

Zerstörungsfreie Charakterisierung von Polymeren und Verbundwerkstoffen

Jürgen POHL
Hochschule Anhalt Köthen
Fachbereich EMW, Bernburger Str. 57, 06366 Köthen,
j.pohl@emw.hs-anhalt.de

Kurzfassung. In der Herstellung von polymeren Werkstoffen und von Verbundwerkstoffen mit polymerer Matrix wie beispielsweise Faser-Kunststoff-Verbunden (FKV) liefern zerstörungsfreie Charakterisierungsmöglichkeiten wichtige Informationen für qualitätsbestimmende Eigenschaften. Die Kontrolle des Aushärtungsprozesses duromerer Werkstoffe und die Ermittlung der strukturellen Homogenität bei thermoplastischen Polymeren sind hier beispielhaft zu nennen. Es werden hierzu Ergebnisse auf Basis von Ultraschallmessungen mit Nutzung unterschiedlicher Auswertegrößen sowie der Infrarotthermografie für unterschiedliche Werkstoffe (Duomere, Thermoplaste, FKV) vorgestellt und der Einfluss von Verarbeitungsschritten auf die Eigenschaften ermittelt.

Einführung

Zerstörungsfreie Charakterisierungsmöglichkeiten gestatten vorteilhaft die Ermittlung wichtiger Gebrauchs- und/oder Verarbeitungseigenschaften polymerer Werkstoffe und von Verbundwerkstoffen mit polymerer Matrix, ohne dass die Integrität des Untersuchungsobjektes beeinträchtigt wird. Besonders hervorzuheben ist die dadurch vermittelte Möglichkeit der Messung am Bauteil sowie einer Prozessintegration in den Herstellungsprozess [1, 2]. Allerdings sind in der Regel die mit den zerstörungsfreien Prüfverfahren ermittelten Kenngrößen mit den (konventionellen) Zielgrößen zu korrelieren.

Zu beachten sind die für Kunststoffe typischen strukturellen und verarbeitungstechnischen Einflüsse auf die Kennwertermittlung [3]. Hier eröffnen zerstörungsfreie Prüfverfahren z. T. neuartige Charakterisierungsmöglichkeiten. Neben anderen Verfahren bieten die Ultraschallprüfung und die Thermografie vielfältige Ansatzpunkte. Ultraschallkenngrößen wie Schallgeschwindigkeit und Schallschwächung können z. B. mit Werkstoffparametern wie mechanischen Kenngrößen und Struktureigenschaften bzw. Verarbeitungseigenschaften wie Homogenität, Viskosität, Zusammensetzung wie z. B. Füllstoffgehalt oder Vernetzungsgrad in Bezug gebracht werden [1, 2, 4, 5], passive und aktive Thermografie ermöglichen Prozesskontrolle bzw. die Detektion von qualitätsmindernden Defekten, insbesondere bei Verbundwerkstoffen [5, 6].

1. Ermittlung der Homogenität von PP-GF30 in unterschiedlichen Recyclingstufen

1.1 Material und Verarbeitung

Das untersuchte Material ist ein mit Glaskurzfasern verstärktes Polypropylen mit einem Faseranteil von 30% (PP-GF30). Polypropylen ist ein weitverbreiteter Standardkunststoff, der vielfältig als Konstruktionswerkstoff verwendet wird. Durch die Verstärkung mit Glasfasern steigen Festigkeit, Steifigkeit, Zähigkeit und Härte deutlich im Vergleich zu unverstärktem Polypropylen [7]. Hinsichtlich der Verarbeitungseigenschaften ist allerdings zu beachten, dass Extrusions- und Spritzgiessfähigkeit problematischer werden.

Ein Recyceln dieses Materials führt in Analogie zu anderen Kunststoffen zu unerwünschten Eigenschaftsveränderungen bei wiederholter Verarbeitung durch mechanische, thermische und oxidative Einwirkung, die Degradation der polymeren Matrix und Modifikation der Verstärkungsfasern beinhalten.

Zur Untersuchung werden Vielzweckprüfkörper Typ 1A nach DIN EN ISO 3167 [8] durch Spritzgießen hergestellt (Serie 1), die dann anschließend zerkleinert und durch Strangextrusion und Granulierung wieder in Ausgangsmaterial für das Spritzgießen von Probestäben überführt werden (Serie 2 und folgende). Bild 1 zeigt das Foto eines typischen Probekörpers.



Abb. 1. Probekörper PP-GF30.

1.2 Ultraschalluntersuchung

Zur Analyse der strukturellen Homogenität und der Eigenschaftsänderung der Probestäbe aus PP-GF30 werden in unterschiedlichen Recyclingstufen Ultraschalluntersuchungen durchgeführt. Mittels hochauflösender scannender Ultraschallprüfung können die bildhaften Darstellungen in Form von B- und C- Bildern dargestellt werden; eine Labview-basierte Auswertesoftware gestattet die Bestimmung von Ultraschallkenngrößen wie z. B. Schallgeschwindigkeit bzw. Schallschwächung.

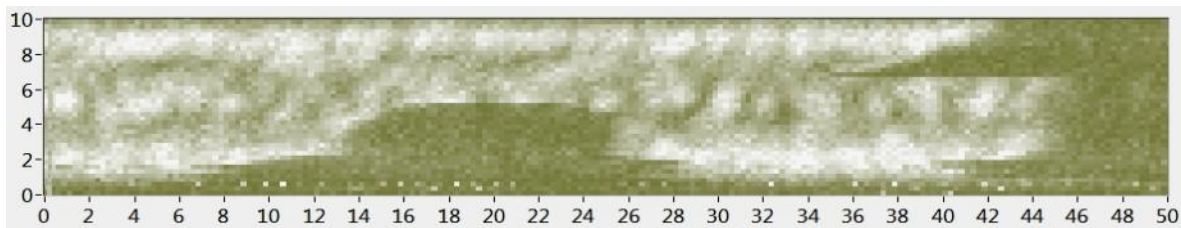


Abb. 2. Ultraschall-C-Scan Stegbereich 10 x 50 mm Ausgangszustand (Serie1).

Die Bilder 2 und 3 zeigen bereits deutliche örtliche Veränderungen anhand von C-Bildern zwischen dem Ausgangszustand und dem Zustand nach dem ersten Recycelschritt. In Abb. 2 sind Bereiche zu erkennen, bei denen durch die inhärente hohe Schwächung des Materials für die verwendeten Ultraschallwellen von 20 MHz das Rückwandecko der Probe nicht mehr auflösbar wird. Die geringere Schwächung nach dem Recyceln spiegelt hingegen die Degradation und Homogenisierung der Komponenten des Werkstoffs wider.

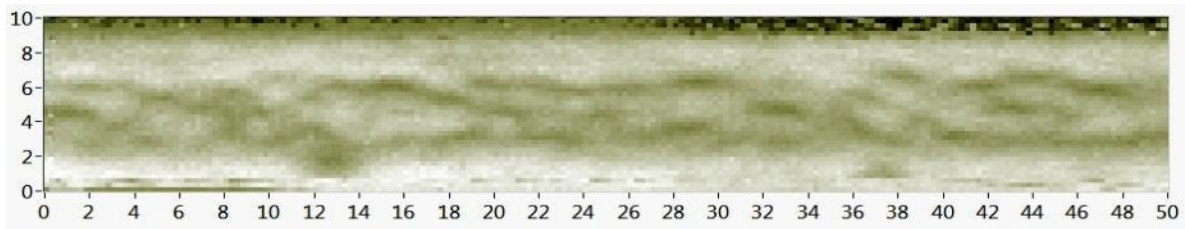


Abb. 3. Ultraschall-C-Scan Stegbereich 10 x 50 mm recyceltes Material (Serie 2).

Auch die in den Bildern 4 und 5 dargestellte Schallgeschwindigkeit von Longitudinalwellen zeigt deutliche Veränderungen zwischen den einzelnen Verarbeitungsschritten, die auf eine Abnahme der Steifigkeit hinweisen.

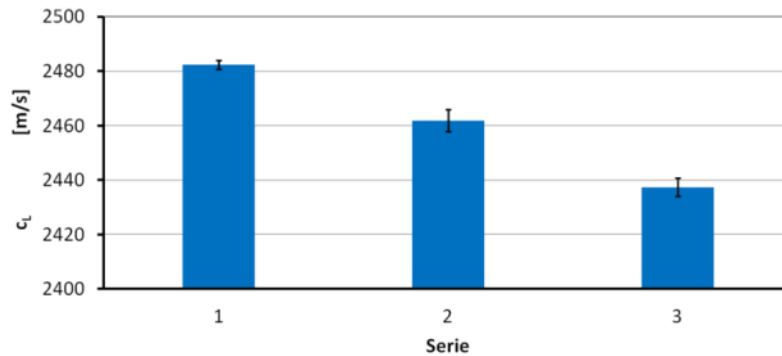


Abb. 4. Schallgeschwindigkeit c_L 2 MHz in drei Recyclingstufen.

Die Frequenzabhängigkeit der Variationen und die größere Messgenauigkeit bei höheren Prüffrequenzen lassen sich mindestens teilweise auf die höhere Schallschwächung mit dadurch verbundenen Signalformänderungen zurückführen.

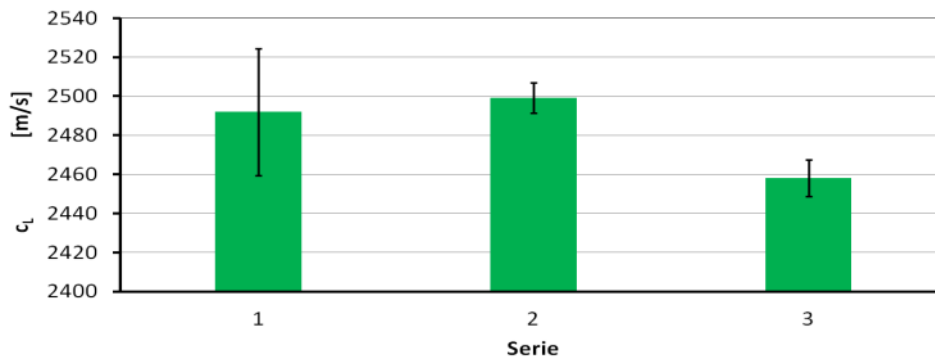


Abb. 5. Schallgeschwindigkeit c_L 15 MHz in drei Recyclingstufen.

2. Aushärtung von Epoxidharzen

Epoxidharze, die typisch als Matrixwerkstoffe in FKV Verwendung finden, zeichnen sich durch spezifische exotherme Vernetzungsreaktionen mit zugeordneten Änderungen der mechanischen Eigenschaften (Gelpunkt, Glasübergang) aus. Die Vernetzung des Duromers in der Aushärtephase wird mittels Ultraschallmessungen mit Schallgeschwindigkeit und Schallschwächung als Auswerteparameter untersucht und durch integrale Temperaturmessung mittels Infrarotthermografie begleitet. Hierfür wird die Thermokamera Infracam Variocam head HiRes 384 mit der Auswertesoftware Irbis 3 plus verwendet.

Es wird der Einfluss unterschiedlicher Härter und Härterkonzentrationen betrachtet.

Das Bild 6 zeigt schematisch die Ultraschallanordnung und Thermogramme, die den zeitlichen Verlauf der Aushärtungsreaktion in der Draufsicht darstellen.

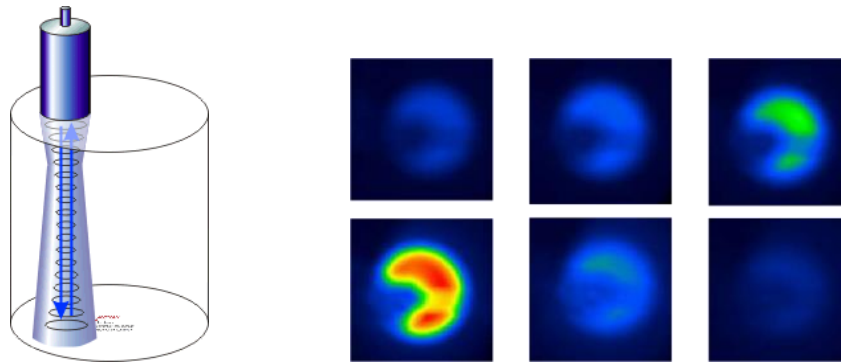


Abb. 6. Schema der Ultraschallmessung der Aushärtung von Epoxidharzen und Thermogramme des zeitlichen Verlaufs der Aushärtung innerhalb von 2 h.

Im Bild 7 ist der aus Auswertung der Thermogramme resultierende zeitliche Temperaturverlauf einer schnell aushärtenden Harz-Härter-Mischung dargestellt.

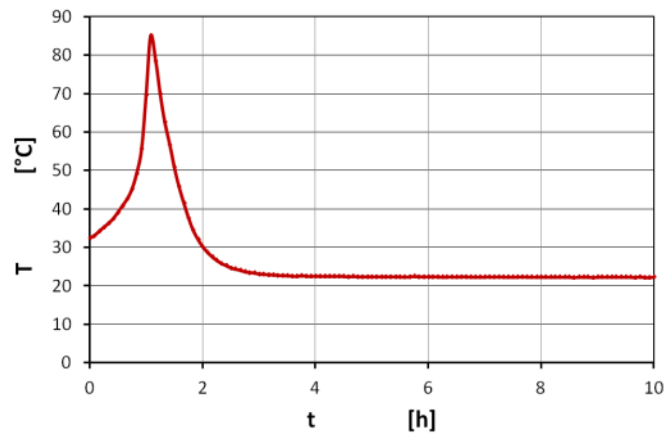


Abb. 7. Temperatur - Aushärtungszeit.

Die schnelle Aushärtung des im Bild 7 dargestellten Harz-Härter-Gemischs widerspiegelt sich auch in der im Bild 8 aufgeführten Veränderung der Ultraschalllaufzeit, aus der abgeleitet werden kann, dass hier nach ca. zwei Stunden die Aushärtung im wesentlichen abgeschlossen ist.

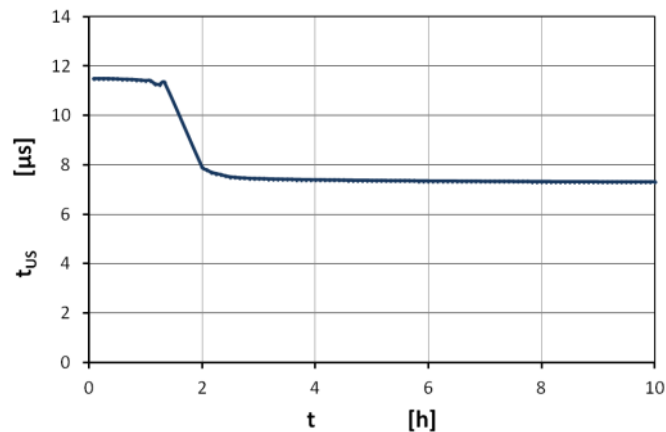


Abb. 8. US-Laufzeit - Aushärtungszeit.

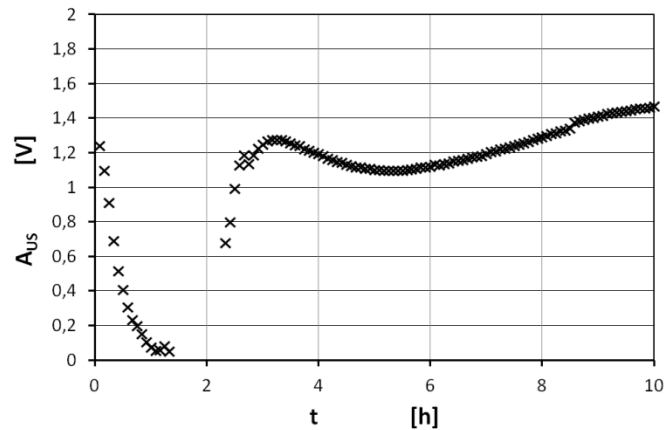


Abb. 9. US-Amplitude - Aushärungszeit.

Die Darstellung der zeitlichen Ultraschallamplitudenveränderungen im Bild 9 weist hingegen auf zeitlich später noch erfolgende strukturelle Änderungen hin.

3. Thermografische Untersuchung von Faser-Kunststoff-Verbunden

3.1 Passive Thermografie

Passive Thermografie kann zur Überwachung des Herstellungsprozesses von Faser-Kunststoff-Verbunden eingesetzt werden. Bild 10 zeigt einen Aufbau für das Harzinfusionsverfahren zur Herstellung einer Platte aus kohlenstofffaserverstärktem Kunststoff CFK. Leckagen in der Anordnung führen zu einem verminderten Pressvakuum und damit zu Qualitätsmängeln durch eine schlechtere Verdichtung des Materials. Die Thermogramme im Bild 11 dokumentieren den Nachweis eines durch Faltenbildung in der Anpressfolie verursachten Lecks, das sich als Bereich niedrigerer Temperatur im linken Thermogramm entlang der abgebildeten Messlinie bzw. Einbruch des Temperaturverlaufs im Bild 12 abbildet. Das rechte Thermogramm im Bild 11 zeigt die Situation nach Beseitigung des Lecks mit der nun kontinuierlichen Temperaturverteilung, die so auch im örtlichen Verlauf entlang der Messlinie Bild 12 erkennbar wird.

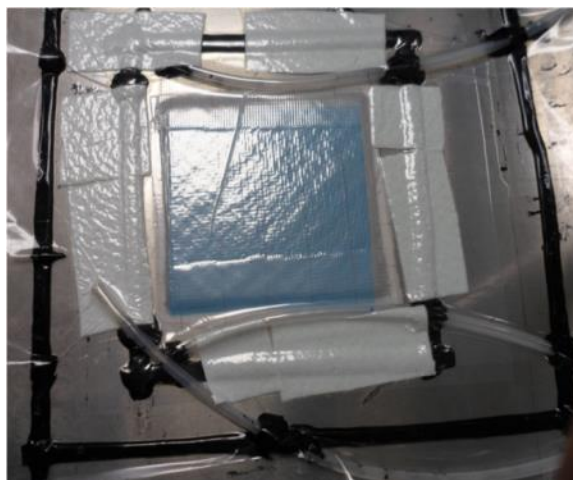


Abb. 10. Anordnung Vakuuminfusionsverfahren CFK-Platte 150 x 150 mm.

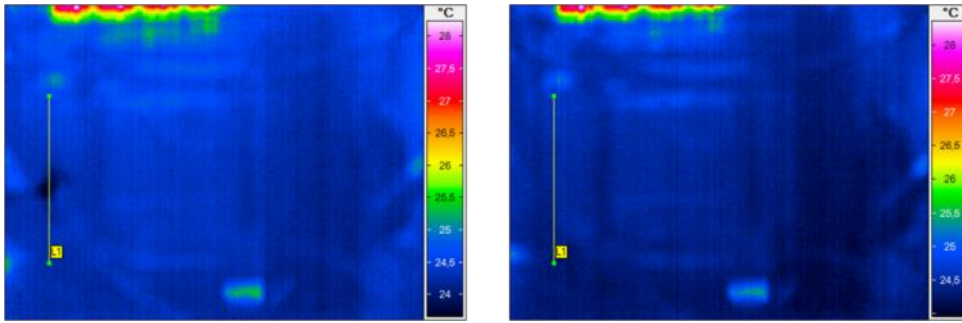


Abb. 11. Thermogramm mit Leck Pressvakuum (links), Thermogramm ohne Leck Pressvakuum (rechts).

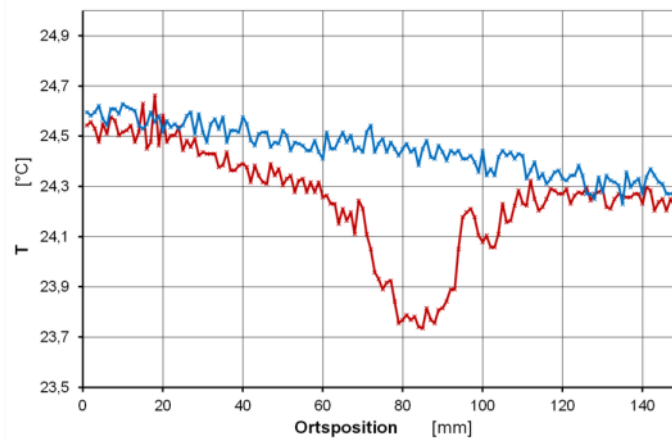


Abb. 12. Temperaturverlauf über Leck (rot) und nach Beseitigung Leck (blau).

Bild 13 gibt den zeitlichen Verlauf der Oberflächentemperatur zweier Messpunkte im Bereich einer aushärtenden CFK-Platte wieder, der in Analogie zu den Modellversuchen an Harz-Härter-Mischungen den zeitlichen Verlauf der Vernetzung widerspiegelt. Im Unterschied zu Bild 7 handelt es sich hier um einen anderen Härter, der zu einer sehr viel langsameren Aushärtungsreaktion, die deutlich mehr als zehn Stunden beansprucht, führt. Die Auswertung der Thermogramme bietet den Vorteil, dass die flächenhafte Gleichmäßigkeit des Aushärtungsprozess kontrolliert werden kann.

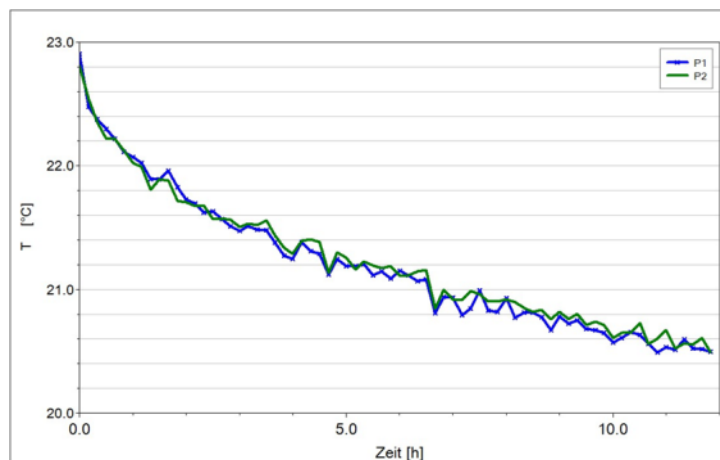


Abb. 13. Temperaturverlauf Aushärtung CFK-Platte.

3.1 Aktive Thermografie

Aktive Thermografie mittels zeitvarianter äußerer bzw. innerer thermischer Anregung des Prüfobjektes und entsprechender Auswertung als Lockin-Thermografie oder Puls-Phasen-Thermografie ermöglicht die Aufdeckung innerer Strukturen durch die Wechselwirkung von thermischen Wellen mit dem Objekt [9, 10]. Von Vorteil ist, dass frequenzabhängig unterschiedliche Tiefen erfasst werden, was in Bild 14 als Darstellung der thermischen Diffusionslänge μ (thermische Eindringtiefe) für CFK als Funktion der Lockin-Frequenz dargestellt wird. Allgemein wird davon ausgegangen, dass in Amplitudenbildern Strukturen bis in eine Tiefe von etwa ein μ abbildbar sind, während Phasenbilder eine Reichweite bis ca. zwei μ aufweisen [9].

Die aktive Thermografie eignet sich aufgrund der Objekteigenschaften vorteilhaft zur Prüfung von Faser-Kunststoff-Verbunden, wobei zumeist der Nachweis von Impactschäden im Vordergrund steht [9, 11 - 14].

Die hier untersuchten CFK-Platten werden optisch mittels modulierter Blitzanregung unterschiedlicher Frequenz angeregt und die Ergebnisse nach Lockin-Auswertung als Amplituden- bzw. Phasenbilder dargestellt. Als Thermokamera dient eine Infratec ImageIR 8300 mit der Prüf- und Auswertesoftware Irbis 3 active für Lockin-Verarbeitung.

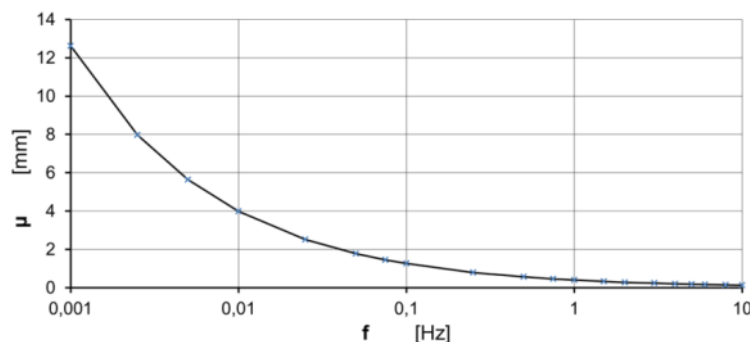


Abb. 14. Thermische Diffusionslänge für CFK in Abhängigkeit von der Frequenz.

Die Bilder 15 und 16 stellen beispielhaft die Untersuchungsergebnisse einer CFK-Platte 150 x 150 mm eines Lagenaufbaus $[(0/90)_{2f}/(+45/-45)_4/(0/90)_{2f}]_S$ mit einer Gesamtdicke von 3,6 mm vor, bei der als modellhafter thermischer Reflektor eine 4 mm dicke Stahlplatte (Abmessung 40 x 40 mm) an der Rückseite mittig angekoppelt ist. Erwartungsgemäß wird der Reflektor zuerst im Phasenbild bei einer Frequenz von 0,05 Hz detektierbar, während das zugehörige Amplitudenbild nur die gleichförmigen Strukturen oberflächennaher Bereiche wiedergibt. Aufgrund der größten Eindringtiefe zeigen die Bilder bei der niedrigsten Frequenz den höchsten Kontrast zur Umgebung.

Ein anderes Beispiel für die Darstellung tiefer gelegener Objektstrukturen zeigt Bild 17. Die untersuchte CFK-Platte mit einer Dicke von 3,2 mm weist eine Faserfehlorientierung von 5° ab einer Tiefe von 1,4 mm auf, die in Komplexbildern unterschiedlicher Phasenlagen optimal dargestellt wird.

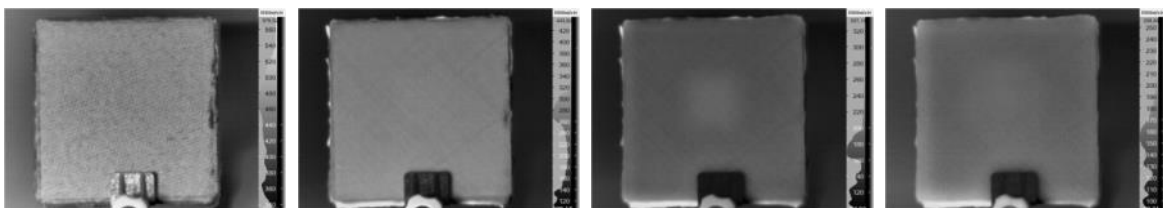


Abb. 15. Amplitudenbilder für Lockin-Frequenz von 0,5 Hz (links), 0,05 Hz, 0,01 Hz und 0,005 Hz (rechts).

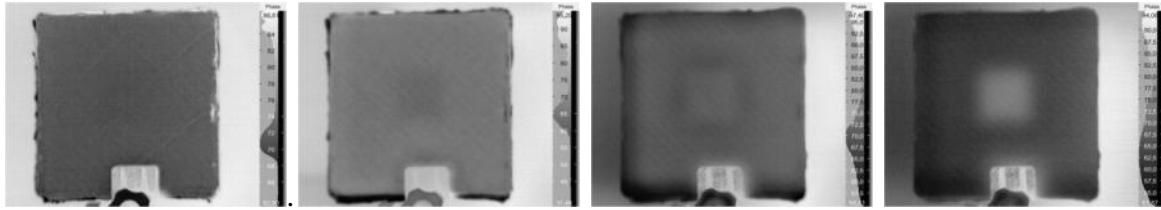


Abb. 16. Phasenbilder für Lockin-Frequenz von 0,5 Hz (links), 0,05 Hz, 0,01 Hz und 0,005 Hz (rechts).

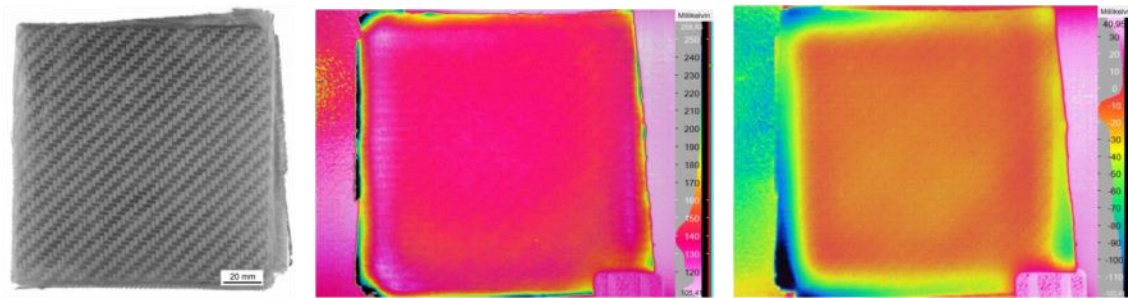


Abb. 17. Faserfehlorientierung 5° (Tiefe 1,4 mm) in CFK-Platte d= 3,2 mm (links Foto, Mitte Komplexbild 100°: Oberfläche, rechts . Komplexbild 164°: Tiefe 1,4 mm)

Referenzen

- [1] Hochrein, T., Alig, I.: Prozessmesstechnik in der Kunststoffaufbereitung. Würzburg, Vogel Buchverlag, 2011, ISBN 978-3-8343-3117-5
- [2] Döring, J.; Stark, W.; Bartusch, J.; McHugh, J.; Simon, W.: Ultraschall-Prozesskontrolle mechanischer Parameter von aushärtenden Polymeren, Materialprüfung 49 (2007) S. 238-242
- [3] W. Grellmann, S. Seidler (Hrsg.): Kunststoffprüfung Carl Hanser Verlag München 2005, 738 S., ISBN 3-446-22086-0
- [4] Alig, I.: Prüfung der akustischen Eigenschaften. In: Schmiedel, H. (Hrsg.): Handbuch der Kunststoffprüfung. Carl Hanser Verlag, München - Wien 1992. ISBN-10: 3446163360, S. 391-415
- [5] Busse, G.: Zerstörungsfreie Kunststoffprüfung. In: Grellmann, S. Seidler (Hrsg.): Kunststoffprüfung Carl Hanser Verlag München 2005, 738 S., ISBN 3-446-22086-0, S. 455-520
- [6] Bierögel, C.: Hybride Verfahren der Kunststoffdiagnostik. In: Grellmann, S. Seidler (Hrsg.): Kunststoffprüfung Carl Hanser Verlag München 2005, 738 S., ISBN 3-446-22086-0, S. 521-536
- [7] Langer, B.; Bierögel, C.; Grellmann, W.; Fiebig, J.; Aumayr, G.: in Grellmann, W., Seidler, S. (Eds.) Deformation and Fracture Behaviour of Polymers, Springer Berlin Heidelberg 2001, S. 561-570
- [8] DIN EN ISO 3167:2014-11: Kunststoffe - Vielzweckprobekörper (ISO 3167:2014); Deutsche Fassung EN ISO 3167:2014
- [9] Maldague, X. P. V.: Theory and Practice of Infrared Technology for Nondestructive Testing, Wiley, New York, 2001, ISBN 0471181900
- [10] Wu, D.; Busse, G.: Lock-in thermography for non-destructive evaluation of materials. Rev. Gen. Therm. (1998) 37, 693-703
- [11] Vavilov, V. P.: Modeling and characterizing impact damage in carbon fiber composites by thermal/infrared non-destructive testing. Composites: Part B 61 (2014) 1–10

[12] Zweschper, Th.; Riegert, G.; Dillenz, A.; Busse, G.: Ultraschallangeregte Thermografie mittels frequenzmodulierter elastischer Wellen. In: DGZfP Berichtsband 86-CD. Thermografie Kolloquium 2003 Stuttgart, Stuttgart (2003), S. 45-52

[13] Meola, C.; Carlomagno, G.M.; Squillace A.; Giorleo, G.: Non-destructive control of industrial materials by means of lock-in thermography, Meas. Sci. Technol. 13 (2002), S. 1583–1590

[14] Maierhofer, C.; Myrach, P.; Reischel, M.; Steinfurth, H.; Röllig, M.; Kunert, M.: Characterizing damage in CFRP structures using flash thermography in reflection and transmission configurations, Composites: Part B 57 (2014) 35–46