



- > Wissen schafft Fortschritt®
- » Strahlungshärtung von CFK Förderprojekt MAI SFE

gefördert vom BMBF Förderkennzeichen 03MAI07B



Bundesministerium für Bildung und Forschung

- > Technische Mitteilung 20180123
- Dr. Stefan Loibl Experte f
  ür Analytik und Composites stefan.loibl@gwp.eu
- Dr. Julius Nickl Geschäftsführer GWP Julius.nickl@gwp.eu

 GWP Gesellschaft für Werkstoffprüfung mbH

 Georg-Wimmer-Ring 25
 ☎ +49 (0)8106 994 110

 D-85604 Zorneding/München
 ≞ +49 (0)8106 994 111

info@gwp.eu
➡ www.gwp.eu



GWI

# 1. Zusammenfassung

Diese technische Mitteilung fasst die Ergebnisse des Förderprojekts MAI-SFE (Förderkennzeichen 03MAI07B, Laufzeit 09/13 – 08/16) zusammen. Die Zielsetzung des Projektes war es, als Alternative zu dem bekannten RTM<sup>1</sup> Verfahren, die Machbarkeit einer individuellen Faserablage für flächige (dreidimensionale) Bauteile durch "nasses" Ablegen von Rovings<sup>2</sup> mit einem nachgeschalteten, räumlich begrenzten Start der Aushärtung nachzuweisen.

Im Rahmen des Projekts wurden durch GWP Harzsysteme, -komponenten und Initiatoren entwickelt und untersucht, die die schnelle strahlungsinduzierte Härtung in einem One-Step-Prozess erlauben. Hierzu wurden von GWP die Wirkzusammenhänge einer Vielzahl von Harzen mit unterschiedlichen Strahlungsarten untersucht. Dabei wurde auch das Wirkprinzip der röntgenstrahlinduzierten Härtung nachgewiesen. Vor dem Hintergrund einer Nutzwert-Technologie-Betrachtung wurde gemeinsam mit dem Projektpartner das UV-härtende Harzsystem DELO KATIOBOND GE VE113740 für die weitere Projektarbeit gewählt.

Auf dieses Harz abgestimmt wurde eine umfangreiche Sensorik entwickelt, die die Inline-Charakterisierung wichtiger Prozessparameter an einer Laborwickelanlage erlaubt. Weiterhin wurde in Laborversuchen nachgewiesen, dass die angewandte Technologie der THz-Spektroskopie das Potential besitzt, um den Aushärtegrad berührungsfrei, im Volumen und in ausreichend kurzer Messzeit zu bestimmen.

Bei der Durchführung der Prozessversuche zur Herstellung erster Probekörper zeigte sich, dass das Gesamtsystem in der Aushärtung sehr empfindlich auf eine Vielzahl von Parametern (z.B. Bestrahlungsintensität, Vorheiztemperatur, Rovingdicke) reagiert und es systematische Abweichungen zwischen den Ergebnissen statischer und dynamischer Versuche gab.

Bis zum planmäßigen Projektabschluss durch GWP konnte keine Herstellung von Mehrschicht-CFK-Laminaten erreicht werden. GWP unterstützte den Projektpartner auf freiwilliger Basis über den Projektabschluss hinaus (u.a. Betrieb der Sensorik) mit ersten Erfolgen bei der Herstellung von Laminaten.

Für den MAI SFE Prozess in seiner derzeitigen Form wurden die entscheidenden Stellgrößen und Prozessparameter identifiziert, um in zukünftigen Untersuchungen den Prozess zu optimieren und erfolgreich zu gestalten. Eine Weiterführung des Projekts ist aufgrund dieser Vorarbeiten bzgl. der Systematik erfolgversprechend.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Resin Transfer Moulding = Harz-Injektionsverfahren

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Rovings (dt. Faserbündel oder Faserstränge) sind Bündel von endlosen, gestreckten Fasern (Filamente).

# Inhalt

1.	Zusammenfassung	2
2.	Aufgabenstellung	4
3.	Voraussetzungen	4
4.	Planung und Ablauf des Vorhabens	5
5.	Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Beginn des Projekts	5
5.1.	Bekannte Verfahren	5
5.2.	Patenlage / bestehende Schutzrechte	6
6.	Zusammenarbeit mit anderen Stellen	6
7.	Darstellung der erzielten Ergebnisse und der Verwendung der Zuwendung	7
7.1.	AP 1: Projektleitung / Projektkoordination durch BMW	7
7.2.	AP 2: Konzepte / Voruntersuchungen / Wirkzusammenhänge	7
7.2.	1. Voruntersuchungen des Harzes und des Reaktionsstarts und Lastenheft	7
7.2.	2. Aushärtung von Harzen, bzw. Laminaten, mit Röntgenstrahlung	10
7.2.	3. Auswahl einer Härtungsmethode	11
7.2.	4. Sensorik und Rückkopplungsmöglichkeiten	11
7.2.	5. Vorarbeiten zur Aushärtesensorik	12
7.2.	6. Bewertung der Ergebnisse aus AP 2	12
7.3.	AP 3: Herstellung FICU	12
7.3.	1. Integration der Sensorik in den FICU (AP 3.2.3 & 3.2.7)	12
7.3.	2. Aushärtekinetik mittels THz-Spektroskopie	14
7.3.	3. Bewertung der Ergebnisse aus AP 3	17
7.4.	AP 4:Versuchsprogramm zum Nachweis der Arbeitshypothesen	17
7.4.	1. Ergebnisse der Prozesscharakterisierung (AP 4.1.2)	17
7.4.	2. Probekörperherstellung -und Prozesscharakterisierung (AP 4.1.4)	21
7.4.	3. Abweichungen zwischen statischen und dynamischen Experimenten	23
7.4.	4. Bewertung der Ergebnisse aus AP 4	25
7.5.	Zusammenfassung der Ergebnisse	25
8.	Verwertung der Ergebnisse, Nutzen für GWP	26

GWI

# 2. Aufgabenstellung

Die Zielsetzung des Projektes war es, als Alternative zu dem bekannten RTM<sup>3</sup> Verfahren, die Machbarkeit einer individuellen Faserablage für flächige (dreidimensionale) Bauteile durch "nasses" Ablegen von Rovings<sup>4</sup> mit einem nachgeschalteten, räumlich begrenzten Start der Aushärtung nachzuweisen. Die Philosophie ist dabei die Möglichkeit der konsequenten Ausrichtung der Kohlenstoff - Fasern. Die Fasern sollen so abgelegt und gebündelt werden, dass sie optimal in Richtung der Kraftlinien liegen. So sind bauteilspezifische und individuell anpassbare lokale Orientierungsänderungen sowie Wandstärkenänderungen möglich.

Einzigartig im Vorhaben MAI-SFE ist, dass ausgehend vom Roving alle weiteren Teil-Prozessschritte in einer "fast impregnation and curing unit", kurz FICU, als Kerneinheit erfolgen. Diese wiederum teilt sich in eine "fast impregnation" und in eine separate "curing unit", was eine signifikante Reduzierung der Prozessschritte und einen daraus resultierenden Innovationssprung, der mit diesem Projekt verfolgt wird, ermöglicht.

In einem "fast impregnation"- Schritt wird ein Roving statt einer vorgelagerten Prepregfertigung erst unmittelbar vor Ablage mit Harz als Teilprozess des aus nur einem Prozessschritt bestehenden SFE-Prozesses getränkt.

Bezüglich der Harzaushärtung sollte in diesem Projekt auch eine völlig neue Technologie, das indirekte, strahlungsinduzierte Aushärten, erforscht und angewendet werden. Dazu wird mittels einer "curing unit" das imprägnierte Material einer durchdringenden Strahlung ausgesetzt, die ihrerseits direkt zur Aushärtung führt oder die, dem Harz beigemischten Komponenten, zur Abstrahlung von Licht im UV-Bereich aktiviert, was schließlich den eigentlichen, bekannten Aushärtevorgang in Gang setzt.

Es war in dem Projekt der Nachweis der Funktionsfähigkeit einer FICU als Kerneinheit angestrebt. In dem verfügbaren Zeitrahmen wird die Machbarkeit des Gesamtsystems als Grundlage für eine spätere Serienentwicklung vorbereitet.

Es war Zielsetzung der Projektpartner, dass gegen Projektende alle offenen Punkte, die für eine Serienreife erforderlich sind, identifiziert und bewertbar sind.

# 3. Voraussetzungen

BMW besitzt als Automobilhersteller umfangreiches Know-How und Erfahrung im Bereich Leichtbau, insbesondere auch bei der Entwicklung und Herstellung von CFK-Bauteilen. Dabei wird CFK einerseits als Werkstoff für Fahrzeugkomponenten wie Abdeckungen, Interieurleisten und Strukturelemente verwendet, aber auch als Material für die Karosserie bei den Fahrzeugen i3 und i8. Besonders nachteilig sind bei dieser Technik die immer noch hohen Produktionskosten, was dazu führt, dass die CFK Technik in der Vergangenheit nicht die Verbreitung finden konnte, die wünschenswert gewesen wäre.

Die GWP Gesellschaft für Werkstoffprüfung arbeitet seit mittlerweile 40 Jahren auf dem Gebiet der angewandten Werkstofftechnik unter dem Motto "Wissen schafft Fortschritt<sup>®</sup>". Dabei werden die Bauteil- und Werkstoff-Qualität in akkreditierten Laboren gesichert, materialwissenschaftliche Entwicklungen unserer über 1.000 Kunden begleitet und (spektakuläre) Schäden analysiert. Das innovative High-Tech-Prüf- & Materiallabor GWP betreibt eine einzigartige Labor- und Werkstatt-Landschaft. Ausgewiesene Experten nutzen diese Labor-Daten und entwickeln Lösungen zu komplexe Fragestellungen für neue Produkte. Zudem betreiben unsere 10 Experten mit ihrem Wissen und Erfahrung Schadensanalytik auf hohem Niveau.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Resin Transfer Moulding = Harz-Injektionsverfahren

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Rovings (dt. Faserbündel oder Faserstränge) sind Bündel von endlosen, gestreckten Fasern (Filamente).

Beide Projektpartner besitzen zusammen das Potential das angestrebte, anspruchsvolle Entwicklungsziel zu erreichen und so eine innovative Methode zur Herstellung von CFK-Laminaten zu entwickeln. Dabei steht v.a. der Bedarf der Automobil-Industrie an schneller, lastpfadoptimierter Bauteilherstellung aus harzgebundenen C-Fasern im Vordergrund.

# 4. Planung und Ablauf des Vorhabens

Die Schwerpunkte der Forschungstätigkeiten liegen in

- Erarbeitung der Wirkzusammenhänge
- Herstellung FICU (ersetzt Textilprozess, Preforming und RTM) bis BBÜ (<u>Betriebsbereite</u> <u>Ü</u>bergabe)
- FICU Testprogramm
- Bestätigung der Machbarkeit des Gesamtsystems
- Labormuster (Rohr, Platte, Hutprofil) gemäß Spezifikation erstellen. Wie bereits erwähnt, sollen die Muster zunächst auf wickelbaren Körpern basieren.
- Konzipierung der Industrialisierung

Die oben aufgeführten Punkte wurden in vier Teilprojekte (Arbeitspakete) mit jeweiligen Meilensteinen gegliedert:

AP 1: Projektleitung / Projektkoordination durch BMW

- AP 2: Konzepte/Voruntersuchungen / Wirkzusammenhänge
- AP 3: FICU Herstellung
- AP 4: Betrieb und Modifikation des FICU

Entsprechend üblicher Vorgehensweisen wurde eine Projektstruktur und Organisation aufgebaut und im Startworkshop unter Teilnahme der übergeordneten Stellen (PTJ, MAI Carbon, Geschäftsleitung GWP, Projektleitung BMW) präsentiert und abgestimmt.

Der Projektstatus wurde zudem im Kompetenznetzwerk CFK innerhalb der BMW Group gemonitort.

Jedes Teilprojekt hatte einen Teilprojektleiter und einen Steckbrief mit zugeordneten Inhalten, Terminplänen und Statusberichten. Jedes Teilprojekt war mit Mitarbeitern aller Projektpartner besetzt, so dass hier die bestmögliche Kommunikation möglich ist.

Im wöchentlichen Rhythmus fand die Projektsteuerung und –abstimmung statt. Die Ergebnisse und Aufgaben wurden in einer LOP (list of open points) dokumentiert. Die Teilprojekte stellten hier Ihre Ergebnisse vor. Notwendige Entscheidungen wurden hier zeitnah gefällt.

Zur gemeinsamen Dokumentation der Ergebnisse und als Plattform des sicheren Daten- und Informationsaustausches wurde seitens BMW die B2B Plattform mit dem Panama- Laufwerk zur Verfügung gestellt.

# 5. Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Beginn des Projekts

# 5.1. Bekannte Verfahren

Zum Zeitpunkt der Antragsstellung waren im Wesentlich die im Folgenden aufgeführten Methoden zur Herstellung und Bearbeitung von CFK-Laminaten bekannt:

- Spritzlaminieren
- LFI-Verfahren (Long Fiber Injection)
- Filamentwickeln

GWF

- Pultrusion
- Resin Transfer Moulding (RTM)
- Prepreg Moulding
- Automated Tape Placement
- Fiber Placement
- Rapid Prototyping Manufacturing

Neben vielfältigen Nachteilen ist allen genannten Verfahren gemein, dass die Bauteile nach dem konventionellen Prozess in vielen Einzelschritten hergestellt werden. Ziel des Vorhabens MAI-SFE war es, möglichst viele Vorteile aus der Vielzahl der Verfahren zu nutzen, neu miteinander zu verbinden und mit einer deutlichen Reduzierung der Arbeitsschritte die Fertigungskosten zu senken.

# 5.2. Patenlage / bestehende Schutzrechte

### Schutzrechte Dritter:

Durch das Vorhaben – insbesondere durch die Verwendung der hier zu entwickelnden Materialien und Technologien – wurden nach dem Stand der Recherchen vor Projektbeginn Rechte Dritter (Patentrechte oder Gebrauchsmusterschutz) nicht verletzt.

Die folgenden US Patente, die ähnlich gelagert sind, wurden nicht tangiert:

- US-Patent US7832442: Apparatus and method for manufacture and use of composite fiber components; Veröffentlicht: 16-11-2010; /1/
- US-Patent US7093638: Apparatus and method for manufacture and use of composite fiber components; Veröffentlicht: 22.8.2006; /2/
- PCT-Patentanmeldung WO2005091912 : Apparatus and method for manufacture and use of composite fiber components; Veröffentlicht: 10.6.2005 /3/ mit zusätzlichem Recherchebericht EP1730336 (A4); Veröffentlicht: 8-4-2009 /4/

Diese Patente wurden bislang nur in und für die USA erteilt. Für die EU war zum Zeitpunkt des Projektbeginns ein Rechtsverlust durch Fristversäumnisse wahrscheinlich.

# Patente und Schutzrechte der Partner:

Die GWP hat eine Anmeldung zum Patent eingereicht mit umfassenden Rechten an einer indirekten Aushärtung zu Polymeren

- PCT-Patentanmeldung EP 13157146.5: Verstärkter Kunststoff und Verfahren zu dessen Herstellung

# 6. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Eine Vernetzung mit anderen MAI Projekten war nicht gegeben. Es wurde bewusst auf eine aktive Zusammenarbeit verzichtet, da keine inhaltlich tangierenden Projekte bekannt sind.

Für die Messungen des Aushärtegrades mittels THz-Spektroskopie wurde mit Herrn Dr. Uli Schmidhammer<sup>5</sup>, Université Paris-Sud kooperiert.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Jetzt Teratonics SAS

# 7. Darstellung der erzielten Ergebnisse und der Verwendung der Zuwendung

Im Folgenden werden die, in den von GWP betreuten Arbeitspaketen, erzielten Ergebnisse dargestellt, sowie deren Bedeutung in Hinblick auf festgelegte Ziele und ihre Notwendigkeit für den Erfolg des Gesamtprojekts bewertet.

# 7.1. AP 1: Projektleitung / Projektkoordination durch BMW

Die Projektleitung und -koordination erfolgte durch BMW. Für Details s. Kap. 4.

# 7.2. AP 2: Konzepte / Voruntersuchungen / Wirkzusammenhänge

In Voruntersuchungen sollten Harzsysteme und Aushärtemethoden identifiziert werden, die die Erfüllung der folgenden Anforderungen ermöglichen:

- Aushärtegrad des Harzes größer 70% innerhalb von 30 ms
- Harz ist gleichzeitig in der Lage, einen Roving zu infiltrieren und
- mindestens eine Lagenhaftung ähnlich der heutigen RTM Systeme zu erreichen.

Dazu wurden durch GWP auf dem Markt verfügbare Systeme gescreent, mögliche Strahlungsarten für die Aushärtung untersucht und bewertet sowie geeignete Methoden zur Charakterisierung des Aushärtegrades etabliert. In Hinblick auf eine mögliche Aushärtung mittels Röntgenstrahlung sollten geeignete Dotierungsmaterialien und Strahlungsenergien identifiziert werden. (AP 2.1.1: Harzformulieren, Dotierung und Prüfung, sowie AP 2.1.4: Untersuchungen zur Initiierung des Reaktionsstarts). Details s. Kap 7.2.1-7.2.3.

Zusätzlich wurde als Vorbereitung für die Konstruktion des FICU (AP 3) ein Konzept für die Sensorik entwickelt, geeignete Lösungen zur Charakterisierung der wichtigsten Prozessparameter sowie des Aushärtegrades ausgewählt und deren projektspezifische Eignung validiert (AP 2.1.7: Sensorik und Rückkoppellungsmöglichkeiten). Details s. Kap 7.2.4.

# 7.2.1. Voruntersuchungen des Harzes und des Reaktionsstarts und Lastenheft

Ausgehend von den Eigenschaften bereits bekannter und in Anwendung befindlicher Harzsysteme sowie vor dem Hintergrund der Anforderungen des MAI-SFE-Prozess (Transportgeschwindigkeit Roving bis zu 6 m/s) wurde folgendes Lastenheft für das Harz aufgestellt:

#### Ziel-Harzeigenschaften

9	
Mischviskosität bei Verarbeitungstemp.:	< 100 mPas
Härtezeit:	< 30 ms; > 60 % Aushärtegrad (DSC) bei
	Materialablage (1. Produktionsschritt)
Glasübergangstemperatur Tg:	> 100 °C (DSC Midpoint 1. Aufheizung),
	Ziel > 120°C
Aushärtegrad:	> 98% am Laminat gemessen (evtl. inkl. Tempern)
Lagerstabilitäten Rohstoffe:	> 12 Monate; Lagerung bei Raumtemperatur (Harz bis 80°C)
Benetzungsfähigkeit von C-Fasern:	tbd, Benutzungstest
Chemie	offen, nicht eingeschränkt
Kosten	ähnlich Massenharz

# Gewünschte Prozessparameter

GWF

< 6 %
max. 125 °C zulässig
tempern möglich
Ziel ist es den Temperschritt zu vermeiden
Komponententemperaturen (abhängig von Viskosität u. Reaktivität)

#### Gewünschte Werkstoffkennwerte (Reinharzsystem)

Geeignet für Automotive- Anwendung im S	Strukturbereich
Basisdaten:	
Zugfestigkeit:	> 75 MPa
Bruchdehnung:	> 5 %
E-Modul:	> 2500 MPa
Bruchzähigkeit GIC (in Anlehnung an ISO	13586): > 200 $\pm$ 20 J/m² Verbesserung hinzu > 500 J/m²
Erfüllung REACH- Anforderung	ја

Um ein System zu finden, das möglichst viele der oben genannten Eigenschaften erfüllt, wurden zu Beginn ca. 40 Systeme mit unterschiedlichen Härtungsmechanismen untersucht. Dabei galten v.a. Epoxide und Acrylate aufgrund ihrer UV-Härtbarkeit als aussichtsreiche Kandidaten; zusätzlich wurden Polyurethane, Polyimide, Polyamide, Polyester, Benzoxazine und Bismalein-Imide untersucht.

Weiterhin wurden die **vorhandenen** Harze mit kommerziell verfügbaren Photoinitiatoren versetzt, um ihre Aushärtungskinetik zu modifizieren und zu beschleunigen.

Als Methoden der Härtung wurden, abgestimmt auf das jeweilige Produkt, Strahlungshärtung sowie thermische Härtung erprobt. Die Strahlungshärtung erfolgte mit einer UV-LED-Strahlungsquelle (z.B. Delolux 20, 400 nm Wellenlänge, Leistung: 0,2 W/cm<sup>2</sup>), als Alternative wurde Röntgenstrahlung (s. Kap. 7.2.2) untersucht; Elektronenstrahlhärtung konnte aufgrund des hohen apparativen Aufwands nicht durchgeführt werden.

Die thermische Härtung erfolgte bei 90 °C mit bis zu 30 min. Als Alternativen wurden Härtung mit Mikrowellen und IR-Strahlung in Erwägung gezogen. IR-Strahlung führte nach ca. 30 min zur Aushärtung vieler Systeme; mit Mikrowellenstrahlung konnten keine befriedigenden Ergebnisse realisiert werden.

GWI

	Typ <i>i</i> Akronym	Bezeichnung in Entsch.matrix	Harz- Nr.	Zugfestigkeit [Mpa]	Bruchdehnung [%]	Querzug [Mpa]	E-Modul [Mpa]	Tg ['C]	Shore Härte D	Aushärtegrad [%]	Vol. Schwund [½]	Bruchmechanik Gic [J/m']	Mischviskosität [mPas]bei 25°C	Mischviskosität [mPas]bei 80°C	Temperatur- beständigkeit [°C]	keine Viskositätserhöh ung bei Stillstandzeiten bis 1h	Härtezeit zur Erreichung Aushärtegrad >60% < 30ms	Härtezeit zur Erreichung Aushärtegra d>60% < 30ms
																	1197	thermizek
	Eposide																00	thermisch
	FP	MM1	1	75	7	50	3000	104		0.98	6	200	9400	60				180
2	EP	HU1						150				230	350	20				
3	EP	HU 2		125	7.5		2900	95				200	380	15				
ł.	EP	HU 3		125	11		2900	100					500					
5	EP	D01	6	24	3		1100	130	58		3,7		1300				3	
;	EP	D0 2	7	23	84		113	42	58		3		1100				10	
,	EP	BA1	10															
3	EP	BA2	8	68			3200						500					
	EP	BA 3		68,9	4,2		2890	150					1250	60				
0	EP	P01	23					54	80		1,42		80		-40 - 120		60	
1	EP	HE 1																
2	EP	PA1	28	17,3	1		3132	150	80-90		1,25		400		-40 - 180			1800
3	EP	PA2	31				2200	>75	65-85						-40 - 180			
4	EP	SI1		73	5,1		3080	61				25000	730					
5	EP	SI 2			5,7		3200	80				29000	200					
6	EP	SI 3					25000	114					960	35				2400
7	EP	D0 3	48		2	44	2950	138					90				0,3	
	Urethan					_				_	_			_		_		_
8	PU	HK1		80			2800	115										
9	PU	HK 2		90			3100	125										
	PU	HU4											4050					
	PU	PA3						-40			2,4		1250				10	
÷.	FU	EA4			161		324	-20			3		1500				10	
å.	PU	DAS																
-	Polycowi	BAU	_	_		_	_			_	_	_	_		_	_	_	_
5	PAC	DAE								_			2000				E	
e	PAC	PAG											2000				9	
7	PAC	004		e	215		17	70			5.4		2000				10	
8	PAC	005	15	23	84		113	42			3		11000		.40.150		10	
9	PAC	P02	24	27	50						, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,		900		10 100		45	
0	PAC	PA5	29					85			26				-40 - 150		5	
1	PAC	PA6	30	50.8	3.6		2500	80					60		-55 - 135		5	
	Polyester																	
2	PE	BA7																
3	PE	DP1											2250				600	900
4	PE	SI 4	32										2250				600	900
	Thiol-en																	
5	SH	BB1																
	Benz-Oxazin																	
6	BX	HK 3	20	160			4500					112						
_	Bismalein-Imid																	
17	BMI	HE 2																
	Polyimid																	
8	PI	UR1																

Abbildung 1: Marktscreening von Harzsystemen

Die mechanische Eignung der Harze wurde durch Zugprüfungen an ausgehärteten Prüfstäben in der Form 1BA (ISO 527-2) ermittelt.

Untersuchungen zum Aushärteverhalten erfolgten mittels dielektrischer Analyse nach ASTM 2039 -04 ("Standard test method for determining and reporting dynamic dielectric properties"). Als Hardware kam dabei ein DEA ALPHA Analyser der Fa. Novocontrol mit Integralelektroden zum Einsatz.



Abbildung 2: Messaufbau für dielektrische Analyse



Abbildung 3: Integralelektrode mit Harz

Die Anbindung der Harzmatrix an die Fasern wurde durch Schliffbilder von manuell hergestellten Laminaten in Bezug auf Imprägnierung der Fasern sowie die Anbindung der Filamente ans Harz beurteilt.

Als das am besten für die festgelegten Anforderungen geeignete System wurde das Versuchsprodukt DELO KATIOBOND GE VE113740 der Firma DELO identifiziert. Es handelt sich dabei um ein einkomponentiges, kationisch härtendes modifiziertes Epoxidsystem, das durch UV-Bestrahlung voraktiviert wird und nachgetempert werden kann. Das Produkt erfüllt in vielen Bereichen die im Lastenheft geforderten Eigenschaften und übertrifft diese z.T. sogar.

Tabelle 1: Eigenschaften des Harz-Systems DELO KATIOBOND GE VE 11374	40
(Herstellerangaben)	

Eigenschaft	lst-Wert	Soll-Wert			
Härtezeit	30 ms bei 1,2 W/cm <sup>2</sup> Verarbeitbarkeit ca. 120 s	< 30 ms			
E-Modul	2950 MPa	>2500 MPa			
Glasübergangstemperatur	138 °C	>100 °C			
Mischviskosität	90 mPas (bestimmt bei 45 °C)	<100 mPas			
Zugfestigkeit (Querzug)	44 MPa (ungetempert)	>50 MPa			

#### 7.2.2. Aushärtung von Harzen, bzw. Laminaten, mit Röntgenstrahlung

Die Aushärtung von Harzen mit Röntgenstrahlung basiert auf der Anregung von Szintillatoren. Szintillatoren (auch "Down Converting Phosphor", DCP, genannt) sind Materialen, dessen Moleküle beim Durchgang von energiereichen Photonen (z.B. Röntgen- oder Gammastrahlung) angeregt werden und die Anregungsenergie in Form von Licht (UV oder sichtbares) abgeben.

In Hinblick auf MAI SFE war dabei die Idee, Szintillatoren über das ganze Laminat verteilt einzubringen und somit das Harz im Volumen durch Anregung mit Röntgenstrahlung oder Elektronenstrahlen, die zu lokaler Anregung mit UV-Strahlung führt, auszuhärten.

Zur Prozessentwicklung wurden etwa 40 kommerziell sowie in der Forschung verfügbare Szintillatoren auf ihre Eignung unter den folgenden Kriterien geprüft:

- starke Absorption von Röntgenstrahlungen (5 100 keV)
- emittierte Lichtwellenlänge passend zum Photoinitiator
- luft- und wasserstabil (nicht hygroskopisch)
- stabil im Reaktionsgemisch bzw. -prozess
- Korngröße im µm Bereich

Nach Abgleich mit den zur Verfügung stehenden, bzw. in den Harzen verwendeten Photoinitiatoren wurden Calciumwolframat (CaWO<sub>4</sub>), Bismuth(III)oxid (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), dotierte Lutetium-Aluminiumgranate (LuAG:Pr, LuAG:Pd) von TOM Taylored Optical Materials, Prof. Jüstel, Münster, sowie der Szintillator TL-0076 UV DCP (Lot 11318010) verwendet.

Erste Versuche zur Bestrahlung mit Röntgenstrahlung unterschiedlicher Energien und Intensitäten (im Röntgendiffraktometer, Röntgenfluoreszenzgerät sowie CT-Anlage) zeigten die prinzipielle Machbarkeit des Ansatzes: es wurden nach einigen Minuten ausgehärtete Proben erzielt. Demgegenüber konnte mit den geringen Intensitäten des Elektronenstrahls in einem Rasterelektronenmikroskop keine Aushärtung erzielt werden.

Um das große Potential dieses Ansatzes zu nutzen ist aus Sicht von GWP eine umfangreiche Abstimmung des Harzsystems (insbesondere der Photoinitiatoren), der

GWI

Szintillatoren sowie der Strahlungsquelle notwendig. Dies könnte neue effiziente und maßgeschneiderte Lösungen zur Aushärtung von Composite-Werkstoffen ermöglichen.

#### 7.2.3. Auswahl einer Härtungsmethode

Die einzelnen Harzsysteme und der Härtungsmethoden wurden anhand einer Entscheidungsmatrix in ihrem Potential beurteilt.

Die einzelnen Punkte werden je nach Material in einer Skala von 1-5 bewertet und entsprechend ihrer Umsetzbarkeit gewichtet. Für die weiteren Versuche wurde das Harz DELO KATIOBOND GE VE113740 in Kombination mit UV-Strahlung ausgewählt. GWP sah und sieht nach wie vor in der präsentierten Härtung durch Röntgendurchstrahlung mindestens genau so großes Potential für industrierelevante Anwendungen.

Technologie Status	100%	Nutzwert	100%
Kennwerte Mechanik Zugfestigkeit > 75 MPa; Bruchdehnung > 5% Querzug = 50 MPa E-Modul > 3000 MPa Glasübergangstemperatur > 95 °C Tg Midpoint 1. Aufheizung, Ziel > 120°C Aushärtegrad > 98 %	25%	Anwendungsbreite und Flexibilitätspotential Einsatzspektrum Flexibilität Wirtschaftlichkeit und Volumenfähigkeit Zykluszeit Endkonturnähe Automatisierungsgrad	15%
Bruchmetnischer Reaktonisschwund < 6% Bruchmechanik Gic= (200 ± 20) J/m² Ziel > 500 J/m² Erfüllung Prozessanforderungen Mischviskosität < 500 mPas Härtezeit zur Erreichung Aushärtegrad >60% < 30ms Entwicklungspotential	25% 50%	Investition Bauweisen Verbindungstechnik Bauteilkomplexität Kraftflussgerechte Gestaltung Funktionsintegration Bauteilgenschaften Until biotekat	25%
		Maisnangkeit Faservolumengehalt Faserlänge Nachhaltigkeit Recyclierbarkeit mögliche Recyklateinsatzquote Material- und Ressourceneffizienz	10%
Abbildung 4: Technologie-Status (X- Achse)		Abbildung 5: Nutzwert (Y-Achse)	

#### 7.2.4. Sensorik und Rückkopplungsmöglichkeiten

Im Folgenden werden die zu überwachenden Prozessparameter und die zugehörige Sensorik des FICU vorgestellt:

- Die Fadenspannung vor der Ablage des Rovings auf der Trommel wird mittels eines Radialkraftsensors der Firma Honigmann (Modell RFS150) bestimmt. Die Nennmesskraft liegt bei 300 N.
- Die Temperatur des Harzbades wird berührungslos mittels eines Pyrometers ("IR-Thermometer") der Firma Optris (Modell OPTCTLT20CB3) überwacht.
- Zusätzlich wird die Temperatur des Rovings nach Ablage auf der Trommel an drei Stellen gemessen, um den Temperaturverlauf bei der Aushärtung des Harzes zu verfolgen. Als Sensor kommt das gleiche Modell der Firma Optris zum Einsatz, das für das Harzbad verwendet wird.
- Der Füllstand des Harzbeckens wird mit Hilfe eines Ultraschallsensors der Firma SICK (Modell UC4-13346) überwacht, der die Oberfläche des Harzspiegels detektiert.
- Die Ablegegeschwindigkeit des Rovings, bzw. die Geschwindigkeit der Trommel wird mit Hilfe einer Lichtschranke der Firma SICK (Modell GL6-P1111) überwacht.
- Um eine gleichbleibende Leistung der UV-Strahler zu gewährleisten wird ein UV-Handmessgerät zur regelmäßigen Kontrolle der Bestrahlungsstärke verwendet.

- Die Stromaufnahme des Sekundärantriebs kann aus der Steuerung des FICU ausgelesen werden.
- Die Breite, Dicke und Gassigkeit des Rovings werden online mittels einer monochromen CMOS-Kamera erfasst.

#### 7.2.5. Vorarbeiten zur Aushärtesensorik

Als Grundlage für eine später am Gerät notwendige Aushärtesensorik war es das Ziel von AP 2, Methoden zu identifizieren, mit denen der Aushärtegrad von CFK-Laminaten im Volumen insbesondere mit dem ausgewählten Harz DELO KATIOBOND GE VE113740 bestimmt werden kann. Dabei standen v.a. die berührungslose Messung, die Geschwindigkeit der Messung (< 50 ms), die korrekte und reproduzierbare Bestimmung des Aushärtegrades, Aufwand und Messsicherheit im Produktionsumfeld sowie die Verfügbarkeit der Technologie im Vordergrund.

Als mögliche Methoden wurden unterschiedliche Arten der Infrarotspektroskopie (FTIR-ATR, NDIR, NIR-Handspektrometer, MIR-Handspektrometer, Raman-Spektrometrie), THz-Spektroskopie, UV-Fluoreszenzspektroskopie, Ultraschall und LockIn-Thermographie auf ihre Eignung geprüft.

Als einzige der betrachteten Methode ist THz-Spektroskopie dazu in der Lage, den mit Harz getränkten Roving zu durchstrahlen und umfangreiche Informationen zur Kinetik des Aushärteverhaltens im Volumen zu liefern. Weiterhin ist es durch THz-Spektroskopie möglich, die Dicke und (im Prinzip) die Gassigkeit zu analysieren. Dies wurde durch Voruntersuchungen an einem thermisch härtenden Zweikomponenten-Epoxidharz in Kooperation mit Dr. Uli Schmidhammer gezeigt (Details s. Kap. 7.3.2).

### 7.2.6. Bewertung der Ergebnisse aus AP 2

Ziel des AP 2 war es, in Voruntersuchungen Wirkzusammenhänge der schnellen strahlungsinduzierten Harzhärtung systematisch zu verstehen und geeignete Harzsysteme und Methoden für die Konstruktion und den Betrieb der Curing Unit bereitzustellen.

Durch systematisches Screening des Marktes und eigene Entwicklungsbestrebungen konnte ein Harzsystem gefunden werden, das die in einem Lastenheft festgeschriebenen Eigenschaften in fast allen Punkten größtenteils erfüllt oder sogar übertrifft.

Als Methode der Härtung wurde trotz des nachgewiesenen Potentials der Röntgenhärtung die UV-Härtung gewählt.

Weiterhin wurden Sensorik-Lösungen zur In-Line-Überwachung wichtiger Prozessparameter des FICU wie u.a. Temperatur des Rovings, Fadenspannung, Ablegegeschwindigkeit sowie Breite, Dicke und Gassigkeit des Rovings gefunden und für die Integration vorbereitet. Besonderes Augenmerk lag dabei auch auf Methoden zur berührungslosen, schnellen Bestimmung des Aushärtegrades des Laminats. Es konnte in Form von THz-Spektroskopie eine Methodik gefunden werden, deren Eignung an Vorversuchen mit thermisch härtenden Harzen demonstriert wurde.

# 7.3. AP 3: Herstellung FICU

#### 7.3.1. Integration der Sensorik in den FICU (AP 3.2.3 & 3.2.7)

Im Folgenden ist die Integration der in Kap. 7.2.4 beschriebenen Sensorik in den FICU bildlich dokumentiert:



Abbildung 6: Messung des Harzpegels mit Füllstandssensor (Ultraschall)



Abbildung 8: Optische Bestimmung der Spreizqualität



Abbildung 10: Messung der Rovingtemperatur nach Ablage



Abbildung 7: Messung des Pegels mit Füllstandssensor (Ultraschall)



Abbildung 9: Optische Bestimmung der Spreizqualität



Abbildung 11: Messung der Drehgeschwindigkeit der Trommel

Die Messsignale der einzelnen Sensoren werden mit Hilfe einer bei GWP entwickelten Software-Lösung mit frei wählbarer Messrate aufgenommen. Die Datenaufzeichnung basiert auf National Instruments LabView. Während einer Messung werden die Daten visualisiert und in eine Messdatei in Plain-Text exportiert.

Die weitere Analyse der Daten ist dadurch mit gängiger Datenanalyse-Software wie Origin oder auch mit Excel möglich.



Abbildung 12: Software-Interface zur Echtzeit-Aufzeichnung der Messdaten

Die optische Überwachung der Breite, Dicke und Gassigkeit des Rovings erfolgt mit einer Monochrom-CMOS-Kamera (ImagingSource, Modell DMK 23UX174, Auflösung 1920x1200 Pixel, mit 50 mm Objektiv). Diese erfasst mit einer Messrate von bis zu 50 Bildern/Sekunde (standardmäßig 5 Bilder/Sekunde) den Roving, der auf einer weißen Kunststoffrolle in einer Entfernung von etwa 0,3 m umgelenkt wird.

Die Auswertung der Breite erfolgte mittels einer Kantenerkennung durch Grauwertanalyse durch selbst entwickelte Skripte im Softwarepaket ImageJ. In einem definierten Bereich werden die Grauwerte von benachbarten Pixeln verglichen. Der größte Differenzwert wird als Übergang von der weißen Rolle zum schwarzen Roving und somit als Rand interpretiert. Die Umrechnung von Pixelbreiten in Längen erfolgt durch ein Längenmaß, das auf jedem Bild mit aufgenommen wird.

Die Auswertung von Gassigkeiten erfolgt völlig analog: Hier werden jedoch nicht nur die äußeren Ränder, sondern auch Schwarz-Weiß-Übergänge innerhalb des Rovings detektiert und vermessen.

Die Dickenmessung basiert auf dem gleichen Prinzip, jedoch ist es zusätzlich notwendig, die nicht parallele Ausrichtung der Umlenkrolle zum Bildrand zu kompensieren. Dazu wird die weiße Oberkante der Rolle an zwei Stellen links und rechts des Rovings detektiert. Eine durch diese beiden Punkte gelegte Basislinie gilt als Nullpunkt der Messung. Zur Dickenbestimmung wird die Oberkante des Rovings zum Hintergrund an mehreren festgelegten Punkten (ca. 5 Stellen über den Roving verteilt) detektiert und die Differenz zur Basislinie gebildet. Die Umrechnung von Pixeln in Längen erfolgt wie bei der Dickenbestimmung mit Hilfe eines Längenmaßes.

#### 7.3.2. Aushärtekinetik mittels THz-Spektroskopie

Die Verfolgung der Aushärtekinetik und damit verbunden die Bestimmung des Aushärtegrades mittels Terahertz (THz)-Spektroskopie wurde in Form einer Laborstudie in Kooperation mit der Arbeitsgruppe "THz Sensing and Imaging" von Dr. Schmidhammer<sup>6</sup>, am Laboratoire de Chimie Physique, Université Paris Sud, untersucht. Die Untersuchung erfolgte in zwei Schritten:

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> Jetzt Teratonics SAS

- Prinzipieller Nachweis der Machbarkeit an einem langsamen thermisch härtenden Zweikomponenten Epoxid-System

- Untersuchungen am verwendeten Einkomponenten Epoxidsystem DELO KATIOBOND GE VE113740

Die verwendete Messmethode "STRIPP" (**S**ingle Shot **T**Hz Sensing for **R**apid Industrial **P**roduct and **P**rocess Control) basiert auf der Einzelschuss-Detektion (Dauer <0.1 Nanoskunden) von ultrakurzen spektral breiten THz-Pulsen. Das gepulste THz-Signal wird in der Zeitdomäne aufgenommen und unter anderem Parameter wie die Flugzeit (Verzögerung des Signals durch die Probe) sowie die Amplitude (Abschwächung des Signals durch die Probe) des Signals analysiert. Die kontaktfreie Messung ist in Transmission und Reflexion möglich. Die patentierte Einzelschussdetektion in Verbindung mit einem hohen Signal-Rausch Verhältnis erlauben es, auch den ersten, raschen Anteil der UV induzierten Polymerisierung in Echtzeit auf der Millisekunden-Skala aufzulösen.



Abbildung 13: Schematischer Aufbau der THz-Messapparatur, Darstellung für Transmissionsmessungen

# Untersuchungen am thermisch härtenden Harzsystem

In einem ersten Schritt wurde das thermisch härtende Epoxidharz Baxxores ER5500 mit Härter Baxxodur EX5510 charakterisiert. Im Verlauf der Aushärtung ist eine Abnahme des Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  und des Brechungsindexes feststellbar (s. Abbildung 14).



Abbildung 14: Abnahme des Absorptionskoeffizienten und Brechungsindexes bei Aushärtung

Aus dem zeitlichen Verlauf dieser beiden Größen ist eine Evaluierung des Aushärtegrades möglich. Messungen an unterschiedlichen Proben zeigen deutlich die hohe Sensitivität der Methode, den Einfluss unterschiedlicher Probenpräparation (Dicke und Mischverhältnis des Harzsystems)und der Temperatur auf die Aushärtekinetik zu detektieren (siehe Abbildung 14 bis Abbildung 17). Parallel durchgeführte Messungen an verschiedenen Stellen einer Probe zeigen auch, dass lokale Inhomogenitäten des manuell gefertigten Faser-Harzsystems die Aushärtung beeinflussen können (Abbildung 16).





Abbildung 15: Messung an vier verschiedenen Proben des thermisch härtenden Faser-Harz Systems: starker Einfluss von Probenpräparation und äußeren Faktoren auf Aushärtegrad und – kinetik

Abbildung 16: Messung an drei verschiedenen Positionen eines Faser-Harz Systems: Einfluss lokaler Inhomogenitäten der Probe auf Aushärtegrad und –kinetik

#### Untersuchungen am UV-härtenden System

Untersuchungen an DELO KATIOBOND GE VE113740 wurden in Transmission und Reflexion durchgeführt. Die Proben wurden durch präzises Wiegen auf einen Faservolumengehalt von 50 % eingestellt. Zur Bestrahlung wurde eine Lampe mit integrierter Steuerung der Belichtungszeit und -intensität verwendet, die Bestrahlungsstärke wurde am Probenort überprüft Die Probe wurde auf einem Halter aus Aluminium befestigt und, um den Einfluss der Temperatur auf die Aushärtung zu bestimmen, erwärmt. Die Kontrolle der Temperatur erfolgte mittels vorher kalibrierter Referenzsensoren.

Die Messungen zeigen deutlich, dass das verwendete THz-Messgerät dazu in der Lage ist, den Aushärteprozess des verwendeten Harzes inklusive des ersten raschen Anteils zu verfolgen und den Aushärtegrad zu quantifizieren. Aus den vorliegenden Daten ist es möglich zu beurteilen, ob die bestrahlte Probe im Volumen durchgehärtet ist. Unterschiedliche Verarbeitungsbedingungen, vor allem die Temperatur, zeigen dabei einen großen Einfluss auf die Kinetik der Aushärtung. In dem in Abbildung 17 gezeigten Messbeispiel zeigt die rote Kurve das Harzverhalten nach 400ms langer UV Bestrahlung bei Raumtemperatur, die schwarze bei Temperaturerhöhung der Probe auf 40°C, die blaue bei 45° C. Durch Nachbelichten mehrere Minuten nach der ersten, kurzen UV-Bestrahlung über weitere 5 Sekunden wurde die Vollständigkeit der Aushärtung kontrolliert. Diese war im Fall der roten und schwarzen Kurve durch den ersten UV-Puls nicht erreicht worden, während Blau mit praktisch vollständiger Aushärtung auf der vom UV belichteten Seite korreliert wurde. Die Aushärtung wurde auch manuell getestet und bestätigt. Bei höheren Temperaturen wird nicht notwendigerweise ein vollständiges Aushärten erreicht, was auf die

GWP

hohe Komplexität des Vorgangs inklusive des Einflusses der Dicke des Harzes hinweist.



Abbildung 17: Einfluss unterschiedlicher UV-Bestrahlungsbedingungen auf die Aushärtung

Die THz Einzelschuss -Technologie ist Online fähig und kann in das SFE Fertigungsverfahren integriert werden um den Polymerisationsgrad zu verfolgen, wenn gewünscht auch über die Breite des Faserstrangs hinweg. Prozessparameter wie Intensität und Dauer der UV-Bestrahlung können so instantan nachgeregelt werden, um gewünschte Kinetik und Gelierungsgrad des Faser-Harz-Gemisches dauerhaft zu gewährleisten. Die THz-Einzelschuss –Technologie wird inzwischen von der Firma Teratonics SAS angeboten.

#### 7.3.3. Bewertung der Ergebnisse aus AP 3

Im Rahmen des AP 3 wurde von GWP die Sensorik bereitgestellt und in den FICU integriert, so dass eine erste Inbetriebnahme der Testanlage mit Live-Aufzeichnung der Daten möglich war. Eine Rückkopplung der Messdaten zur Steuerung war zu diesem Zeitpunkt des Projekts noch nicht notwendig, vielmehr erfolgt die Auswertung der Daten im Nachgang eines Versuchslaufs mit individuell auf die Bedürfnisse abgestimmter Software.

Weiterhin wurde durch Laboruntersuchung der Nachweis erbracht, dass die in AP 2 identifizierte THz-Spektroskopie zur berührungslosen Bestimmung des Aushärtegrads im Volumen geeignet ist. Aufgrund der sehr hohen Kosten der notwendigen Messhardware konnte mit dem Projektpartner keine Einigung zum weiteren Einsatz der Technologie im Rahmen von MAI SFE erzielt werden.

# 7.4. AP 4:Versuchsprogramm zum Nachweis der Arbeitshypothesen

#### 7.4.1. Ergebnisse der Prozesscharakterisierung (AP 4.1.2)

Folgende Messgrößen werden zur Auswertung erfasst: Breite des Rovings, Dicke des Rovings (an drei unterschiedlichen Messstellen über den Roving verteilt), mittlere Gassenbreite, Gassenzahl, Temperatur am Abstreifer, Trommeltemperatur an drei verschiedenen Stellen (vorne, Mitte und hinten), Fadenspannung und Rotationsfrequenz, bzw. Geschwindigkeit der Trommel. Für die Rovingbreite, Rovingdicke und Gassigkeit

wurden Sollwerte hinterlegt, die optisch Rückmeldung über die Qualität des Prozessversuchs geben.

Für alle erfassten Messgrößen werden über den Zeitraum des Prozessversuches folgende statistisch relevanten Größen ermittelt: Mittelwert, Standardabweichung, Maximalwert und Minimalwert.

Darüber hinaus wird für jede Messgröße eine Häufigkeitsverteilung um den definierten Sollwert herum erzeugt. Die Funktionsweise soll anhand der Rovingbreite gezeigt werden. Im gegebenen Beispiel wird die Häufigkeit mit einer Intervallbreite von 0,1 mm über einen Zeitraum von 1 min ausgewertet. Dabei erfolgt die Auswertung absolut (also Anzahl der Frames, in denen die Breite bestimmt wurde) und relativ, s. Abbildung 18.



Abbildung 18: Histogramm der Breitenverteilung des Rovings, absolut und relativ.

Zugleich wird mit Hilfe des Jarque-Bera-Tests auf Normalverteilung des Histogramms geprüft. Dazu wird die Kurtosis (Wölbung) und Schiefe (Asymmetrie) der Kurve herangezogen. Für die hier untersuchte Rovingbreite liegt die Teststatistik bei *JB*=13,9, d.h. die Hypothese der Normalverteilung muss bei einem Signifikanzniveau von  $\alpha$ =0,01 verworfen werden.

Für alle erfassten Größen ist eine automatisierte Visualisierung über den Messzeitraum implementiert, in dem auch die Sollwerte und Toleranzgrenzen erkennbar sind, s. Abbildung 19.





Weiterhin ist in der Auswertung eine Korrelation zwischen Daten unterschiedlicher Sensoren möglich: Tritt an einem Sensor ein auffälliger Messwert auf, so ist es von Interesse die Messwerte für dieses Stück Roving an den anderen Messstellen zu bestimmen. Dazu ist es notwendig die zurückgelegte Strecke des Rovings zwischen den einzelnen Sensoren (="den Abstand") sowie die Geschwindigkeit zu kennen, um damit den zeitlichen Verzug zwischen den Messungen zu ermitteln.

In der Excel-Tabelle können für ein gegebenes Messfeld von Interesse die Werte aller anderen Sensoren beim Passieren dieses Stück Rovings bestimmt werden.



Mehrere Größen können auch korreliert in einem Diagramm visualisiert werden, wie im Folgenden z.B. Temperaturdaten auf der Trommel.

Abbildung 20: Zeitlicher Verlauf der Temperaturmessungen, unkorreliert

Abbildung 20 zeigt die Messdaten der Temperaturmessungen auf der Trommel. Die am vorderen Temperatursensor gemessene Temperatur liegt im Durchschnitt bei etwa 35 °C, dies ist zu niedrig, um im Prozess eine stabile Aushärtung im Volumen zu erzielen, da keine thermische Nachreaktion stattfinden kann. Weiterhin sind in Abbildung 20 auftretende Temperaturspitzen erkennbar, die durch die UV-Bestrahlung des Rovings hervorgerufen werden. Dieser Effekt ist am stärksten am vordersten Temperatursensor ausgeprägt, also demjenigen mit dem geringsten Abstand zur UV-Quelle. Mit zunehmender Zeit, bzw. Entfernung zur Bestrahlung wird die Wärme abgestrahlt und die gemessene Temperaturspitze klingt ab.

Um den Temperaturverlauf im Prozess noch treffender charakterisieren zu können wird der hintere Temperatursensor für zukünftige Versuche direkt hinter die UV-Quelle, also nur wenige Zentimeter nach der Bestrahlung, verlagert.

Berücksichtigt man die zeitliche Verschiebung zwischen den Sensoren in der Darstellung so wird ersichtlich, dass es sich jeweils um das gleiche Stück Roving handelt, das nacheinander die einzelnen Sensoren passiert, s. Abbildung 21. Bei Vergleich mit den Daten aus der Videoauswertung zeigt sich keine Korrelation mit der Rovingbreite, jedoch mit Maxima in der Rovingdicke.



Abbildung 21: Korrelierter Verlauf der Temperaturmessungen auf der Trommel



Abbildung 22: Korrelierter Verlauf der Temperatur auf der Trommel mit Rovingdicke und - breite

Folgende Schlüsse können aus der hier gezeigten Auswertung der Sensorik-Daten gezogen werden:

- Die Stabilität der Rovingbreite wurde nachgewiesen. Das zugehörige Histogramm zeigt eine glockenförmige Struktur, es handelt sich allerdings um keine Normalverteilung.
- Lokale Temperaturen liegen innerhalb von ±2 °C
- Messwerte zeigen, dass auf der Trommel Temperaturen um 35 °C bei der Ablage erzielt werden und innerhalb von wenigen Sekunden auf Raumtemperatur abkühlen. Eine thermische Nachreaktion kann so nicht stattfinden.
- Es treten Temperaturspitzen auf der Trommel auf. Es ist kein Zusammenhang mit der Rovingbreite erkennbar, jedoch scheint es eine Korrelation mit Maxima der Rovingdicke zu geben.
- Kommerziell erhältliche Sensortechnik ist ausreichend (Temperatur, Kräfte, Schichtdickenvermessung, Spreizqualität).

 Die vorliegende Software ermöglicht die statistische Auswertung, Visualisierung, Korrelation und Bewertung der während den Prozessversuchen erzeugten Sensordaten.

#### 7.4.2. Probekörperherstellung -und Prozesscharakterisierung (AP 4.1.4)

Zur Abstimmung der Probekörpercharakterisierung im Rahmen des Förderprojekts wurden Untersuchungen an einer von BMW zur Verfügung gestellten CFK-Probe durchgeführt: DSCund TGA-Messungen sowie Schliffe in Längs- und Querrichtung zur Faser inkl. Auswertung. Die Ergebnisse stimmen im Vergleich mit den von BMW ermittelten Werten ausreichend überein.

Die CFK-Probe 80 wurde in einem NETZSCH DSC 204F1 Phoenix-Gerät mit einer Aufheizrate von 20 K/min unter Stickstoffatmosphäre von RT bis 200 °C erhitzt. Dabei wurden zwei Aufheizzyklen gefahren (siehe GWP-AV-239).

Es konnte keine Restreaktivität detektiert werden, die Glasübergangstemperatur bei der ersten Aufheizung beträgt Tg=99,6 °C (Midpoint) in der zweiten Aufheizung Tg=114,6 °C. Die detaillierten Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt.

	1. Aufheizung	2. 1Aufheizung
T <sub>g</sub> Onset	93,2 °C	106,1 °C
Tg Midpoint	99,6 °C	114,6 °C
Tg Wendepunkt	101,7 °C	116,8 °C
Tg Ende	105,1 °C	120,8 °C
Delta-Cp*	0,101 J/(g*K)	0,106 J/(g*K)

#### Tabelle 2: Ergebnisse der DSC-Messungen an Probe 80

#### Thermogravimetrische Analyse (TGA-Messungen)

Zur Durchführung wurde die GWP-AV-240 eingesetzt.

Die Probe wurde in einem Leco TGA-701-Gerät in Doppelbestimmung mit folgendem Temperaturprofil gemessen:

Aufheizung von RT bis 500 °C mit einer Heizrate von 10 K/min

Haltestufe bei 500 °C für 2 h

Aufheizung von 500 °C bis 800 °C mit einer Heizrate von 20 K/min

Haltestufe bei 800 °C für 3,5 h

Mit den von BMW zur Verfügung gestellten Daten zur Dichte der Faser und des Harzes (Dichte C-Faser  $\rho$ =1,81 g/cm<sup>3</sup>, Dichte Reinharz  $\rho$ =1,14 g/cm<sup>3</sup>) wurde der Faservolumengehalt im Mittel zu 60,6 % bestimmt, das Porenvolumen ist < 3 %.

Die Ergebnisse sind im Folgenden detailliert dargestellt:

	Probe			TGA-Messung			mit Korrekturfaktor										
Probe	Masse [g]	Dicke [mm]	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Harz- masse [%]	C-Faser- masse [%]	Glasfaser- masse [%]	Harz- masse [%]	C-Faser- masse [%]	Glasfaser- masse [%]	C-Faser- volumen [%]	Mittel- wert	Glasfaser- volumen [%]	Mittel- wert	Harz- volumen [%]	- en Mittel- wert	Poren- volumen	Summe
12849GWP-80a	1,0165	-	1,544	29,02	70,96	0,01	28,7	71,3	0,0	60,83 60,28	60.6	0,01	0.0	38,84	30.2	< 3	00.8
-	1,0002		1,042	20,00	10,40	0,01	20,2	10,0	0,0	00,20	00,0	0,01	0,0	55,55	55,2	< 3	55,0

Abbildung 23: Report der wichtigsten Charakteristika

#### Schliffuntersuchungen

Es wurden zwei Schliffe von Probe 80 längs und quer zur Carbonfaser-Ausrichtung angefertigt und komplett fotodokumentiert, jeweils zwei repräsentative Ausschnitte sind in Abbildung 24 bis Abbildung 29 dargestellt.

Zusätzlich wurde der Faservolumengehalt an zwei ausgewählten Stellen optisch bestimmt: Ergebnisse 54,7 % und 57,5 %.



Abbildung 24: Schliff längs zur Faserrichtung, 200-fache Vergrößerung





Abbildung 25: Schliff längs zur Faserrichtung, 500-fache Vergrößerung



Abbildung 26: Schliff quer zur Faserrichtung, 200-fache Vergrößerung



Abbildung 28: optische Auswertung des FVG, Fläche 0,05 mm² Flächenanteil 57,53 %

Abbildung 27: Schliff quer zur Faserrichtung, 500-fache Vergrößerung



Abbildung 29: Detail, optische Auswertung des FVG, Fläche 0,05 mm² Flächenanteil 57,53 %

# 7.4.3. Abweichungen zwischen statischen und dynamischen Experimenten

Die durchgeführten Prozessversuche zeigten deutlich unterschiedliche Ergebnisse zwischen den am FICU durchgeführten dynamischen Versuchen und den statischen Versuchen der Uni Augsburg. Während bei Letzteren bereits durch kurzzeitigen Normaldruck beim Ablegen

Mehrschichtverbunde erzeugt werden konnte gelang dies am FICU nicht. Abhängig von der eingesetzten Rovinggeschwindigkeit (und damit Belichtungsdauer) sowie Bestrahlungsintensität konnte am FICU keine Härtung im Volumen erzielt werden oder es wurde ein Aufschäumen des Materials durch zu hohe Temperaturen im Rovinginneren beobachtet, die zur Zersetzung von Harzbestandteilen führt.





Abbildung 30: Roving vor der Bestrahlung (oben) und Aufschäumen des Rovings nach Bestrahlung (unten)

GWP analysierte die Unterschiede zwischen den dynamischen und statischen Versuchen und entwickelte einen Versuchsplan zur Identifizierung des Root Causes. Dies wurde dem Projektpartner BMW zur Verfügung gestellt, um nach fristgemäßem Abschluss des Projekts durch GWP durchgeführt zu werden.

Die zugrundeliegenden Prozesse zur UV-initiierten Härtung des Harzes auf der Carbonfaser wurden vergleichend analysiert. Dabei konnten die im Folgenden aufgeführten Unterschiede, bzw. Auffälligkeiten identifiziert werden, die als mögliche Ursache für die abweichenden Ergebnisse der beiden Versuchsdurchführungen in Betracht kommen:

 Im dynamischen Fall wird der Roving über Aluminiumstäben statisch gespreizt; dies geschieht unter erhöhter Temperatur.

Folgende Unterschiede haben möglichen Einfluss auf die Versuchsergebnisse:

- Im dynamischen Fall vergehen nur sehr kurze Zeiten zwischen dem Aufheizen des Rovings und der UV-Belichtung. Im statischen Fall sind die Zeiträume erheblich länger. Eine im dynamischen Fall angenommene "Aktivierung" oder Veränderung des Rovings, bzw. der Schlichte könnte in dieser Zeit abklingen.
- lonen aus der Oberfläche der Spreizstäbe könnten zu einer katalytischen, bzw. durch die anlegende Spannung elektrochemischen "Aktivierung" führen.
- In beiden Fällen könnte eine im dynamischen Versuch angenommene "Aktivierung" oder Veränderung des Rovings, bzw. der Schlichte bis zur Bestrahlung im statischen Experiment abklingen.

- Im dynamischen Fall wird das für die Tauchinfiltration verwendete Harz in Aluminiumschälchen gelagert. Im statischen Fall wird das Harz aus der Flasche abgewogen und direkt bei Raumtemperatur auf den Roving aufgebracht. Zutritt von Luftsauerstoff, die erhöhten Temperaturen oder Metallionen aus der Schale, sowie geringe Bestrahlung mit UV-Streulicht führen möglicherweise zu einer verminderten Reaktivität des Harzes in dynamischen Experimenten.
- Die verwendeten UV-Lampen sind vom gleichen Modell; evtl. Abweichungen in der Leistungscharakteristik (max. Intensität, spektrales Maximum, spektrale Verteilung) wurden bisher nicht eingehend abgeglichen.
- Im dynamischen Fall wird der Roving im Dauerbetrieb mit UV-Licht bestrahlt. Dies führt zu zwei Effekten: 1) Vorheizung des Rovings über längere Zeit 2) hohe Temperatur des Rovings bei Bestrahlung. Im statischen Fall ist die Temperatur signifikant geringer.
- Die dynamische Anlage ist in an einigen Stellen bestromt. Der Fluss von Fehlströmen (z.B. von der Spreizanlage hin zum Harzbecken) und dadurch initiierte Reaktionen des Harzes oder Veränderungen der Schlichte sind nicht auszuschließen.
- DELO empfiehlt f
  ür die Aush
  ärtung des Harzes eine Belichtungszeit von 30 ms mit einer Intensit
  ät von 1 W/cm<sup>2</sup>. Die verwendeten Lampen geben im Maximalfall eine Leistung > 3 W/cm<sup>2</sup> ab. Dies f
  ührt zu einer m
  öglichen Sch
  ädigung der Photoinitiatoren.

Empfohlene Versuchsplanung zur Identifikation der Ursache (Root Cause Analyse) Um die zugrundeliegenden Mechanismen, die zu unterschiedlichen Ergebnissen führen, zu identifizieren werden Untersuchungen zu folgenden Themen empfohlen:

- Inhibierung der Photoinitiatoren (Photosupersäuren)
- Mögliche Äktivierung der Schlichte
- Vorheizen des Rovings durch Lampe im dynamischen Fall
- Einfluss der Temperatur des Rovings und Harzes bei Beleuchtung
- Einfluss der Lagerung des Harzes in einer Aluminiumschale im dynamischen Fall
- Abstand der Lampen zum Roving
- Leistung der Lampe (zu hohe Leistung)
- Einfluss der individuellen Lampencharakteristik
- Mögliche Voraktivierung des Harzes durch Stromfluß, bzw. Fehlerströme

# 7.4.4. Bewertung der Ergebnisse aus AP 4

Im AP 4 wurde systematisch der Prozessparameter-Raum für die Aushärtung in Bezug auf Bestrahlungsdauer, -intensität, Vorheiztemperatur und Rovingdicke analysiert. Dabei zeigte sich im Laufe der Versuche, dass besonders die Vorbehandlung und Konditionierung des Rovings sowie die Kontrolle der Temperatur im Roving eine entscheidende Rolle spielen. Die von GWP durchgeführten Analysen und Sensorikdaten ermöglichten erst die systematische Bewertung des Einflusses einzelner Parameter.

Durch das von GWP initiierte Untersuchungsprogramm zur Klärung von Unterschieden zwischen statischen und dynamischen Versuchen sowie durch den Umzug des FICU auf eine leistungsfähigere Wickelanlage konnten nach planmäßigen Abschluss des Projekts durch GWP weitere Fortschritte bei der Aushärtung von CFK-Laminaten im Volumen erzielt werden (fördermittelkostenneutrale Fortführung des Projektes).

# 7.5. Zusammenfassung der Ergebnisse

Im Rahmen des Projekts wurden durch GWP Harzsysteme, -komponenten und Initiatoren entwickelt und untersucht, die die schnelle strahlungsinduzierte Härtung in einem One-Step-

Prozess erlauben. Hierzu wurden von GWP die Wirkzusammenhänge einer Vielzahl von Harzen mit unterschiedlichen Strahlungsarten untersucht. Dabei wurde auch das Wirkprinzip der röntgenstrahlinduzierten Härtung nachgewiesen. Vor dem Hintergrund einer Nutzwert-Technologie-Betrachtung wurde gemeinsam mit dem Projektpartner das UV-härtende Harzsystem DELO KATIOBOND GE VE113740 für die weitere Projektarbeit gewählt.

Auf dieses Harz abgestimmt wurde eine umfangreiche Sensorik entwickelt, die die Inline-Charakterisierung wichtiger Prozessparameter an einer Laborwickelanlage erlaubt. Weiterhin wurde in Laborversuchen nachgewiesen, dass die angewandte Technologie der THz-Spektroskopie das Potential besitzt, um den Aushärtegrad berührungsfrei, im Volumen und in ausreichend kurzer Messzeit zu bestimmen.

Bei der Durchführung der Prozessversuche zur Herstellung erster Probekörper zeigte sich, dass das Gesamtsystem in der Aushärtung sehr empfindlich auf eine Vielzahl von Parametern (z.B. Bestrahlungsintensität, Vorheiztemperatur, Rovingdicke) reagiert und es systematische Abweichungen zwischen den Ergebnissen statischer und dynamischer Versuche gab.

Bis zum planmäßigen Projektabschluss durch GWP konnte keine Herstellung von Mehrschicht-CFK-Laminaten erreicht werden. GWP unterstützte den Projektpartner auf freiwilliger Basis über den Projektabschluss hinaus (u.a. Betrieb der Sensorik) mit ersten Erfolgen bei der Herstellung von Laminaten.

Für den MAI SFE Prozess in seiner derzeitigen Form wurden die entscheidenden Stellgrößen und Prozessparameter identifiziert, um in zukünftigen Untersuchungen den Prozess zu optimieren und erfolgreich zu gestalten. Eine Weiterführung des Projekts ist aufgrund dieser Vorarbeiten bzgl. der Systematik erfolgversprechend.

# 8. Verwertung der Ergebnisse, Nutzen für GWP

Der technische Stand bei Projektabschluss erlaubt keine Perspektive und endgültige Bewertung des MAI SFE One-Step Prozesses in Hinblick auf zukünftige Nutzungen. Die Verwertung der Ergebnisse ist prinzipiell im Kooperationsvertrag zwischen GWP und BMW geregelt. Für eine detaillierte Klärung besteht It. Kooperationspartner derzeit kein Bedarf, somit ist die Lizenzierung und Verwertung im Moment noch nicht geklärt.

Ziel der GWP ist es, einen lizensierbaren Prozess – außerhalb der Automobilindustrie - zu entwickeln, um so zusätzliche Kunden aus den Branchen Luft- und Raumfahrt, erneuerbare Energien, o.ä. zu generieren. Das revolutionäre Potential des One-Step-Prozesses mit seinen möglichen Kosteneinsparungen, kurzen Taktzeiten und damit gesteigerter Produktivität, beinhaltet für GWP großes Potential bei der Erschließung neuer Tätigkeitsfelder. Hier sind auch Synergieeffekte mit den bereits etablierten Leistungen der Werkstoffprüfung, insbesondere an CFK-Laminaten (GWP-Standort Leipzig) zu nennen. Ein funktionierender MAI-SFE-Prozess würde somit das Potential zur Erhöhung des Firmenumsatzes und zur Schaffung neuer Arbeitsplätze bergen.

Zorneding, den 29.03.2017

i.A. Dr. Stefan Loibl Auftragsbearbeiter Dr. Julius Nickl Geschäftsführer GWP



# » Gesellschaft f ür Werkstoffpr üfung mbH



> Analytik





#### Werkstoffprüfung





#### Materialografie



# Laborservices

- > Analytikum
- > Chemie & Korrosionslabor
- > Elektroniklabor
- ) Gaslabor
- > Kunststofflabor
- > Materialografie

> Umweltsimulation > Werkstatt

> Mikroskopie REM/LIM

- > Werkstoffprüfung
- > Zerstörungsfreie Werkstoffprüfung
- > Schadensanalyse
- > Airbag
- > Batterien
- > Baustoffe
- > Fraktographie
- > Heterogene Katalyse
- > Industrielle Prozesse und Produkte
- > Korrosion
- > Kunststoffe > Medizintechnik
- > Metallische Gefüge
- > Oberflächentechnik
- > Zerstörungsfreie Prüfung
- > GWP Gesellschaft für Werkstoffprüfung mbH > Georg-Wimmer-Ring 25, D-85604 Zorneding/München

  - > Tel. +49 (0) 8106 994 110 > Mail info@gwp.eu
- > Web www.gwp.eu





