2K-Harzsysteme müssen in einem streng stöchiometrischen Mischungsverhältnis gemischt werden. Hierbei löst der zugegebene Härter durch freie Radikale eine Reaktion aus und ermöglicht die Vernetzung der Moleküle. [1]

Die dabei vonstattengehende Reaktion (siehe Abbildung 1) ist eine Polyaddition. Eine Polyaddition kennzeichnet sich dadurch, dass kein Nebenprodukt entsteht. Hierbei ist es wichtig, dass das Verhältnis sehr genau eingehalten wird, da die Reaktion andernfalls nicht vollständig stattfinden kann und dadurch die Gefahr besteht, dass unvernetzte Molekülgruppen verbleiben. [2] [1]

Die Polyaddition verläuft exotherm und, da Harze eine niedrige Wärmeleitfähigkeit besitzen, kann es bei größeren Harzmengen zu einem Hitzestau und damit verbunden, einem Brand führen. [2] [1]

In Abbildung 2 ist der prinzipielle Härtingsverlauf von Harzen schematisch in einem Temperature-Time-Transition-Diagramm (TTT-Diagramm) dargestellt. Die verschiedenen Zustände des Harzes sind durch die unterschiedlichen Schraffuren und Linien abgegrenzt. Wenn man entlang einer horizontalen Linie von links nach rechts geht, entspricht dies einer isothermen Aushärtung bei der jeweiligen Härtungstemperatur. [1] [5]

Unterhalb der Temperatur T_{g0} ist die Reaktionsfähigkeit des Harzes stark eingeschränkt und es verbleibt im Ausgangszustand, einem glasartigen Sol. Sol bedeutet, dass das Harz noch nicht vernetzt und löslich ist. Wenn die Temperatur über T_{g0} steigt, wird das Harz flüssig. [1]

Bei der Aushärtung mit höheren Temperaturen über T_{gel} erreicht das Harz zuerst die Gellinie, um bei der Glasübergangslinie (gelber Bereich) in den Glaszustand überzugehen. Der Punkt T_{gel} kennzeichnet den Schnittpunkt zwischen der Gellinie

und Glasübergangslinie und entsprechend den unteren Punkt des für die Aushärtung relevanten Temperaturbereichs. [1]

Den oberen Punkt kennzeichnet $T_{g\infty}$. Denn oberhalb dieser Temperatur ist das Harz nicht mehr glasartig sondern gummielastisch. Innerhalb dieser beiden Punkte erreicht das Harz in Abhängigkeit von der Temperatur verschiedene Aushärtegrade. Ziel der Aushärtung bei Faserverbundwerkstoffen ist es den maximalen Aushärtegrad zu erreichen, da das Harz dann vollständig als glasartiges Gel vorliegt [2].

Für einen detaillierten Überblick über die Aushärtungskurve, den Viskositätsverlauf über der Temperatur und Zeit siehe Abbildung 7.

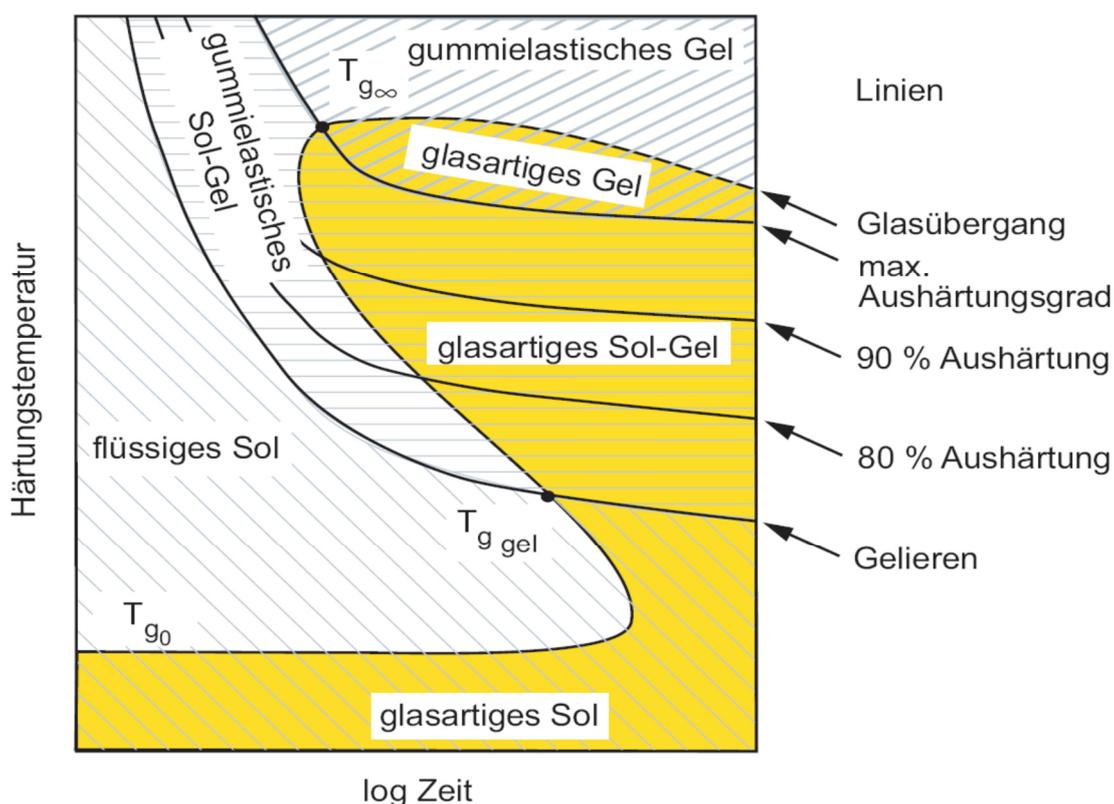


Abbildung 2 Härtingung von Reaktionsharzen (TTT-Diagramm) [2]

2.2 Sensorik zur Untersuchung der Aushärtung

In diesem Kapitel geht es um Methoden zur Untersuchung des Aushärtungsprozesses. Da diese Methoden bzw. Sensoren die verschiedenen Zustände des Harzsystems während der Aushärtung live erfassen, spricht man von einer Online-Prozessüberwachung. Für dieses Online-Prozessmonitoring des Aushärtungsprozesses eignen sich dielektrische Sensoren gut, die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt und für die Untersuchungen verwendet werden.

2.2.1 Dielektrische Sensorik

Dielektrische Sensoren werden vielfach zur Messung der Aushärtung von Duromeren, Lacken, Klebstoffen und Verbundwerkstoffen verwendet. Über die dielektrischen Sensoren misst man die Änderung der dielektrischen Eigenschaften während eines (Aushärte-)Prozesses. Für die Messungen reicht schon eine kleine Menge Harz, welche die Sensorflächen benetzt. [6] [7] [8]

Die Sensoren finden vielfach Verwendung in Autoklav-Prozessen oder Resin-Transfer-Moulding (RTM)-Prozessen. Die Sensoren arbeiten zerstörungsfrei und erlauben das Online Monitoring von verschiedensten Einflussparametern während eines Prozesses, solange eine Berührung zwischen Sensor und Dielektrikum gegeben ist. [8]

Für die Verwendung von dielektrischen Sensoren gibt es eine Reihe von Voraussetzungen. So benötigt der dielektrische Sensor direkten Kontakt zum zu untersuchenden Medium, da es sich um eine berührende Messung handelt. [7]

Dielektrische Sensoren gibt es als Einwegsensoren oder als wiederverwendbare Sensoren, welche fest in die Form oder ein Werkzeug eingebaut werden können. [9] Die unterschiedlichen Ausführungen führen dazu, dass die Sensoren für unterschiedliche Anwendungen verwendet werden können.



Abbildung 4: Tool-Mounted Sensor (Synthesites) [11]

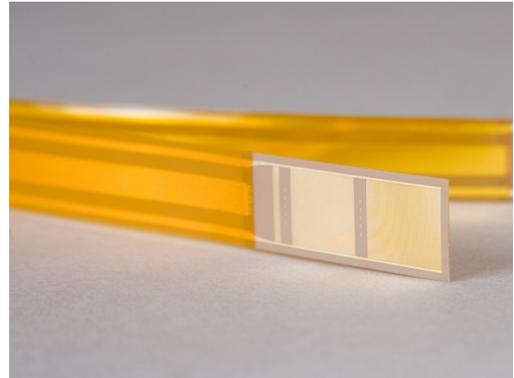


Abbildung 3: Dielektr. Sensor zur Einmalverwendung [15]

Wiederverwendbare Sensoren haben den Vorteil, dass diese nicht bei jedem Prozess neu kalibriert werden müssen und so keine Zeit bei der Versuchsvorbereitung in Anspruch nehmen. Einwegsensoren sind hingegen flexibler, da diese an verschiedenen Stellen eines Bauteils positioniert werden können und es Sensoren mit unterschiedlich großen Kämmen gibt, um auch inhomogene Materialien mit größeren Partikeln messen zu können.

Im Rahmen der Untersuchungen dieser Arbeit werden beide Sensoren parallel betrieben und betrachtet, um eine Vergleichbarkeit herzustellen.

2.2.1.1 Physikalisches Prinzip

Dielektrische Sensoren basieren auf dem Funktionsprinzip eines Kondensators und messen die elektrischen Eigenschaften Permittivität (dielektrische Leitfähigkeit ϵ) und Widerstand (Z). Es gibt zwei parallele Elektroden zwischen denen das zu untersuchende Dielektrikum eingebracht wird (Abbildung 6), wobei bei den verwendeten Sensoren keine Plattenelektroden verwendet wurden, sondern „Kämme“, welche bereits im Sensor eingebaut sind. (siehe Abbildung 5) [10]
Im Rahmen dieser Arbeit handelt es sich bei den Dielektrika um Epoxidharze.

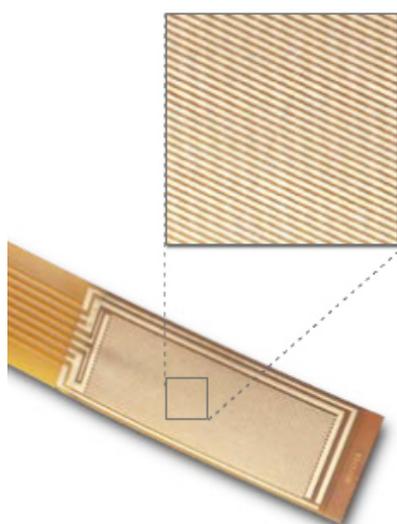


Abbildung 5: Kämmeaufbau des dielektrischen Plattensensors [9]

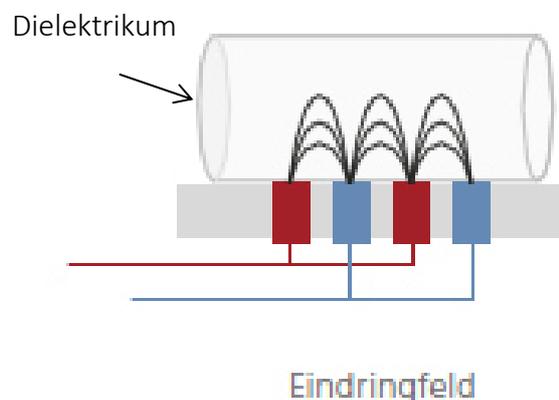


Abbildung 6: Prinzipskizze des dielektrischen Sensors [9]

Beim dielektrischen Sensor wird im Gegensatz zum Kondensator keine elektrische Energie in einem statischen Feld gespeichert. Vielmehr wird eine sinusförmige Spannung angelegt, die eine Verschiebung der Ladungsträger zu den jeweiligen Polen bewirkt. Dies resultiert in einem sinusförmigen Stromfluss mit einer Phasen- und Amplitudenverschiebung des Antwortsignals. [9]

Hierbei erlauben die Sensoren oftmals einen großen Messbereich von 1mHz bis 100kHz und einer Temperaturbeanspruchung von 20°C bis 180°C. [8]

Durch die Sensoren lässt sich die Amplituden- und Phasenverschiebung messen, welche infolge der Veränderung der Beweglichkeit der Ionen und Dipole auftreten. Die Änderung der Eigenschaften entsteht durch die Vernetzung des Harzes, welche das Material mit steigender Aushärtung immer viskoser werden lässt. [10]

Die Amplitude ist abhängig von der dielektrischen Permittivität ϵ' und das Signal verringert sich im Laufe der Aushärtung, während die Phasenverschiebung sich erhöht. Hierfür sind die Veränderung der Viskosität und die damit einhergehende sinkende Anzahl an beweglichen dipolaren Gruppen im Harz verantwortlich. [7] [8]

2.2.1.2 Dielektrische Eigenschaften von Harzen bei der Aushärtung

Unausgehärtete Harze (siehe Tabelle 1: Phase I) bestehen aus unvernetzten Monomeren. Dadurch ist die Viskosität äußerst gering, die Ionenbeweglichkeit hoch und die Glasübergangstemperatur (T_G) niedrig. Sobald ein Härter oder Wärme zugeführt wird, beginnen die Monomere sich zu vernetzen (siehe Tabelle 1: Phase II). Die Viskosität des Harzes steigt an und T_G steigt, bis er am Ende der Aushärtung das Maximum erreicht hat. Der elektrische Widerstand steigt mit der fortschreitenden Vernetzung, während die Ionenbeweglichkeit sinkt. Wenn die Aushärtung sich dem Gelpunkt nähert, steigt die Viskosität durch die Quervernetzung der Monomere rasch bis ins Unendliche an, während die Ionenbeweglichkeit weiter sinkt (siehe Tabelle 1: Phase III). [5] [8]

Beim Erreichen des Gelpunktes ist zum ersten Mal ein durchgängiges Netzwerk entstanden, dadurch verändert sich das Harz von einem flüssigen zu einem festen Zustand. Die dielektrischen Eigenschaften verändern sich dadurch nicht wesentlich, während sich die mechanischen Eigenschaften schlagartig ändern. [5] [8]

Sobald die Aushärtung und der elektrische Widerstand ein Plateau erreicht haben, finden keine Reaktionen mehr statt und der T_G erreicht sein Maximum bei der Umgebungstemperatur. Dann spricht man von einem ausgehärteten Harz und die (mechanischen) Eigenschaften werden über den E-Modul gemessen. [5] [8]

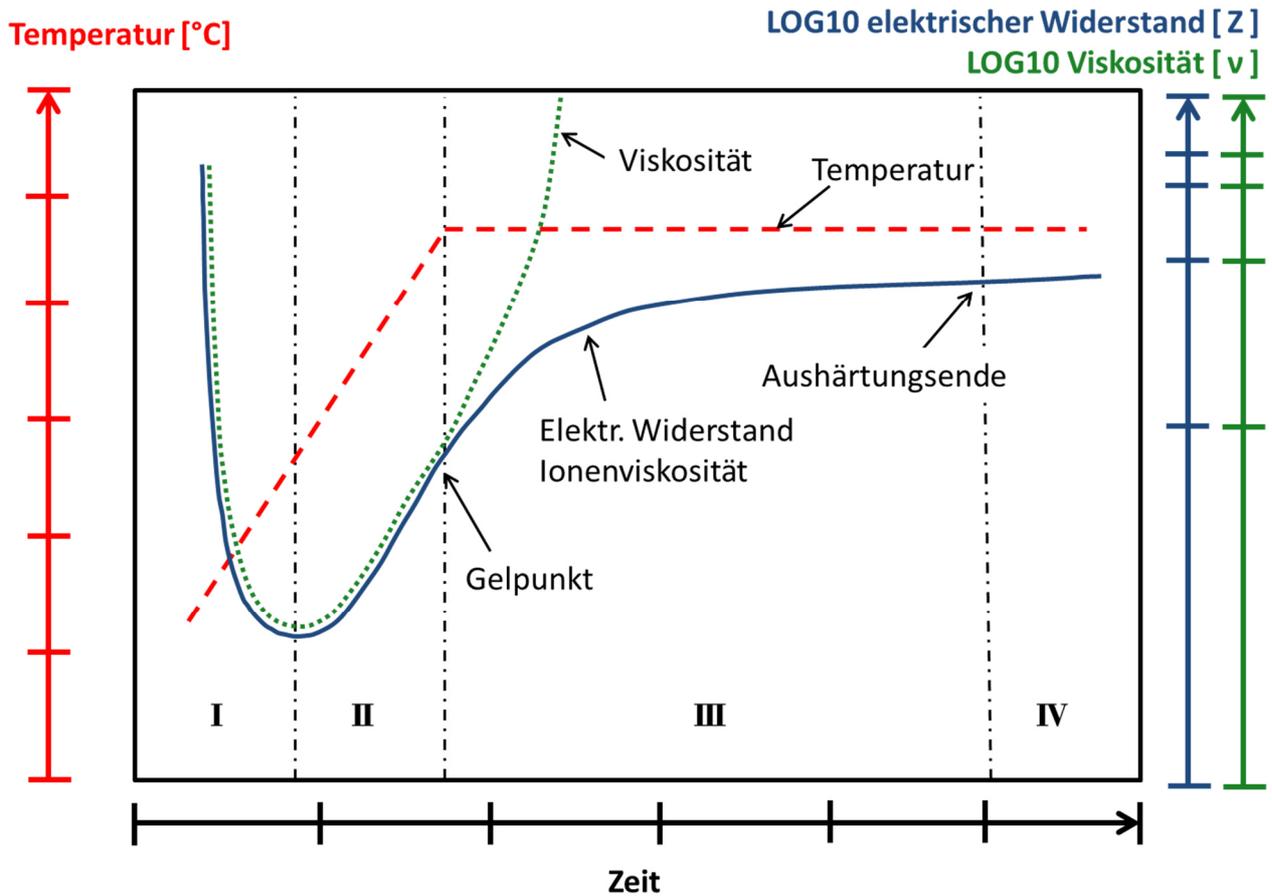


Abbildung 7 Aushärtekurve von Epoxidharzen bei isothermer Aushärtung nach [10]

	Phase I	Phase II	Phase III	Phase IV
Aushärtung	0%	startet & steigt schnell	steigt	Vollständig ausgehärtet
Reaktionsrate	Keine Reaktion	Monomere bilden Ketten	Molekülketten verzweigen	Wenig bis keine
Viskosität	minimal	steigt	Steigt rapide bis ins Unendliche	Eigenschaften über E-Modul messbar
Glasübergangstemperatur	T _G niedrig	T _G steigt	T _G steigt	T _G erreicht Maximum
Ionenmobilität	Größte Ionenmobilität	sinkt	sinkt	keine
Elektr. Widerstand	minimal	steigt	steigt	Widerstand erreicht Maximum

Tabelle 1 Dielektrische Eigenschaften in den Phasen der Aushärtung

3 Versuchsstand

Für die Auswertung der Aushärtung und der Mischungsanalyse von flüssigen Harzen wurde im Rahmen der Bachelorarbeit eigens ein Tool (s. Abb ??) gebaut. Dieses erlaubt den gleichzeitigen Einsatz zweier dielektrischer Sensoren unterschiedlicher Funktionsweise (Synthesites und DiaMon) sowie eines Temperatursensors während einer Messung

Im Folgenden werden die Anforderungen, der Aufbau und die Verwendungsmöglichkeiten des Tools beschrieben. Zudem werden die verwendeten Ein- und Zweikomponenten Harzsysteme erläutert und die Durchführung der Versuche beschrieben.

3.1 Anforderungen

Um die Reproduzierbarkeit von Messungen zu ermöglichen, müssen die Grundparameter für jeden Versuch gleich und wiederholbar einstellbar sein. Da die Aushärtung der verwendeten Harzsysteme sowohl bei Raumtemperatur, als auch bei Temperaturen bis 180°C durchgeführt wird, ist die Temperaturbeständigkeit aller verwendeten Materialien eine der Hauptanforderungen. Zugleich müssen die Bauteile chemisch beständig, dicht und für die Reinigung bzw. Entformung der Harzplatten demontierbar sein.

Da für die Mischungsanalyse nur der Varicon Sensor in die Auswertung einfließt, soll das Tool dementsprechend so montierbar sein, dass die Dichtigkeit auch bei Verwendung nur eines Sensors gewährleistet ist.

3.2 Aufbau

Das Tool (siehe Abbildung) besteht aus einer 11mm dicken, polierten Aluminiumplatte, in welche Bohrungen für den Tool-Mounted Synthesites Sensor, den Temperatursensor und für Befestigungsschrauben eingebracht sind. Die Bohrungen müssen präzise passen, um zu verhindern, dass Harz seitlich vom Sensor durch die Bohrung fließen kann.

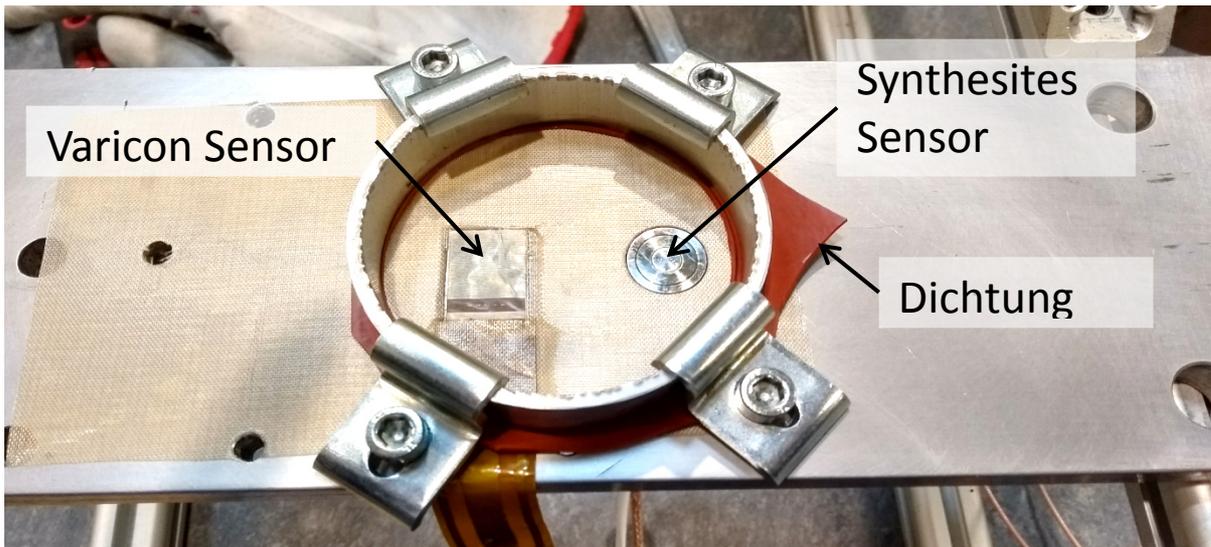


Abbildung 8 Aufbau des Aushärtetools mit 2 dielektrischen Sensoren

Eine schmale Bohrung für den Temperatursensor wird seitlich bis in die Mitte der Platte gebohrt, damit der Temperatursensor möglichst nah an den messenden Sensoren liegt, aber dennoch nicht mit dem Harz in Berührung kommt (Abbildung 9).

Der flache DiaMon Sensor wird neben dem Synthesites Sensor auf die Platte geklebt und mit einer Trennklebefolie gegen ablösen gesichert. Die Trennklebefolie beinhaltet Aussparungen für die Sensorflächen um eine Messung zu ermöglichen.

Auf die Platte wird ein Aluminiumring geschraubt. Je nachdem welche Sensoren man verwenden möchte, kann man den Ring auf Position 1 oder Position 2 festschrauben. Für die Dichtigkeit wird ein flacher Silikonring zwischen Platte und Ring eingeklemmt. Da Silikon sowohl hitzebeständig, als auch chemisch beständig ist sichert dieser die Dichtigkeit während der Versuchsdurchführung.

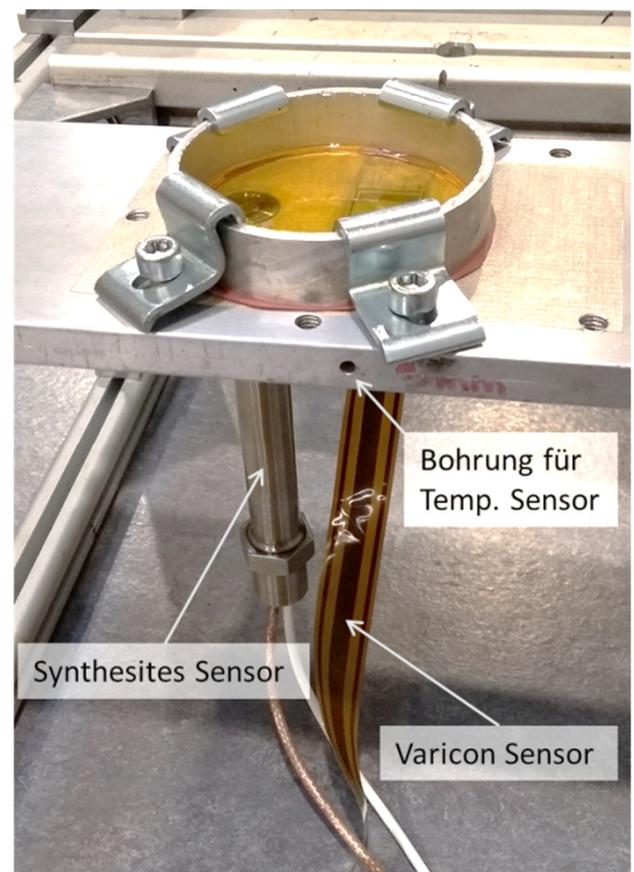


Abbildung 9 Aufbau des Aushärtetools - mit Harz gefüllt

3.3 Sensoren

Für die Aushärtungsgradbestimmung können zwei dielektrische Sensoren verwendet werden, die eine unterschiedliche Funktionsweise aufweisen. Dies erlaubt eine Vergleichbarkeit und Verifizierung von Messungen und Versuchen. Der Varicon Sensor von der Firma INASCO ist ein flacher Einweg-Sensor, während der Sensor von der Firma Synthesites ein Sensor für den dauerhaften Gebrauch ist.

3.3.1 Varicon-Sensor

Der Varicon Sensor (Abbildung 3) ist ein 100 µm dünner, flexibler Sensor. Der Sensor misst berührend und wird direkt in die Form, oder zwischen Laminatschichten eingebracht. Er ist daher entsprechend für Materialien wie Epoxidharz, Silikon und Composites einsetzbar.

Die Kupferelektroden sind goldbeschichtet und können bis zu einer Maximaltemperatur von 200°C in oxidierenden Atmosphären oder bis 400°C in inerten Atmosphären verwendet werden.

3.3.2 Synthesites Sensor

Der DEA Sensor der Firma Synthesites (s. Abbildung 8) wird im Gegensatz zum Varicon Sensor in die Form integriert. D.h. der Sensor wird über eine Bohrung in die Form eingebracht und erfasst die Messwerte dort ebenfalls in berührender Messung. Hierbei muss die Sensorfläche vollständig mit Harz benetzt sein (Abbildung 10).

Ein weiterer Unterschied zum Varicon Sensor ist die Möglichkeit den Sensor wieder zu verwenden und mehrmalig zu benutzen.

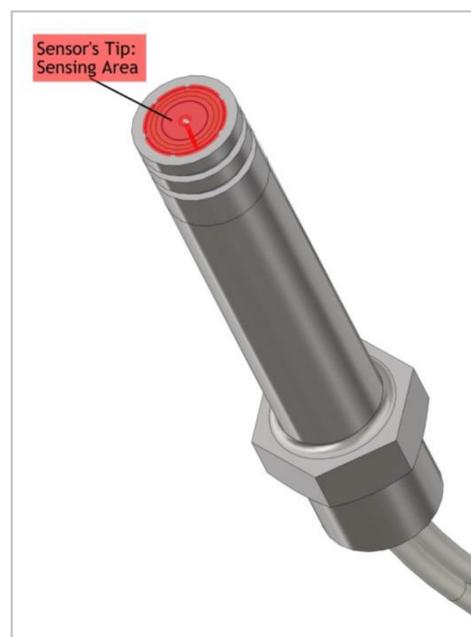


Abbildung 10: Sensorfläche des Synthesites Sensors [11]

3.4 Harzsysteme

Bei den Untersuchungen zur Aushärtung werden drei unterschiedliche Harzsysteme verwendet. Es werden das HexFlow® RTM6 Einkomponenten-System, als auch deren Zweikomponenten-System ausgehärtet. Zum anderen wird das Zweikomponenten-Harzsystem Airstone™ 88- untersucht.

Um das Mischungsverhältnis zu analysieren, müssen mindestens zwei Komponenten vorliegen. Dementsprechend werden für diese Messungen nur das RTM6-2 und das Airstone™ 880E und 886H verwendet.

Nachfolgend werden die Harzsysteme, deren Eigenschaften und die Methodik bei der Anmischung beschrieben.

3.4.1 HexFlow® RTM 6

Das RTM6-Einkomponenten-System von Hexcel findet bereits seit 20 Jahren Anwendung in der Luft- und Raumfahrt und wird für RTM-Prozesse verwendet. Es wird in tiefgefrorenem Zustand geliefert und lässt sich so bis zu 9 Monate lang lagern. Bei Raumtemperatur beträgt die Lagerdauer nur 15 Tage. [5] Das Harz enthält bereits die notwendigen Bestandteile Harz und Härter, ist entgast² und lässt sich gut für Injektionsverfahren verwenden. [5]

Im gefrorenen Zustand ist das Harz fest. Daher wird das Harz vor der Verwendung auf 80°C erwärmt, bis es flüssig ist. Bei 80°C wird die Aushärtung allerdings bereits eingeleitet. Um eine vorzeitige Aushärtung zu verhindern, sollte das Harz daher bei einer Temperatur von -18°C gelagert werden. [5]

Für die Messungen werden nur geringe Mengen Harz benötigt. Daher wird die erforderliche Harzmenge mit einer handelsüblichen Kunststoff-Einwegspritze dosiert (8ml) und bei 80°C in den Versuchsaufbau eingespritzt.

Für die Versuchsreihen wurde jeweils gleich eine größere Anzahl an Spritzen abgefüllt, beschriftet und eingefroren, um Unterschiede durch unterschiedliche Grade an Voraushärtung zu vermeiden. Zum Schutz des Harzes vor Feuchtigkeit, werden die Spritzen zugeklebt oder mit Gummistopfen verschlossen.

² Vor Verwendung von Harzen in RTM-Prozessen wird unerwünschte Luft mit Hilfe von Vakuum aus dem Harz „entgast“ um Lufteinschlüsse im Bauteil zu verhindern.

3.4.2 HexFlow® RTM 6-2

RTM6-2 ist ein Zweikomponenten-Harzsystem der Firma Hexcel. Dementsprechend werden bei diesem System die Harzkomponente (Part A) und die Härterkomponente (Part B) separat geliefert. Das hat den Vorteil, dass die Komponenten ungekühlt gelagert werden können, ohne dass Aushärtungsreaktionen stattfinden. Auch RTM6-2 ist für die Verwendung im Luft- und Raumfahrtbereich zugelassen. Es besitzt laut Hersteller im ungemischten, gefrorenen (-20°C) Zustand eine Haltbarkeit von 12 Monaten und bei Raumtemperatur (ca.23°C) von 1 Monat. Im gemischten Zustand lässt sich das Harz gefroren für 9 Monate und bei Raumtemperatur für 15 Tage lagern. [5]

Das Zweikomponenten-Harzsystem besitzt im gemischten Zustand dieselben Eigenschaften wie das Einkomponenten-System. Hierzu muss das Mischungsverhältnis (Gewicht) von Part A: 100 zu Part B: 68,1 streng eingehalten werden. Zum Mischen der Komponenten werden diese für mehrere Stunden bei ca. 80°C im Ofen aufgewärmt. Im aufgewärmten Zustand wird Part B in Part A eingerührt und die Komponenten werden ca. 30 Minuten lang gemischt. Falls beim Mischen viele Luftblasen eingeschlossen werden, ist noch eine Entgasung unter Vakuum notwendig. [5]

Für die Versuchsreihe der Aushärtungsmessungen wird das gemischte Harz in Spritzen dosiert, verschlossen und bei -20°C eingefroren. Damit ist gewährleistet, dass jeder Versuch mit demselben Mischungsverhältnis durchgeführt wird.

Zur Untersuchung des Mischungsverhältnisses werden zudem die Komponenten mit variierenden Mischungsverhältnissen angerührt. Um eine Abweichung vom Mischungsverhältnis zu detektieren wird eine Härtermenge von $\pm 5\%$ (siehe Tabelle 3) verwendet.

Zur Unterbindung einer Voraushärtung des Harzes vor dem Versuch, werden die dosierten Mengen bei -20°C eingefroren.

3.4.3 Airstone™ 88-

Airstone 880 ist ein Zweikomponenten-Harzsystem der Firma OLIN. Es wird insbesondere für den Bau von Windkraftflügeln, Turbinenkegeln und -verkleidungen verwendet. Das Harzsystem zeichnet sich durch eine geringe exotherme Reaktion beim Aushärten aus. Dadurch können große Bauteile ohne Brandgefahr hergestellt werden. Die geringe Viskosität des Systems erlaubt eine schnelle und gute Faserimprägnierung während der Infusion.

Das Harz zählt zu den Kalthärtern und härtet nach dem Vermengen der Harzkomponente (880E) und des Härters (886H) bereits bei Raumtemperatur aus. Daher werden die für die dielektrischen Messungen benötigten Mengen jedes Mal frisch angemischt und die Messungen möglichst zeitnah begonnen.

Weiterhin nimmt das Harz schnell Feuchtigkeit auf. Daher muss es bei jedem Transport und während der Wartezeiten abgedeckt werden.

Die Einzelkomponenten können bei Raumtemperatur gelagert werden und müssen für die Anmischung nur kurz bei 60-80°C im Ofen vorgewärmt werden. Das Mischungsverhältnis (Gewicht) beträgt 100 Teile Harz zu 31 Teilen Härter (siehe Tabelle 4). Die Komponenten zum Anrühren der Mischungen werden mit einem Magnetrührer vermengt.

Für die Untersuchung des Mischungsverhältnisses werden die zwei Komponenten mit einer Differenz von $\pm 25\%$ angerührt.

4 Versuchsplanung

Dieses Kapitel beginnt mit einer Beschreibung der mit den Messungen verfolgten Ziele. Im zweiten Teil werden für die Untersuchung der Aushärtung und des Mischungsverhältnisses die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Versuche mit ihren Parametern in Form einer Versuchsmatrix aufgelistet. Der dritte Teil beschreibt die Vorgehensweise bei der Durchführung der Versuche und der letzte Teil abschließend die mit den dielektrischen Sensoren aufgenommenen Messwerte.

4.1 Ziel der Messkampagne

Die Messkampagne hat im Wesentlichen zwei Ziele. Das erste Ziel ist die Bestimmung des Aushärtegrades von unterschiedlichen Harzsystemen mit Hilfe der dielektrischen Sensorik. Dafür werden die im Kapitel 3.4 genannten Harzsysteme mit den in Kapitel 3.3 genannten Sensoren bei unterschiedlichen Parametern untersucht. Am Ende der Messkampagne soll eine Aussage getroffen werden können, in welchem Aushärtezustand sich das Harz befindet.

Das zweite Ziel ist die Analyse des Mischungsverhältnisses von Zweikomponenten-Harzsystemen. Dafür werden die gleichen Harzsysteme wie für die Aushärtegradbestimmung verwendet. Die Analyseergebnisse sollen der Generierung eines Sicherungsmechanismus dienen. Da eine korrekte Aussage über das Mischungsverhältnis darüber entscheiden kann, ob die Injektion mit dem vorbereiteten Harz durchgeführt werden kann. Im Falle von großen Windkraft- oder Flugzeugbauteilen sind fehlerhafte Bauteile auch ein erheblicher Kostenfaktor, oder möglicherweise sogar sicherheitsrelevant.

Ein falsches Mischungsverhältnis kann entstehen, wenn die Düse einer zugeführten Komponente verstopft oder ein Behälter der zu mischenden Komponente unbemerkt leer wird. Die dielektrische Sensorik soll eine Abweichung der gewünschten Werte direkt online erfassen um die Möglichkeit zur sofortigen Reaktion zu bieten. Eine derartige Anwendung ist besonders bei schnell reagierenden Harzen (wie

beispielsweise Airstone™) oder der Produktion von großen voluminösen Bauteilen wie Windkraft-Rotorblättern sinnvoll.

Auch findet die dielektrische Sensorik Verwendung in der Erkennung von der Fließfront von Harzen. Das bedeutet, man kann online direkt erfassen, wann das Harz welche Stellen des Bauteils benetzt.

4.2 Entwurf der Versuchsmatrix

In den zwei folgenden Unterkapiteln werden die Versuche zur Untersuchung der Aushärtung und Mischungsanalyse tabellarisch aufgelistet. Bei der Auswahl der geplanten Versuche wurde darauf geachtet, dass verschiedene Parameter und deren Kombination abgebildet wurden. Jeder Versuch soll wiederholbar sein und dabei reproduzierbare Ergebnisse liefern.

4.2.1 Aushärtung

	Harzsystem		Aushärtetemperatur	Anzahl der Versuche
Versuche zur Aushärtegradbestimmung	RTM6	1K	80	1
			120	1
			140	1
			180	2
		2K	120	2
			180	2
				1
				2
	Airstone	2K	40	1
			70	2
			90	1
			80	6
1				
Part A		1		
Part B	2			

Tabelle 2 Versuchsmatrix zur Aushärtegradbestimmung

Die Aushärteversuche werden sowohl mit RTM6 als auch mit dem Airstone Harzsystem durchgeführt. Dabei werden sowohl RTM6 2K, als auch Airstone mit dem vom Hersteller angegebenen Mischungsverhältnis angemischt und bei unterschiedlichen Temperaturen untersucht. Tabelle 2 zeigt die verwendeten Harzsysteme, die verwendeten isothermen Aushärtetemperaturen, sowie die Anzahl der Versuche.

4.2.2 Mischungsanalyse

Ähnlich wie zur Untersuchung der Aushärtung werden Untersuchungen für die Eignung des dielektrischen Sensors zur Mischungsanalyse durchgeführt. Allerdings können nur die 2K Harzsysteme von RTM6 und Airstone verwendet werden, da beim RTM6 1K System das Harz bereits angemischt ist. Für die Mischungsanalyse des RTM6 2K werden neben dem Mischungsverhältnis von 0 % auch Messungen mit einer um ± 5 % abweichenden Harz-Härter Menge durchgeführt.

Vorversuche bei der Untersuchung verschiedener Airstone Mischungsverhältnisse zeigen, dass die Messungen mehreren Einflüssen unterliegen. Dazu zählen insbesondere auch die Temperatur und die Voraushärtung des Harzes. Daher werden die nachfolgenden Versuche zur Mischungsanalyse bei geringeren Temperaturen und einem größeren Ungleichgewicht von ± 25 % des Mischungsverhältnisses durchgeführt (siehe Tabelle 4).

	Harzsystem	Temperatur	Mischungsverhältnis	Anzahl der Versuche
Versuche zur Mischungsanalyse	RTM6	120	0%	2
			-5%	2
			+5%	2
		180	0%	2
			-5%	2
			+5%	2
			Part A	1
			Part B	1
	Airstone	80	0%	6
			+6,45%	2
			-12,9%	3
			Part A	1
			Part B	1
		40	0%	1
+25%			1	
-25%	1			

Vorver-
suche

Abbildung 11 Versuchsmatrix zur Mischungsanalyse

4.3 Versuchsdurchführung

Bevor das Harz in den Versuchsaufbau eingefüllt wird, werden alle Komponenten des Tools gereinigt und eingetrennt. Zur Sicherstellung einer konstanten Harzmenge wird das flüssige Harz mit einer handelsüblichen Einwegspritze dosiert und eingefüllt. Für die Einspritzung wird jeweils ein Volumen von 8 ml verwendet, um den Einfluss der Dicke des Harzes auf die Messungen konstant zu halten.

Im nächsten Schritt werden die Sensoren kalibriert (Frequenzbereich/-schritte) und der Temperaturzyklus bzw. die isotherme Aushärtungstemperatur für den Ofen programmiert. Gegebenenfalls wird der Ofen vor dem eigentlichen Versuch vorgewärmt. Eine Vorwärmung im Ofen bei einer Temperatur 80°C ist ebenfalls bei den RTM6 Harzen vor der Einspritzung in den Versuchstand notwendig. Diese dient der Verflüssigung des Harzes. Hierbei muss jedoch eine eventuell bereits einsetzende Voraushärtung berücksichtigt werden. Dementsprechend wird das Harz jeweils nur so kurz wie möglich erwärmt.

Anschließend werden die Messungen gestartet und die Kalibrierwerte protokolliert. Danach erfolgt die Einspritzung des Harzes. Dabei ist darauf zu achten, dass beide Sensoren gut benetzt sind und über den Sensorflächen keine Luftbläschen im Harz eingeschlossen werden.

4.3.1 Aushärtungsgradbestimmung

Bei den Aushärtungsversuchen werden viele mit gleichen Parametern durchgeführte Messungen miteinander verglichen, um die Wiederholbarkeit zu gewährleisten. Für die Ermittlung der dielektrischen Messwerte werden beide in Kapitel 3.3 beschriebenen Sensoren parallel verwendet.

Die Aushärtung wurde jeweils vom RTM6 1K und 2K, sowie vom Airstone 88-Harzsystem bestimmt. Auf Grund der unterschiedlichen Aushärtungscharakteristik werden die Harzsysteme mit unterschiedlichen Temperaturen ausgehärtet. So werden die RTM6 Harzsysteme mit Temperaturen zwischen 80°C und 180°C ausgehärtet. Für das Airstone Harzsystem hingegen werden die Messwerte bei Aushärtungen im Temperaturbereich von 70° bis 90° C untersucht.

4.3.2 Mischungsanalyse

Bei der Mischungsanalyse wird im Gegensatz zur Aushärtungsgradbestimmung nur der Varicon-Sensor der Firma INASCO (s. Kap.3.3.1) verwendet. Es werden beide Zweikomponenten-Harzsysteme, das RTM6 2K und das Airstone System auf ihr Mischungsverhältnis untersucht.

Als Mischungsverhältnis wird das Standard Mischungsverhältnis und bei RTM 6 ein um 5 % vom Datenblatt abweichendes bzw. bei Airstone ein um 25 % abweichendes Mischungsverhältnis genommen. Bei den Untersuchungen mit den +5 bzw. +25 % Verhältnissen wird jeweils eine erhöhte Menge an Harz im Gemisch verwendet, während bei den -5 bzw. -25 % Verhältnissen eine geringere Menge an Harz beigemischt wird.

Um zudem das Verhalten der einzelnen Komponenten zu untersuchen wurde zusätzlich jeweils eine Messung mit den Komponenten Harz (Part A) und Härter (Part B) einzeln durchgeführt. Für die Mischungsanalyse von RTM 6 wird der gleiche Temperaturbereich wie für die Aushärtegradbestimmung, also der Bereich von 80° bis 180° C genutzt. Für die Analyse des Airstone System hingegen wird eine Temperatur von 22° C, also Raumtemperatur, genutzt.

4.4 Messwerte

Wie in Kapitel 2.2.1.2 beschrieben, gibt es einen Zusammenhang zwischen den dielektrischen Eigenschaften des Harzes und seiner Aushärtung. Daher wird ein dielektrischer Sensor genutzt um die Widerstandsänderung während der Aushärtung zu bestimmen.

Die beiden verwendeten Sensoren unterscheiden sich durch das, bei der Messung verwendete, elektrische Prinzip. Der Synthesites Sensor arbeitet mit Gleichstrom, während der Varicon Sensor Wechselstrom verwendet und dadurch auch die Phasenverschiebung messen kann. Die Phasenverschiebung spielt bei der Auswertung der Mischungsanalyse eine Rolle. Daher wird für Messungen nur der Varicon Sensor verwendet.

4.4.1 Synthesites

Der Synthesites Sensor misst zu jedem Zeitpunkt den elektrischen Widerstand und die Temperatur. Die dazu gehörige Software OptiView gibt schon während der Messung eine grafische Darstellung (siehe Abbildung 12) der Messwerte aus. Der Messbereich des Sensors liegt hierbei bei 0,01 Megaohm [$M\Omega$] bis zu 50 Teraohm [$T\Omega$] und einer maximalen Temperatur von 250°C . Der Widerstand des Harzes ist überdurchschnittlich hoch, da Harze im Generellen Isolatoren sind und dementsprechend nicht leitfähig.

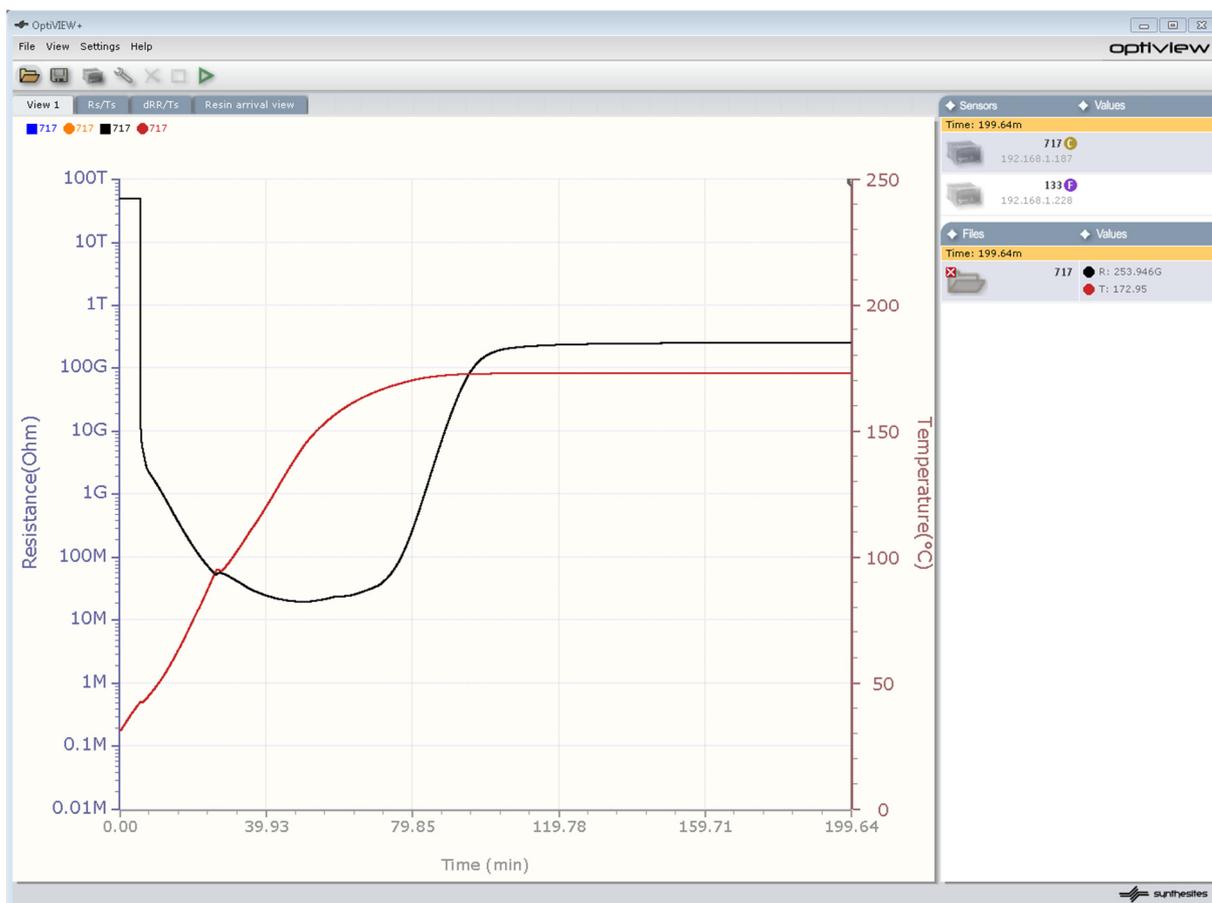


Abbildung 12 Aufnahme der Messwerte mit dem Synthesites Sensor im Programm OptiView

In Abbildung 12 erkennt man eine isotherme Aushärtung von RTM6 bei 180°C . Hierbei stellt die rote Kurve den Temperaturverlauf und die schwarze Kurve den Signalwert auf einer logarithmischen Skala dar. Der aushärtetypische Verlauf der Kurve ist gut zu erkennen und es kann schon während der Messung online eine Aussage über den Aushärteverlauf gegeben werden.

4.4.2 INASCO

Da der INASCO Sensor mit Wechselstrom arbeitet, kann er die Messfrequenz variieren. Dementsprechend werden die Frequenz, der elektrische Widerstand, die Temperatur und die Phasenverschiebung zu jedem Zeitpunkt bestimmt.

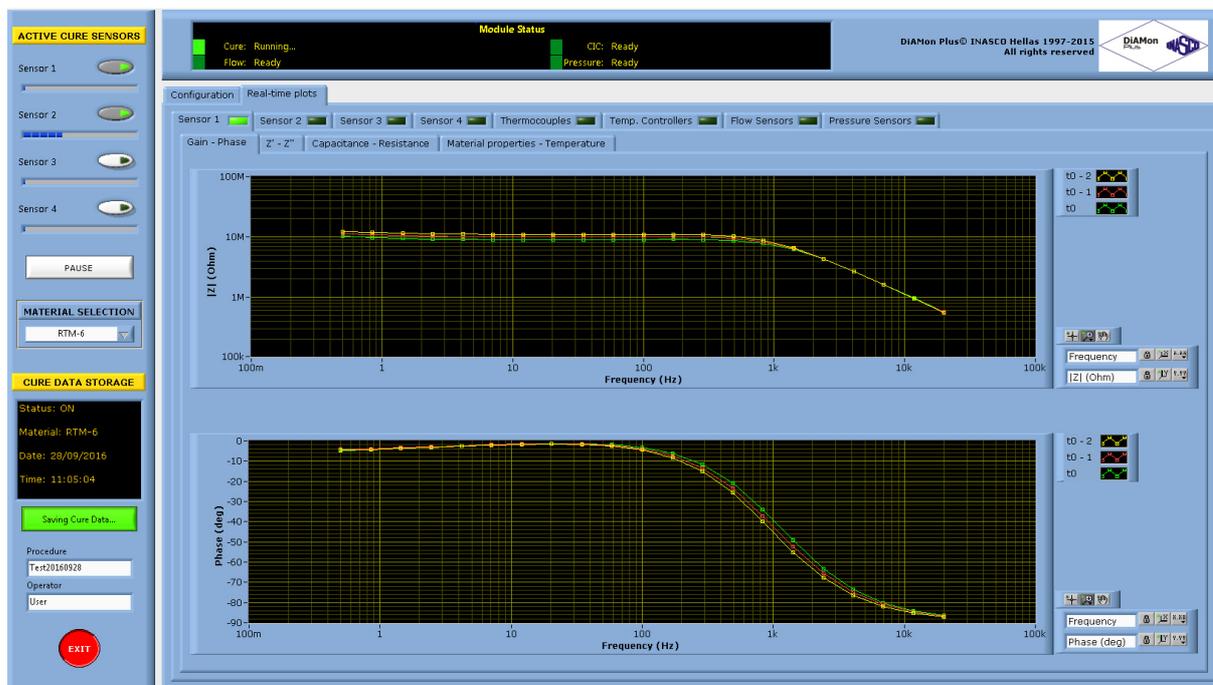


Abbildung 13 Messungen des elektr. Widerstandes und der Phase über die Frequenzen in der DiaMon Software

In Abbildung 13 ist in der oberen Kurve der elektr. Widerstand [Ohm] über der Frequenz [Hz] dargestellt. Es wird jeweils ein Messpunkt über verschiedene Frequenzen aufgenommen. Hierfür lassen sich in der Software DiaMon von INASCO die Frequenzen in einem Bereich von 0,1 – 20kHz und die Anzahl der Messpunkte dazwischen einstellen. Die untere Kurve zeigt die unterschiedlichen Phasenwinkel [deg] über der Frequenz [Hz] an.

Die DiaMon Software erlaubt nicht nur die Aufnahme des elektr. Widerstandes, sondern auch die Darstellung des Realteils [Z'] und des Imaginärteils [Z''] eines Messpunktes (Abbildung 14). Des Weiteren zeichnet die Software auch den Temperaturverlauf auf, der mit einem Thermoelement (J-Type-Sensor) gemessen wird.

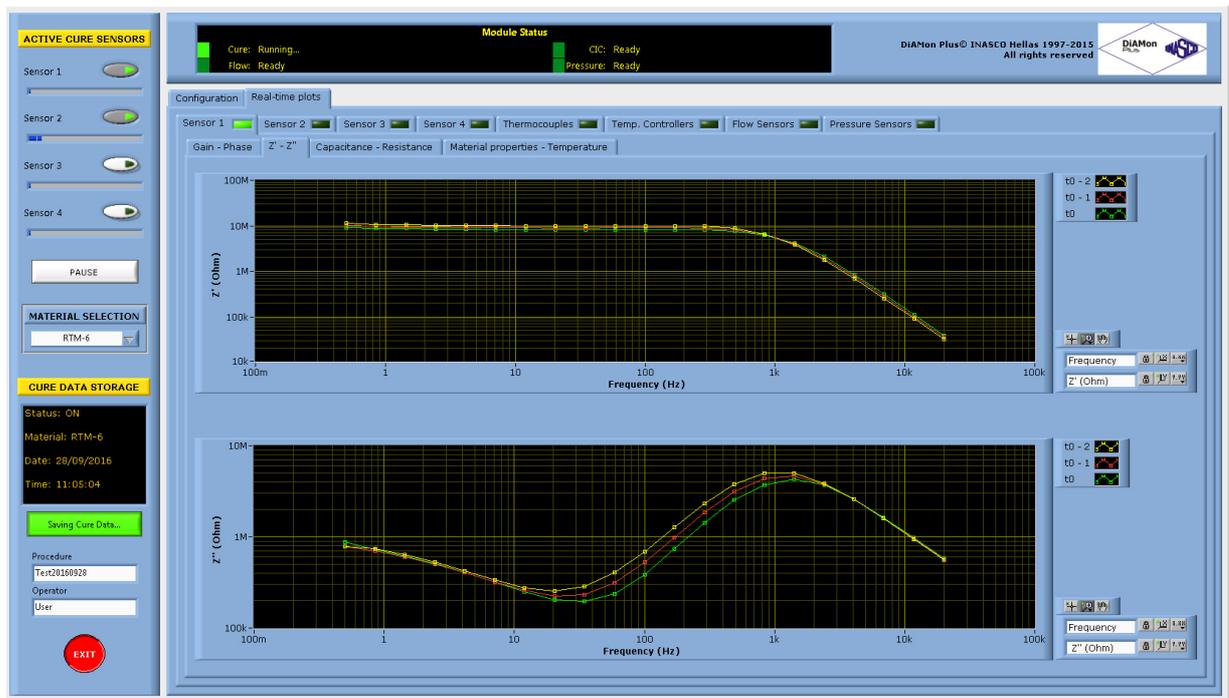


Abbildung 14 Darstellung von Z' [Ohm] und Z'' [Ohm] über die Frequenzen in der DiaMon Software

5 Ergebnisse

5.1 Aushärtegradbestimmung

5.1.1 Aushärtung von RTM6 1K & 2K

Dieses Unterkapitel beschreibt die Ergebnisse der Aushärtegradbestimmung von RTM6 1K und 2K Harzsystemen bei der Untersuchung mit dielektrischen Sensoren. Die dafür notwendigen Versuchsvorbereitungen und Durchführungen werden in Kapitel 4.3 beschrieben. Grundsätzlich werden hier erst die Ergebnisse mit dem Synthesites- und in der Folge mit dem Inasco-Messsystem beschrieben.

5.1.1.1 Messung mit dem Synthesites-Sensor

Abbildung 15 zeigt die isotherme Aushärtung eines RTM6 1K Systems bei einer Temperatur von 180°C. In dieser Grafik sind die Temperatur und der Signalwert des Synthesites-Sensors über der Zeit aufgetragen. Die Temperaturkurve steigt während der Aufheizungsphase auf 180° C an. Der Signalwert fällt erst auf ein Minimum und der folgende Anstieg ändert sich durch die Temperaturänderung zeitverzögert. Dann steigt der Signalwert auf ein Plateau, wo er sich asymptotisch einem konstanten Wert annähert.

Die Signalwerte sind in Abbildung 15 logarithmisch auf der sekundären Achse aufgetragen. Sobald der Signalwert nicht mehr signifikant steigt, erreicht das Harz die maximale Aushärtung bei dieser Temperatur. Steigert man die Temperatur jedoch nochmals, erhöht sich entsprechend auch die maximale Aushärtung nochmal. Die benötigten Temperaturen und die jeweilige Aushärtungszeit werden vom Hersteller im Datenblatt angegeben. Die empfohlene Aushärtungszeit für das RTM 6 1K System beträgt bei 180°C laut Datenblatt 120 min. [12]

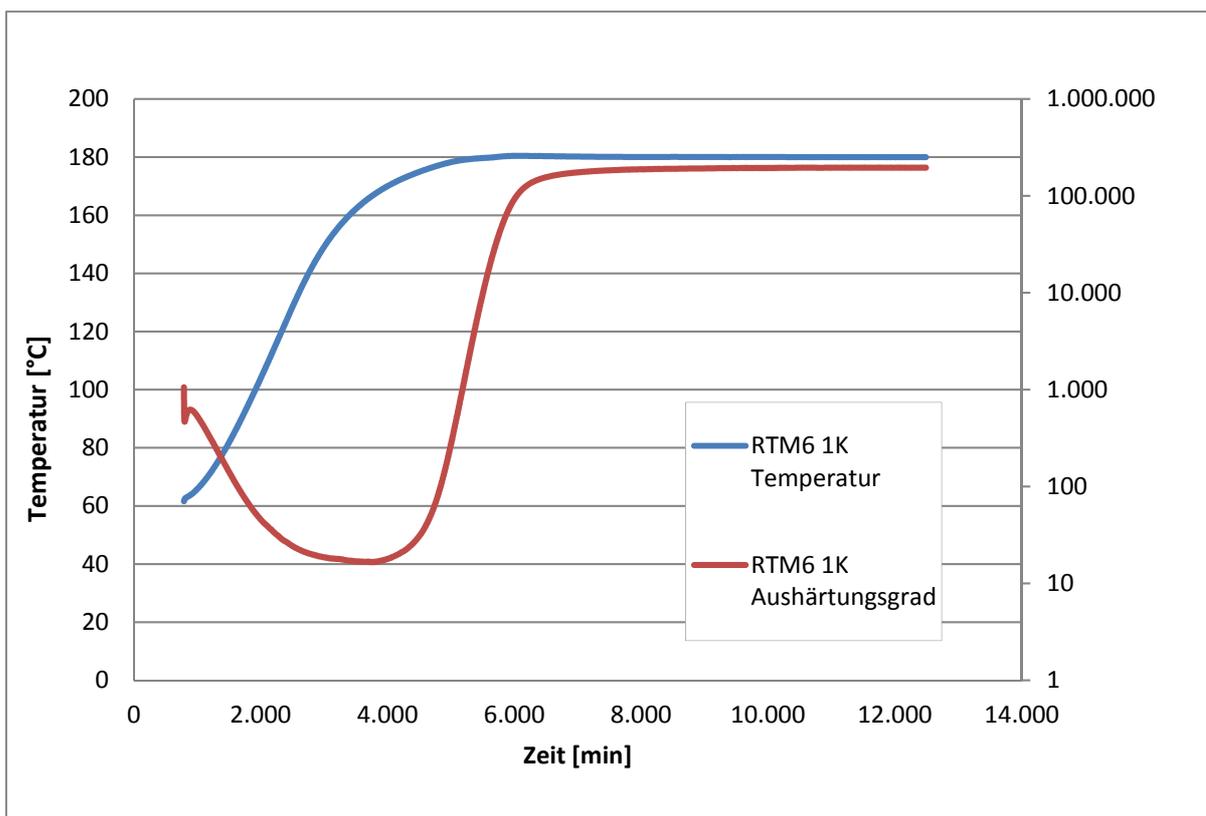


Abbildung 15 Messung der Aushärtung eines RTM6 1K Systems bei isothermer Aushärtung

Die Reaktion bzw. der Verlauf des Signalwertes des dielektrischen Sensors korreliert mit der in Kap. 2.1.2 beschriebenen Aushärtungsreaktion. Mit einer gewissen Verzögerung steigt die Viskosität des Harzes und entsprechend der Signalwert des dielektrischen Sensors an. Dieser Anstieg steht in Zusammenhang mit der einsetzenden Vernetzungsreaktion des Harzsystems. Mit fortschreitender Vernetzung nimmt die Reaktionsmasse des Harzes ab. Dies bedeutet das Harz nähert sich der vollständigen Aushärtung bei der jeweiligen Temperatur und entsprechend flacht auch die Kurve des dielektrischen Sensors ab.

Der Vergleich zweier Messungen mit identischen Parametern zeigt, dass der absolute Signalwert sehr ähnlich ist und die Aushärtungskurven nahezu demselben Verlauf folgen (s. Abbildung 16). Das bedeutet, dass die Aushärtungsmessung mit dem dielektrischen Sensor reproduzierbar die gleichen Messwerte liefert. Damit ist ein weiterer Nachweis für die Eignung des dielektrischen Sensors zur Aushärtungsmessung von Harzen erbracht.

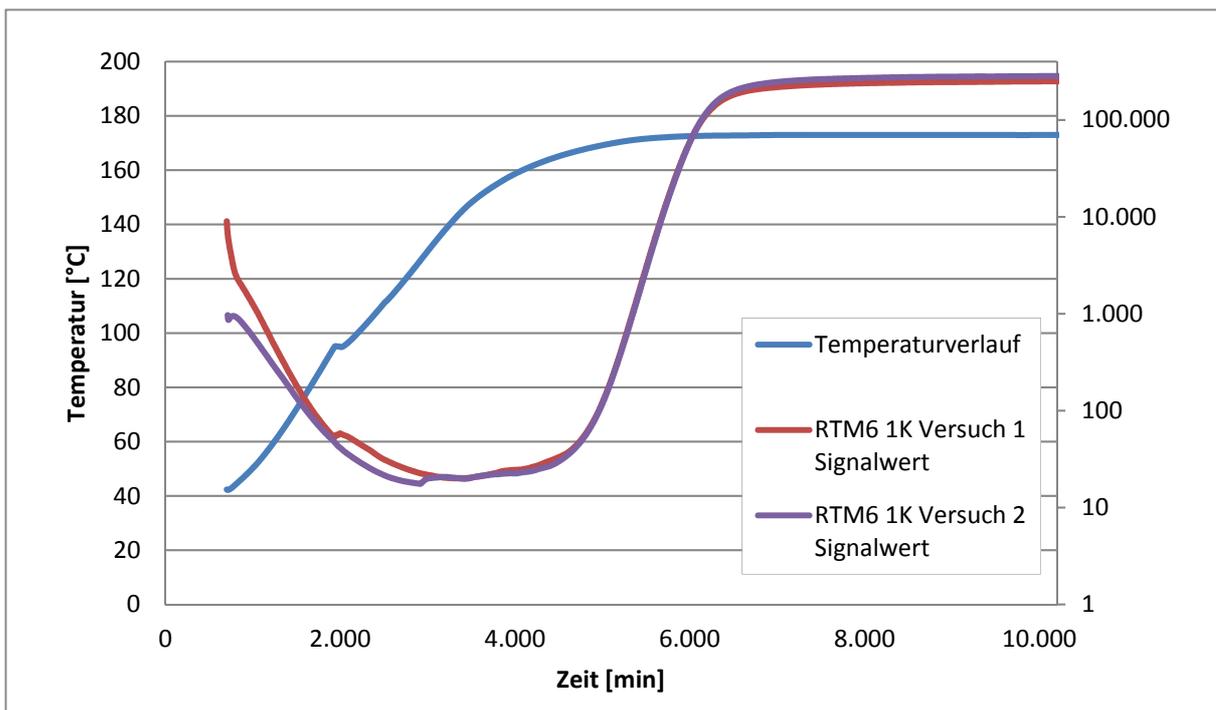


Abbildung 16 Vergleich zweier RTM 6 1K Messungen mit gleichen Parametern

Das RTM 6 1K Harzsystem befindet sich bei Raumtemperatur in einem hochviskosen Aggregatzustand, daher muss das Harz vor der Einspritzung in den Versuchsstand in einen niederviskosen Zustand überführt werden. Dazu wird das Harz bei maximal 80°C im Ofen vorerwärmt bis die Viskosität stark absinkt und es möglich ist die benötigte Harzmenge zu dosieren. Nach einiger Zeit tritt hierbei zwar schon Vernetzung auf, ist aber vernachlässigbar, da eine Aushärtung von RTM6 bei 80°C bis zum Glasübergang ca. 38 Stunden dauert.

Um eine Vergleichbarkeit der Messwerte zu gewährleisten ist es möglich anhand der absoluten Signalwerte eine Aussage über den Aushärtegrad zu treffen. Dazu wird der auf dem Plateau erreichte Signalwert herangezogen. Vergleicht man diesen Signalwert mit den Signalwerten anderer Messungen kann eine Aussage über den Grad der erreichten Aushärtung getroffen werden. Beispielsweise hat der Grad der Voraushärtung einen Einfluss für den Aushärtegrad des Harzes der am Ende des Temperaturzyklus erreicht werden kann.

Durch die physikalischen Eigenschaftsänderungen bei der Aushärtung (beschrieben in Kap. 2.2.1.2) ist es möglich den Startpunkt der Aushärtung zu definieren. Die Aushärtung startet mit dem Temperaturanstieg. Erst überwiegt allerdings der Abfall des Signalwertes mit dem Temperaturanstieg und erst nach dem durchschreiten des Minimums steigt der Signalwert mit der steigenden Viskosität des Harzes.

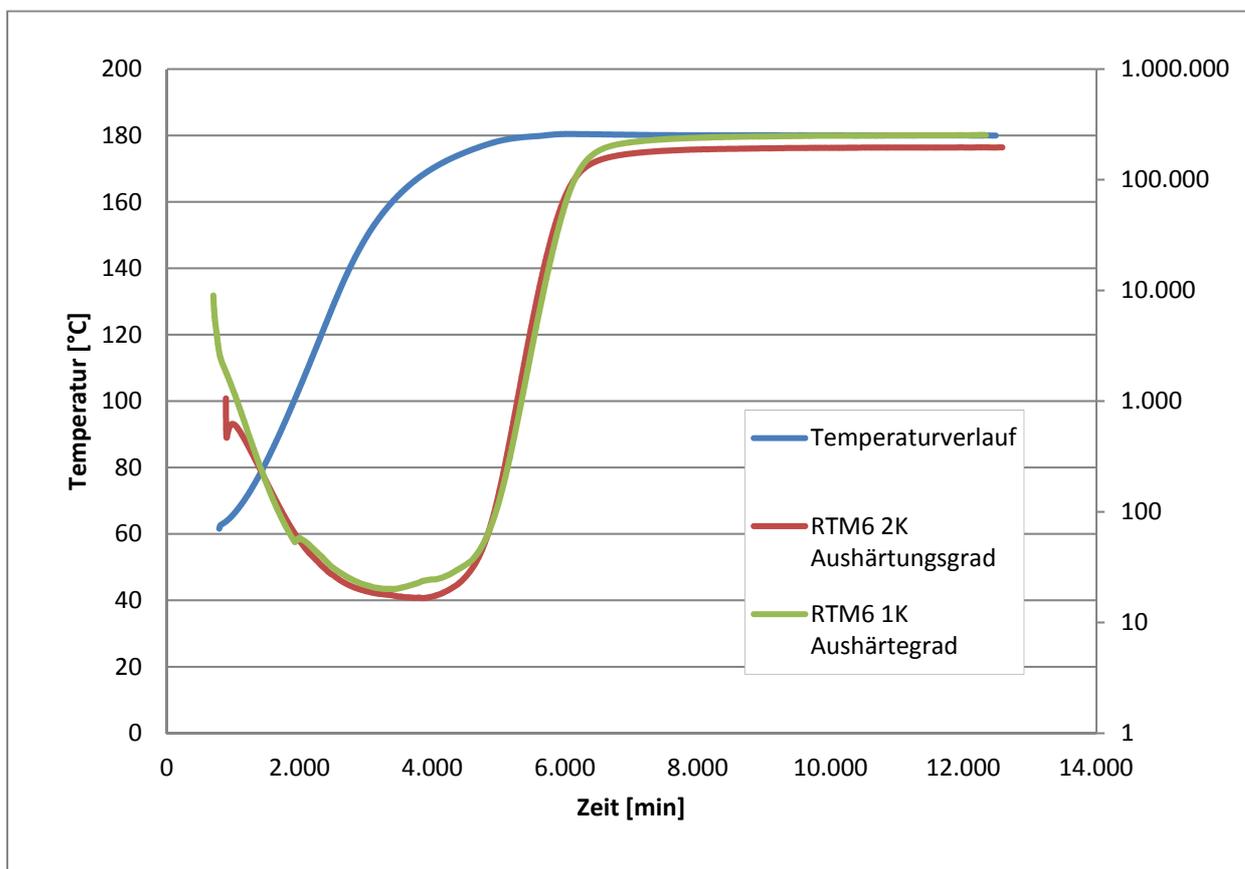


Abbildung 17 Vergleich einer RTM6 1K & 2K Messung bei gleichem Temperaturverlauf

In der Untersuchung des Aushärtegrades und der Mischungsanalyse werden sowohl 1K als auch 2K Systeme ausgehärtet und miteinander verglichen. In der Theorie sollte sich die Aushärtung der vom Hersteller gemischten 1K Systeme nicht von den vom Anwender vermengten 2K Systemen unterscheiden. Da bei korrekt eingestelltem Mischungsverhältnis dieselbe chemische Zusammensetzung und dementsprechend auch dieselben physikalischen Voraussetzungen gegeben sind, sollte sich auch die Aushärtung annähernd identisch verhalten. In Abbildung 17 wird die Theorie durch den nahezu identischen Aushärtungsverlauf bestätigt.

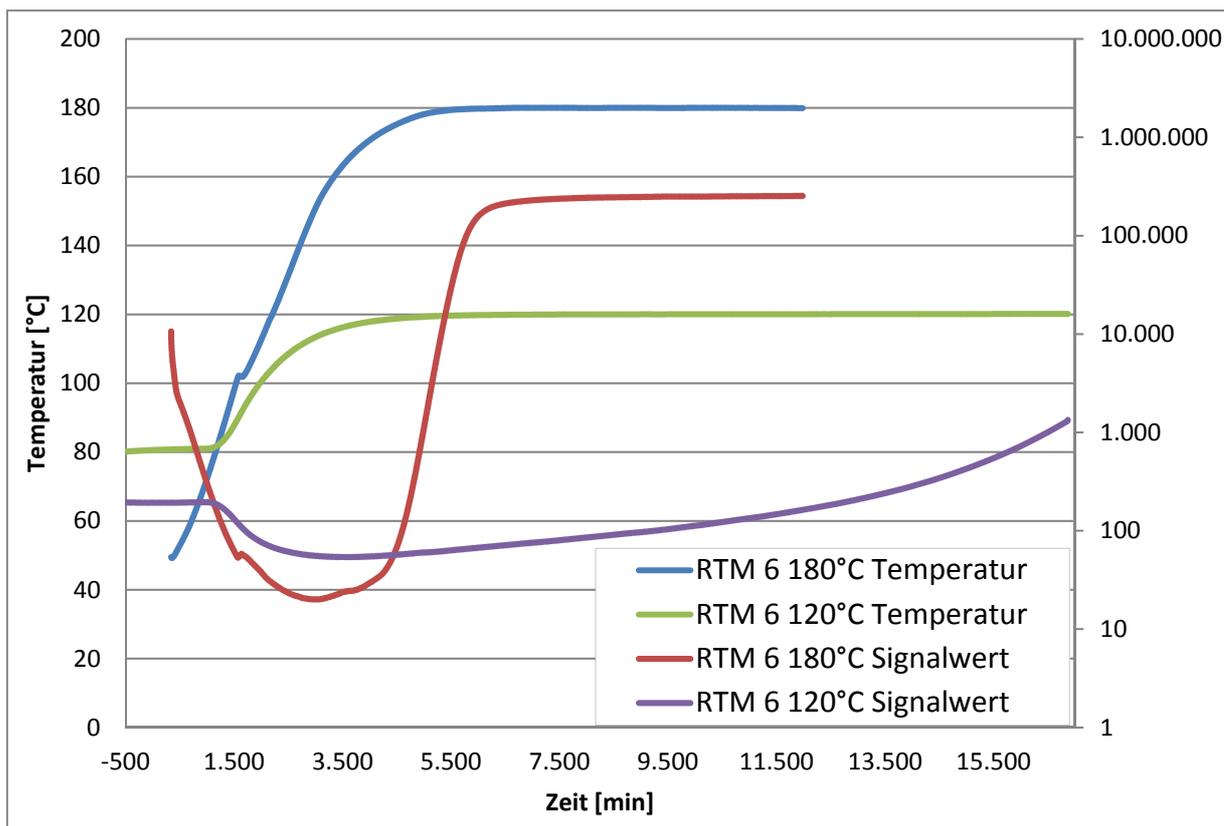


Abbildung 18 Aushärtung von RTM 6 bei unterschiedlichen Temperaturen

Abbildung 18 veranschaulicht die Abhängigkeit der Aushärtungsreaktion von der Temperatur. Es wird ersichtlich, dass das Harz bei einer Aushärtungstemperatur von 120° C deutlich langsamer aushärtet als bei einer Temperatur von 180° C. So ist der Anstieg der Kurve bei 120° C deutlich flacher als bei der Aushärtung mit höherer Temperatur und erreicht im Rahmen dieser Messung innerhalb der Messdauer auch kein Plateau.

Beim Viskositätsminimum zeigt die Aushärtungskurve mit 120°C einen höheren Signalwert als die Kurve bei 180°C. Die Ursache dafür ist, dass der Signalwert auch von der Temperatur abhängig ist. Bei geringen Temperaturen ist der Signalwert größer. Entsprechend ist das Minimum der Aushärtungskurve bei 180° niedriger als das der Kurve bei 120° und der Signalwert steigt erst kurz nach dem Minimum über den Wert der Aushärtung mit 120° C.

5.1.2 Aushärtung von Airstone

Wie bereits bei den Aushärtungsmessungen der RTM 6 Systeme, ist auch beim Airstone System eine Aushärtegradbestimmung mit dem dielektrischen Sensor möglich. Die Aushärtung des Airstone Harzsystem erfolgt im Rahmen dieser Untersuchung bei isotherm 80°C. Laut Herstellerdatenblatt ist die Aushärtung bei einer Temperatur von 70°C empfohlen. Da das Harz bei 70°C jedoch relativ langsam aushärtet, ist es durchaus üblich das Harzsystem bei höheren Temperaturen einzusetzen. [13]

In Abbildung 19 sind zwei vergleichbare Messungen von Airstone bei einer isothermen Aushärtung von 80°C dargestellt. Wie auch bei RTM 6 korreliert das Aussehen der Kurven mit dem charakteristischen Aushärtungsverlauf, der in Abbildung 7 dargestellt ist. Anfangs sinkt der Signalwert bis zum Erreichen des Viskositätsminimums. Danach steigt der Signalwert wiederum an und die Aushärtung des Harzes beginnt. Nach mehreren Stunden der Aushärtung erreicht die Aushärtekurve ein Plateau und nähert sich dem Aushärtungsmaximum bei dieser Temperatur an.

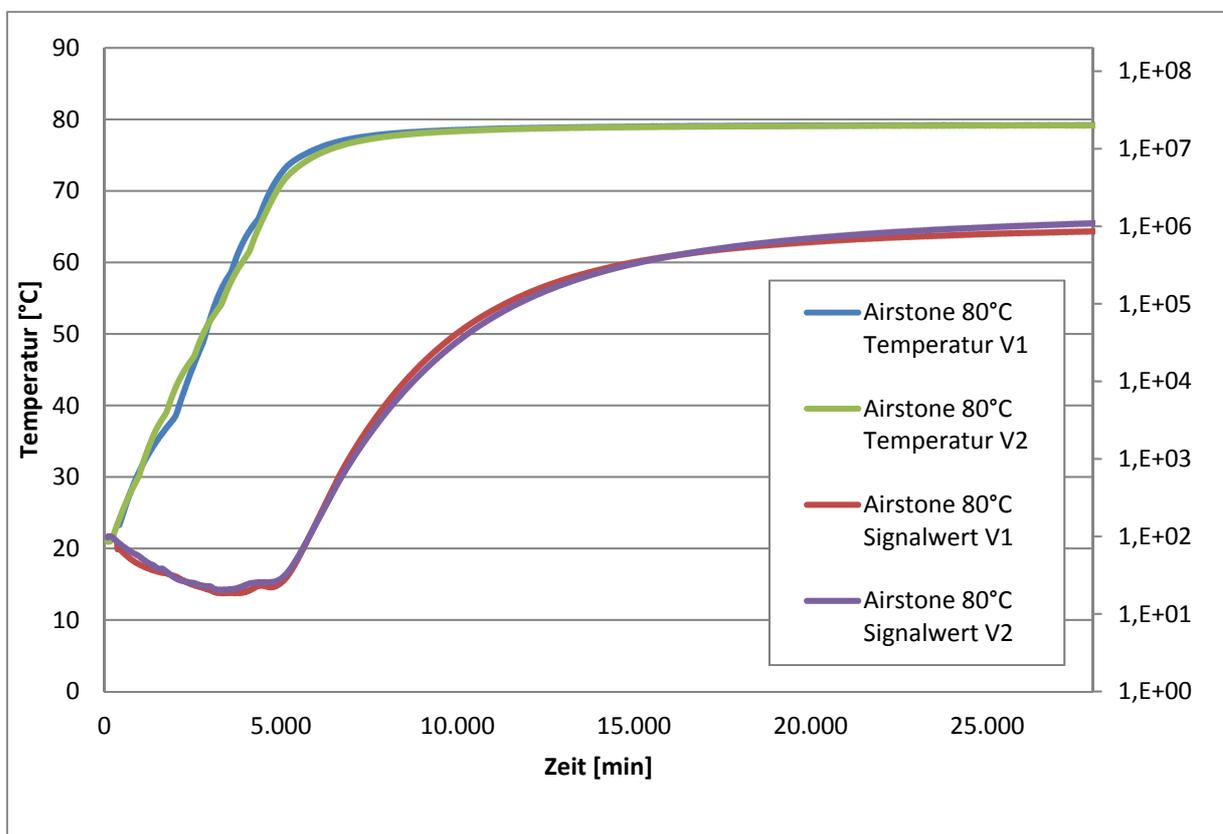


Abbildung 19 Isotherme Aushärtung von Airstone bei 80°C

Im Vergleich zu Abbildung 16 ist ersichtlich, dass die Aushärtungsreaktion deutlich langsamer vonstattengeht und sich auch langsamer dem Maximum annähert als beim RTM 6 System. Ursache dafür ist die andere chemische Zusammensetzung.

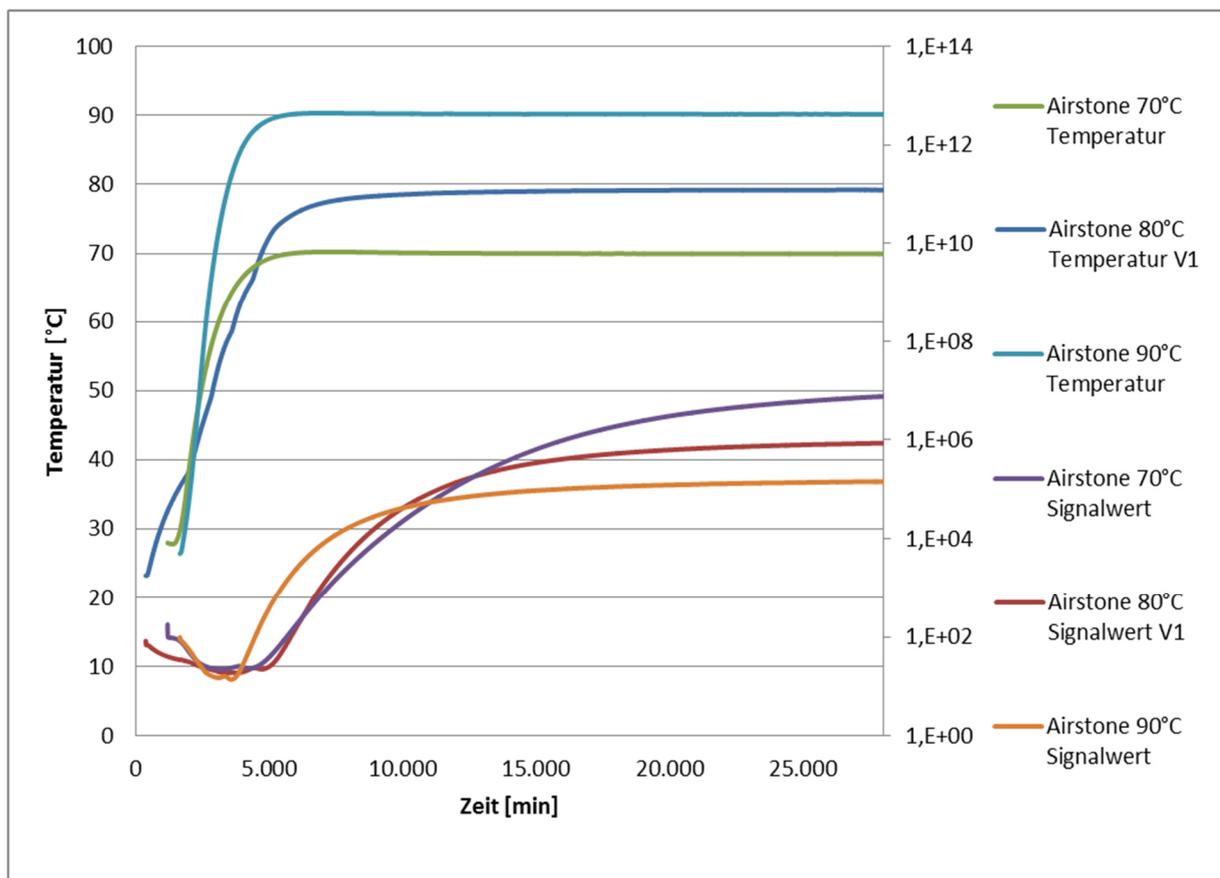


Abbildung 20 Aushärtung von Airstone in Abhängigkeit von der Temperatur

Die Reaktionsgeschwindigkeit und somit die Aushärtung ist auch beim Airstone System von der Temperatur abhängig. Abbildung 20 zeigt deutlich, dass eine höhere Aushärtungstemperatur eine größere Reaktionsgeschwindigkeit und ein schnelleres Erreichen des Plateaus zur Folge hat.

5.2 Mischungsanalyse

Die Mischungsanalyse wird mit Hilfe von Kennwerten der dielektrischen Sensoren bestimmt. Hierfür eignen sich allerdings nur die Varicon Sensoren unter Nutzung der DiaMon Software, da diese Sensoren mit Wechselstrom arbeiten. Das ermöglicht uns das Auslesen von Daten, die über den elektrischen Widerstand und die Temperatur hinausgehen. Der Sensor misst auch die Phasenverschiebung $[\phi]$, sowie den realen $[Z']$ und imaginären $[Z'']$ Teil des elektr. Widerstandes.

Abbildung 21 stellt den schematischen Verlauf eines Nyquist Plots bei der Messung mit einem Varicon-Sensor dar. Bei der Messung durchläuft der Sensor verschiedene Frequenzen und bildet die Kurve aus den Messwerten über alle Frequenzen ab. Für die Darstellung wird der imaginäre elektr. Widerstand $[Z'']$ über dem realen elektr. Widerstand $[Z']$ in einem Diagramm aufgetragen. Der Vektor vom Nullpunkt zum Graphen ist die Impedanz $[|Z|]$ und der Winkel den der Impedanz-Vektor mit der Abszisse einschließt stellt die Phasenverschiebung $[\phi]$ dar. Verbindet man die Messpunkte aller gemessenen Frequenzen erhält man den Nyquist Plot, wie er in Abbildung 21 dargestellt ist.

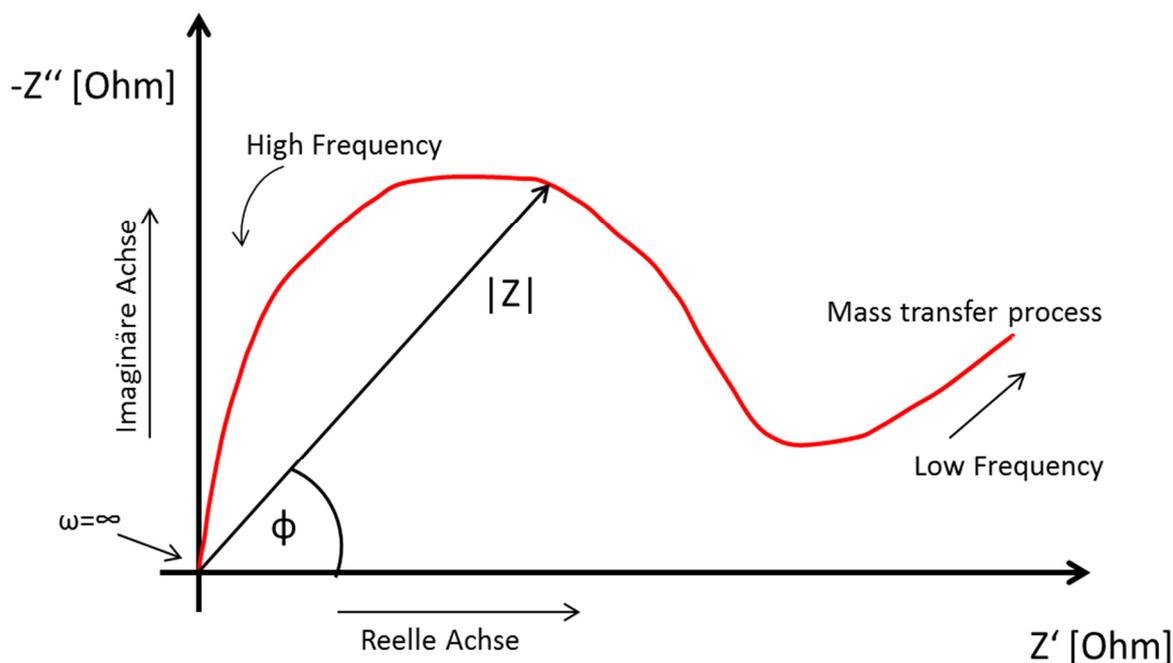


Abbildung 21 Darstellung eines typischen Nyquist Plots bei der Mischungsanalyse

5.2.1 Mischungsanalyse des RTM 6 2K Systems

Für die Versuche im Rahmen der Mischungsanalyse wird RTM6 2K in verschiedenen Mischungsverhältnissen untersucht. Laut Datenblatt des Herstellers Hexcel ist die Mischung von Harz (Part A) zu Härter (Part B) in einem Gewichtverhältnis von 100 zu 68,1 vorgesehen (s. Tabelle 3) [5]. Für die Untersuchungen werden jeweils 5 % mehr oder weniger Harz (Part A) zugemischt (Siehe Tabelle 3). Um feststellen zu können in welche Richtung sich die Kurven des Nyquist Plot verschieben, werden die Komponenten Part A und Part B auch einzeln untersucht.

Die Mischungsanalyse soll vor Produktionsstart von RTM Bauteilen eine Aussage dazu treffen können, ob die Bauteile mit einem korrekt angemischtem Harzsystem injiziert werden. Dies verhindert teuren Ausschuss und soll in Zukunft auch eine automatisierte Regelung der Mischanlagen ermöglichen.

Die Harzsysteme und Komponenten werden während der Aufheizung bei einer Temperatur von 80°C untersucht, denn dies ist eine gängige Verarbeitungstemperatur von RTM6.

	0% (Mischung laut Datenblatt)	+5%	-5%
Part A	100	105	95
Part B	68,1	68,1	68,1

Tabelle 3 Mischungsverhältnisse von RTM6 2K Harzsystem

In Abbildung 22 sind die Nyquist Plots unterschiedlicher Mischungsverhältnisse und zudem Part A und Part B bei gleicher Temperatur (80°C) dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich der Vektor der Impedanz $|Z|$ mit dem Mischungsverhältnis von Part A zu Part B ändert. Part A besitzt die geringsten Impedanzwerte und ist deutlich kleiner als der vergleichsweise große Radius des Nyquist Plots von Part B. Die Kurven der untersuchten Mischungsverhältnisse liegen zwischen den Kurven der beiden Einzelkomponenten.

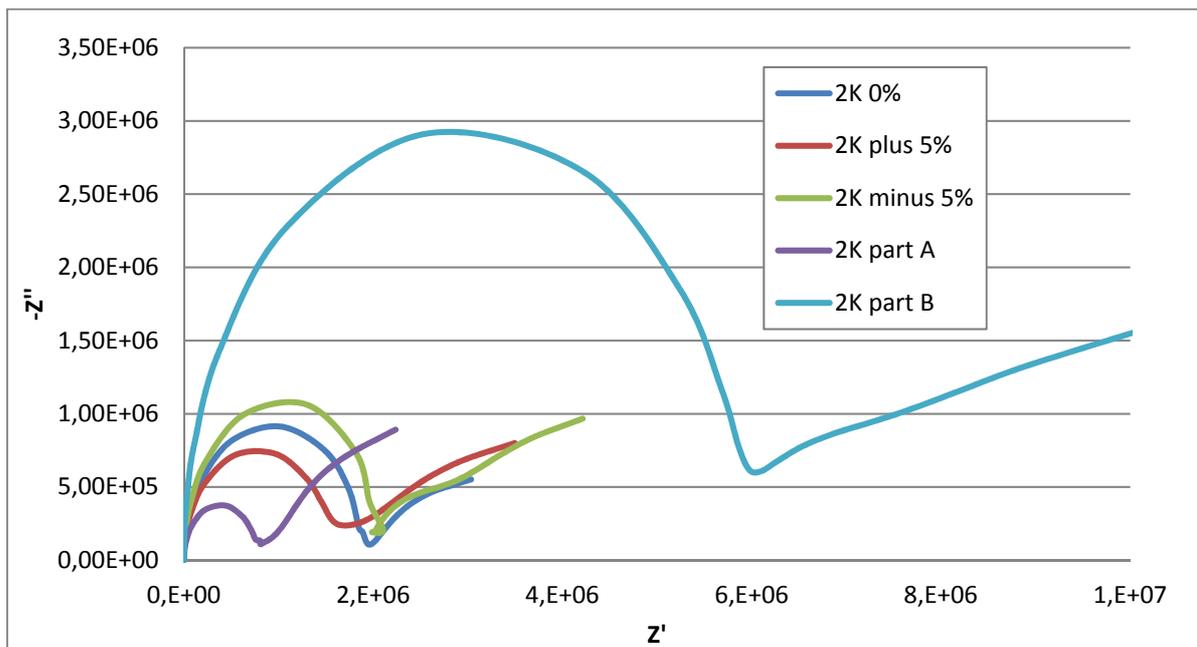


Abbildung 22 Darstellung der Nyquist Plots von RTM6 2K mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen

Des Weiteren ist in Abbildung 22 zu erkennen, dass das Mischungsverhältnis mit +5 %, welches prozentuell mehr Part A besitzt, sich im Nyquist Plot in Richtung der Messung von Part A verschiebt. Dementsprechend ist der Vektor der Impedanz $|Z|$ deutlich kleiner geworden.

Mit diesen Messwerten und den daraus abgeleiteten Nyquist Plots wird deutlich, dass sich die Messung mit dielektrischen Sensoren eignet, um schon vor der Verarbeitung des gemischten Harzsystems festzustellen, ob eine Abweichung des Mischungsverhältnisses vorliegt. In einem nächsten Schritt sind allerdings noch weitere Untersuchungen notwendig um aus der gemessenen Kurve auf den Grad und die Richtung der Abweichung zurück schließen zu können.

Der Vergleich mit Abbildung 24 zeigt, dass das Airstone Harzsystem ein entgegengesetztes Verhalten besitzt, wenn die Kurven von der Harz- und Härterkomponente betrachtet werden. Bei den Messkurven des RTM6 erkennt man einen deutlich höhere Impedanzkurve bei Part B, was auf eine höhere Viskosität schließen lässt. Es gibt verschiedene Möglichkeiten, die diesen Unterschied verursachen können. Zum einen kann es daran liegen, dass die chemische

Zusammensetzung unterschiedlich ist, oder RTM6 Part B eine deutlich höhere Viskosität besitzt, als RTM6 Part A. Hierfür liegen und keine Daten vor.

Auch kann eine Verwechslung beim ersten Schritt der Abfüllung der Komponenten zu einer falschen Beschriftung geführt haben. Aus Zeitgründen kann eine Überprüfung über die Ursache in dieser Arbeit nicht erfolgen.

Die Impedanzkurve ist auch stark von der Temperatur abhängig. Daher ist es wichtig, die Nyquist Plots bei denselben Temperaturen darzustellen und zu vergleichen. In Abbildung 23 sind drei Nyquist Plots mit Messwerten aus einer Messung dargestellt. Der einzige Unterschied zwischen den Plots ist die Temperatur, die für die Auswertung gewählt wird. Es wird deutlich, dass der Radius der Kurven sehr unterschiedlich ist.

Bei einer höheren Auswertungstemperatur, wird der Radius des Nyquist Plots kleiner und es könnte der falsche Rückschluss gezogen werden, dass ein Ungleichgewicht zu Gunsten von Part A vorherrscht. Daher gilt, je genauer die Temperatureaufnahme erfolgt, desto besser und genauer lassen sich die Kurven miteinander vergleichen.

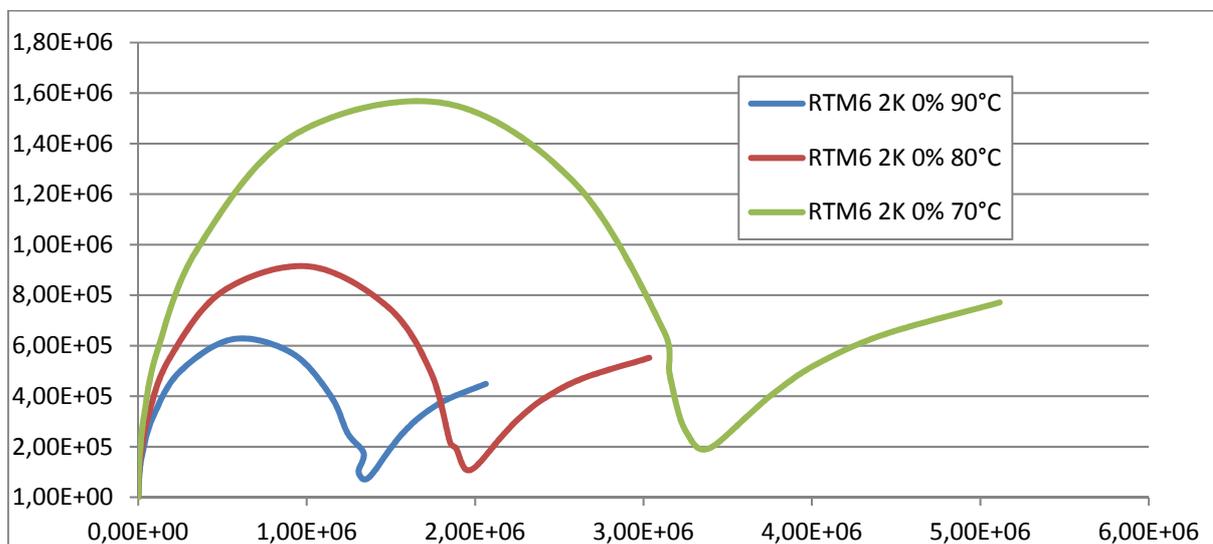


Abbildung 23 Abhängigkeit des Nyquist Plots von der Temperatur

5.2.2 Mischungsanalyse des Airstone Systems

Das Ziel der Mischungsanalyse beim Airstone Harzsystem ist wiederum festzustellen, ob die Komponenten des Harzsystems im richtigen Verhältnis gemischt sind bzw. die verwendete Mischanlage zu überprüfen und zu dokumentieren. Das Airstone Harzsystem 880- ist bereits bei Raumtemperatur flüssig und lässt sich dementsprechend bereits bei Temperaturen von 20° C leicht vermischen.

Dementsprechend ist es auch sinnvoll bei Raumtemperatur Messungen durchzuführen. Damit wird es möglich das Mischungsverhältnis anhand von Vergleichskurven zu bewerten um ein Ungleichgewicht frühzeitig auszuschließen. Eine frühzeitige Korrektur und ein schlussendlich richtig angemischtes Harz sind insbesondere auch in der Windkraft wichtig, da bei der Herstellung von Rotorblättern große Mengen an Harz verwendet werden und ein falsches Mischungsverhältnis zu veränderten mechanischen Eigenschaften und großen finanziellen Verlusten führen kann.

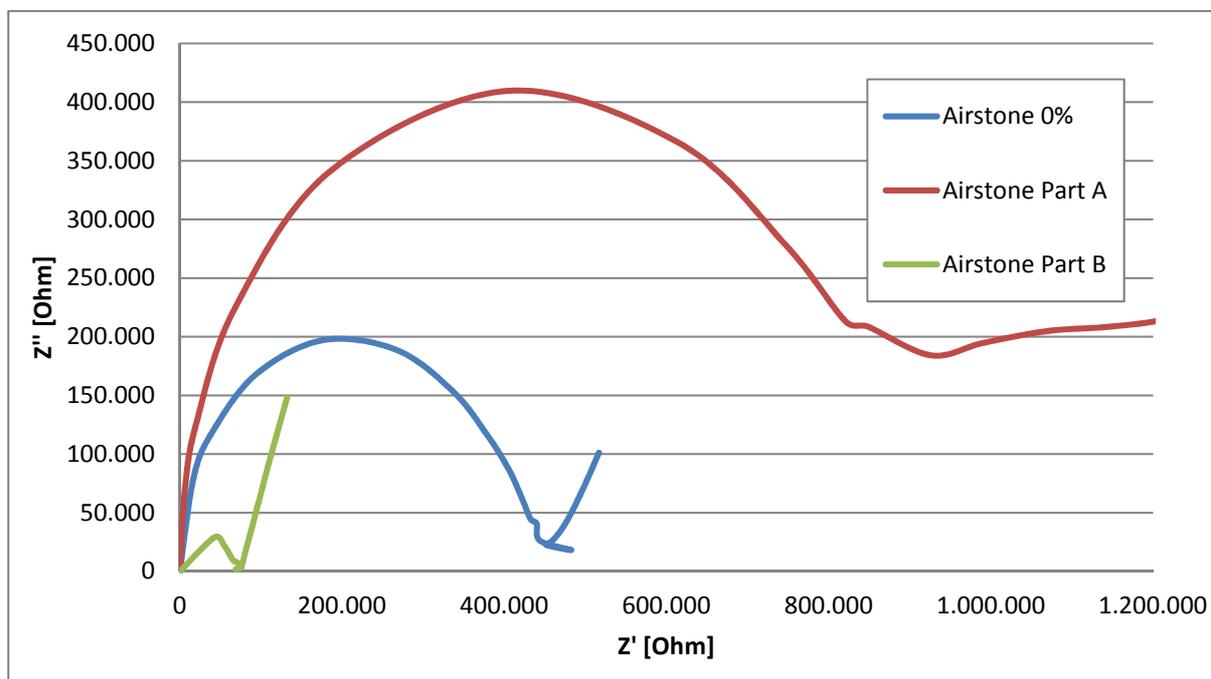


Abbildung 24 Darstellung des Nyquist Plots von den Komponenten des Airstone Harzsystems bei 60°C

Um ein Verständnis der Messwerte bei der Auswertung zu bekommen, werden zuerst die einzelnen Komponenten getestet. In Abbildung 24 sind die Nyquist Plots der einzelnen Komponenten Part A und Part B, sowie des korrekten Mischungsverhältnisses (0 %) dargestellt. Hierbei wird eine sehr unterschiedliche Charakteristik der Kurven deutlich. Die Impedanz von Part A hat einen großen Radius, während die Impedanz von Part B vergleichsweise klein ist. Die Impedanzkurve mit dem korrekten Mischungsverhältnis liegt zwischen denen von Part A und Part B. Diese Charakteristik deckt sich mit den Erkenntnissen für RTM 6 2K und lässt darauf schließen, dass ein höherer Anteil der jeweiligen Komponenten zu einer Verschiebung der Kurven in die jeweilige Richtung führt.

Um die Verschiebungen zu überprüfen wird das Harz mit Mischungsverhältnissen von 25 % mehr oder weniger Komponente Part A (Harz) gemischt und mit dem vom Datenblatt vorgegebenen Mischungsverhältnis (0%) verglichen. Tabelle 4 zeigt hierbei die verwendeten Mischungsverhältnisse.

	0% (Mischung laut Datenblatt)	+25%	-25%
Harz	10	12,5	7,5
Härter	3,1	3,1	3,1

Tabelle 4 Mischungsverhältnis in Gewicht des Airstone 2 Komponenten Harzsystems

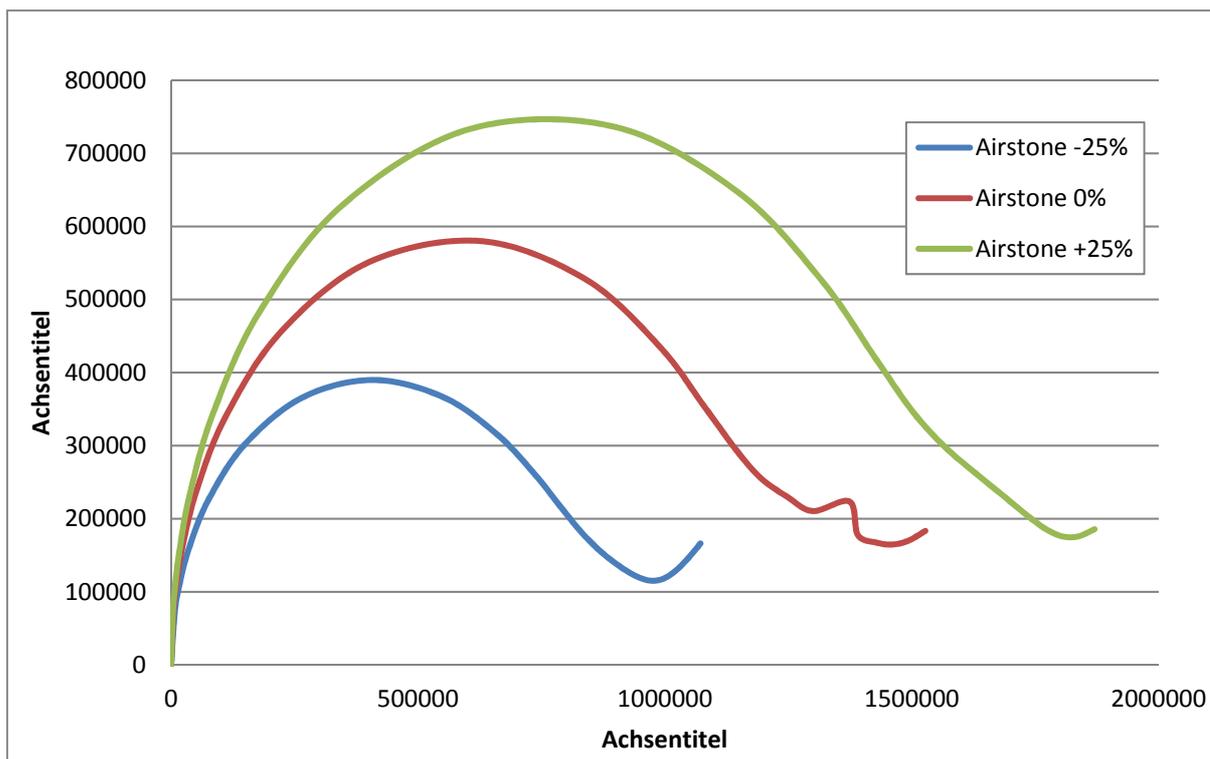


Abbildung 25 Nyquist Plot der verschiedenen Mischungsverhältnisse des Airstone Harzsystems bei Raumtemperatur (22°C)

In Abbildung 25 sind die Nyquist Plots der gewählten Mischungsverhältnisse ($\pm 25\%$) zusammen mit dem korrekten Mischungsverhältnis (0%) bei einer Temperatur von 22°C dargestellt. Die Messungen wurden mit denselben Parametern durchgeführt und unterscheiden sich nur im Mischungsverhältnis. Es wird deutlich, dass sich der Radius der Kurve vergrößert oder verkleinert, je nachdem ob das Harzsystem einen größeren Anteil an Harz (Part A) hat oder nicht. Erwartungsgemäß nähert sich die Messung mit der höheren Komponente A Anteil (+25%) dem Nyquist Plot von Part A (s. Abbildung 24) an.

Die grafische Darstellung der Nyquist Plots lässt Rückschlüsse zu, in welche Richtung sich ein Ungleichgewicht des Mischungsverhältnisses entwickelt. Kurven, die sich mehr dem Nyquist Plot des Part B annähern, enthalten zu geringe Harz-Anteile.

Wie in Kapitel 5.2.1 bereits für RTM 6 2K beschrieben ist der Nyquist Plot abhängig von der Temperatur. Diese Abhängigkeit von der Temperatur wird in Abbildung 27 ebenfalls für das Airstone System deutlich. Dargestellt sind die Nyquist Plots einer Messung, deren Messwerte bei unterschiedlichen Temperaturen im Bereich zwischen 22°C und 40°C aufgenommen sind.

Je höher die Temperatur bei der Aufnahme der Messwerte, desto kleiner ist auch der Vektor der Impedanzwerte $|Z|$. Dementsprechend ist auch in diesem Fall und für die Anwendung der dielektrischen Sensorik eine gute Auflösung und genaue Messung der Temperatur notwendig.

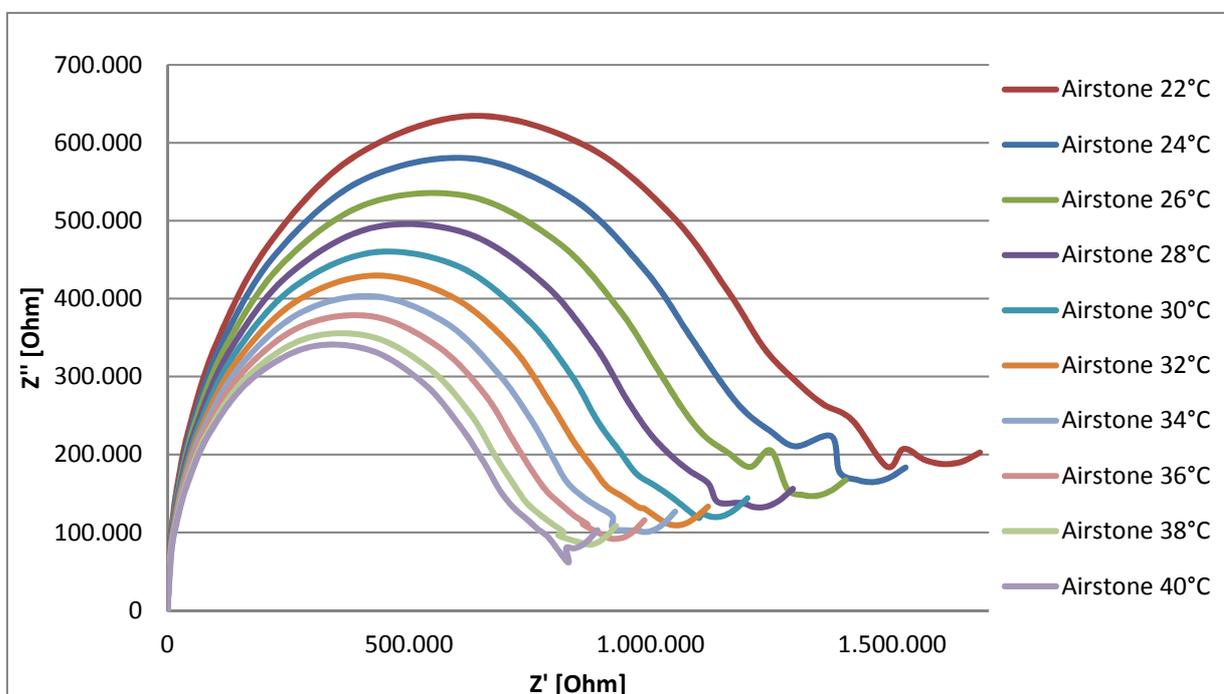


Abbildung 26 Einfluss der Temperatur auf den Nyquist Plot des Airstone Harzsystems

6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Eignung dielektrischer Sensorik zur Untersuchung der Aushärtung und des Mischungsverhältnisses von Harzen untersucht. Insbesondere für das Mischungsverhältnis von Harz und Härter gibt es für Harzsysteme bisher keine geeignete Sensorik. Gleichzeitig aber ist die Einhaltung des korrekten Mischungsverhältnisses bei der Herstellung von Faserverbundbauteilen für die Bauteileigenschaften entscheidend. Dementsprechend bedeutend sind diese Untersuchungen für die Qualitätssicherung in der Faserverbundproduktion.

Zu Beginn der Arbeiten wurde für die Durchführung der Untersuchungen ein Versuchsstand entwickelt. Dessen Anforderungen (s. Kap.3.1), sein Aufbau (s. Kap. 3.2), die verwendete Sensorik (s. Kap. 3.3), sowie die im Rahmen der Untersuchungen eingesetzten Harzsysteme werden nachfolgend beschrieben (s. Kap. 3.4). Zur Einführung in die Versuchsplanung wird zuerst das Ziel der Messungen vorgestellt (s. Kap. 4.1). Nachfolgend werden die verwendete Versuchsmatrix (s. Kap. 4.2), die Vorgehensweise bei der Versuchsdurchführung (s. Kap. 4.3) und die mit Hilfe der dielektrischen Sensorik aufgenommenen Messwerte beschrieben (s. Kap. 4.4).

Für die Untersuchung der Aushärtung werden sowohl das Synthesites-, wie auch das Inasco-System verwendet. Beide Systeme liefern die gleichen Ergebnisse bzw. Aushärtekurven. Entsprechend werden für die Vorstellung der Versuchsergebnisse die Messergebnisse nur eines Messsystems, des von Synthesites, verwendet.

Das Synthesites-System zeigt bei der Aushärtungsmessung von RTM 6 eine Korrelation des Signalwertes mit dem Verlauf der Aushärtungsreaktion. Dies zeigt die prinzipielle Eignung des Sensors zur Charakterisierung der Aushärtung. Weiterhin zeigt sich bei identischen Parametern der gleiche Kurvenverlauf bei der Aushärtungsmessung. Dies verdeutlicht die gute Reproduzierbarkeit der Messergebnisse und unterstreicht die Eignung des Sensors zur Untersuchung der Aushärtungsreaktion von Harzen.

Beim Vergleich der Aushärtung von RTM 6 1K und 2K Systemen zeigt sich, dass diese einen annähernd identischen Kurvenverlauf haben. Dies bestätigt die Annahme, dass es sich prinzipiell um das gleiche Harzsystem handelt, das im Falle des 1K Systems nur bereits mit dem vorgeschriebenen Mischungsverhältnis angemischt ist. Die Aushärtungskurven zeigen eine deutliche Abhängigkeit des Signalwert-Plateaus von der Temperatur und korreliert entsprechend gut mit den theoretischen Ausführungen in Kapitel 2.1.2.

Bei der Untersuchung der Aushärtung von Airstone (s. Kap. 5.1.2) zeigt die Aushärtungskurve die gleiche Charakteristik wie bei der Untersuchung von RTM 6 und bestätigt wiederum die Eignung des dielektrischen Sensors zur Aushärtungsuntersuchung. Weiterhin zeigt sich, dass, ähnlich wie bei RTM 6, die Aushärtung wiederum von der Temperatur abhängig ist. Dies gilt sowohl für die Geschwindigkeit als auch für den Grad der Aushärtung.

Neben der Aushärtung wurde die Eignung des dielektrischen Sensors zur Untersuchung des Mischungsverhältnisses von RTM 6-2K und dem Airstone Harzsystem untersucht (s. Kap. 5.2). Für RTM 6-2K zeigt sich im Nyquist Plot eine deutliche Abhängigkeit der Größe des Kurvenradius vom Mischungsverhältnis. Im Umkehrschluss lässt sich schlussfolgern, dass das Mischungsverhältnis aus der Größe des Kurvenradius bestimmt werden kann. Dies gilt allerdings nur, wenn es Vergleichswerte bzw. -kurven bei der gleichen Temperatur gibt. Denn es zeigt sich, dass die Temperatur einen großen Einfluss auf „Radius“ der Impedanz $|Z|$ hat.

Für das Airstone Harzsystem zeigt sich ebenfalls eine deutliche Abhängigkeit des Kurvenradius von der Temperatur. Dies bestätigt die bereits beim RTM 6 System gewonnenen Erkenntnisse. Genauso kann der Kurvenradius unterschiedlicher Mischungsverhältnisse von plus und minus 25 % beim Airstone System deutlich vom Radius bei 0 % unterschieden werden. Damit erscheint ein Einsatz dielektrischer Sensorik zur Untersuchung des Mischungsverhältnisses, beispielsweise beim Einsatz in der Windkraft, möglich.

Zur Fortführung der begonnenen Arbeiten wird ein Modell für die Berechnung des Aushärtegrades basierend auf den Sensordaten generiert und bereits angewandt [14]. Dies ermöglicht einen direkten Rückschluss von den Messdaten auf den Aushärtegrad. Für die Weiterführung der in Bezug auf das Mischungsverhältnis gewonnenen Erkenntnisse ist es ebenfalls erforderlich ein theoretisches Modell zur Klärung der verschiedenen Einflussgrößen wie Temperatur, Aushärtegrad und Mischungsverhältnis auf den Nyquist Plot zu erstellen. Dieses theoretische Modell müsste nachfolgend in ein Berechnungsmodell überführt werden, um bei Kenntnis der Temperatur auf Basis der Impedanzwerte das Mischungsverhältnis zu bestimmen.

Für Aussagen zur Genauigkeit des Messsystems ist es weiterhin erforderlich die Empfindlichkeit und Auflösung des Messsystems zu bestimmen. Also dementsprechend die Frage ob bereits kleine Abweichungen des Mischungsverhältnisses, beispielsweise bei einer leicht verstopften Düse, präzise bestimmt werden können. Dies gilt genauso für die Richtung der Abweichung (mehr Komponente A oder B). Bei einer präzisen Bestimmung des Mischungsverhältnisses eröffnet dies der dielektrischen Sensorik völlig neue Anwendungsfelder im Bereich der Qualitätssicherung bei der Infusion oder Injektion von Faserverbundbauteilen.

Literaturverzeichnis

- [1] S. Helmut, Konstruieren mit Faser-Kunststoff-Verbunden, Darmstadt: Springer Verlag, 2005.
- [2] G. W. Ehrenstein, Faserverbund-Kunststoffe, München: Carl Hanser Verlag, 2006.
- [3] P. Ermanni, Vorlesung zu Composites Technologien, ETH Zürich, 2004.
- [4] R&G Faserverbundwerkstoffe GmbH, Handbuch Faserverbundwerkstoffe, 2009.
- [5] Hexcel, „de.hexcel.com,“ [Online]. Available: <http://de.hexcel.com/Products/Prepregs-and-Resins/HexFlow-Infusion-Resins-for-Aerospace>. [Zugriff am 27 01 2018].
- [6] O. Epoxy, „olinepoxy.com,“ [Online]. Available: <https://olinepoxy.com/products/airstone/>. [Zugriff am 27 01 2018].
- [7] S. Gäbler, Untersuchung des Anwendungspotenzials der Hochfrequenzwirbelstrommesstechnik zur Charakterisierung dielektrischer Eigenschaften von Epoxidharzen und Faserverbundmaterialien, Dresden, 2017.
- [8] M. Demleitner, Dielectric Analysis for Thermoset Cure Monitoring in the Resin Transfer Moulding Process, Bayreuth, 2016.
- [9] NETZSCH-Gerätebau GmbH, „Dielektrische Analyse des Aushärteverhaltens - Methode, Technik, Applikationen,“ August 2015. [Online]. Available: <https://files.vogel.de/vogelonline/vogelonline/companyfiles/5201.pdf>. [Zugriff am 20 Januar 2018].
- [10] L. Huan, The Handbook of Dielectric Analysis and Cure Monitoring, Boston, 2014.
- [11] Synthesites, „synthesites.com,“ [Online]. Available: <http://www.synthesites.com/ipage.php?p=146&l=11>. [Zugriff am 27 01 2018].
- [12] Hexcel Corporation, *HexFlow RTM6 180°C mono componente epoxy system for Resin Transfer Moulding and Infusion technologies - Product Data*, Hexcel Corporation, 2016.
- [13] Olin Corporation, *Airstone 88- Experimental Epoxy Infusion System Data Sheet*.

- [14] D. A. Kühn, „Aussage zum Zusammenhang zwischen Sensorsignal und Vernetzungsgrad,“ DLR/FA, Stade, 2017.
- [15] Linseis, „linseis.com,“ [Online]. Available: <https://www.linseis.com/de/unsere-produkte/dielektrische-analyse/>. [Zugriff am 27 01 2018].
- [16] M. Wiedemann, „CFK - Status der Anwendung und Produktionstechnik im Flugzeugbau. Faszination Karosserie,“ 25. März 2009. [Online]. Available: <http://elib.dlr.de/61319/>. [Zugriff am 24. 02 2018].
- [17] M. Wiedemann, „CFK - CFK – Status der Anwendung und Produktionstechnik im Flugzeugbau. Faszination Karosserie,“ 25 März 2009. [Online]. Available: <http://elib.dlr.de/61319/>. [Zugriff am 24 Februar 2018].
- [18] D. E. Witten, M. Sauer und M. Kühnel, „Composites Marktbericht 2017,“ 2017. [Online]. Available: https://www.avk-tv.de/files/20171026_avkcev__marktbericht_2017.pdf. [Zugriff am 18 Februar 2018].