

Simulation zur Verarbeitung von reaktiven Non-Post-Cure-Epoxidharz-Systemen im Druckgelieren und konventionellen Vergiessen

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)

der Fakultät für Maschinenbau
der Universität Paderborn

genehmigte
Dissertation

von
Dipl.-Ing. Josef Grindling
aus Klagenfurt

Tag des Kolloquiums: 30. Juni 2006
Referent: Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. Manfred H. Pahl
Korreferenten: Prof. Dr.-Ing. Andreas Limper
Prof. Dipl.-Ing. Udo Fuhrmann

Schriftenreihe der Verfahrenstechnik Universität Paderborn

Band 31

Josef Grindling

**Simulation zur Verarbeitung von reaktiven
Non-Post-Cure-Epoxidharz-Systemen im Druckgelieren und
konventionellen Vergiessen**

D 466 (Diss. Universität Paderborn)

Shaker Verlag
Aachen 2006

Vorwort

Die vorliegende Dissertation entstand in den Jahren 2002 bis 2005 während meiner Tätigkeit bei der Firma Huntsman Advanced Materials (Switzerland) GmbH und am Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Umweltverfahrenstechnik der Universität Paderborn als externer Mitarbeiter.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. M.H. Pahl, der mir die Möglichkeit geboten hat an seinem Institut als externer Doktorand zu promovieren und unter dessen wissenschaftlicher Verantwortung mir das Forschungsthema übertragen wurde. Seine wertvollen Anregungen und Hinweise haben entscheidend zum Gelingen beigetragen.

Ebenso möchte ich an dieser Stelle den Mitgliedern der Prüfungskommission meinen Dank aussprechen, Herrn Prof. Dr.-Ing. A. Limper und Herrn Prof. Dipl.-Ing. U. Fuhrmann für die Übernahme der Korreferate und Herrn Prof. Dr.-Ing. R. Span und Herrn Prof. J. Warnecke für die Mitwirkung in der Prüfungskommission.

Im Hause Huntsman Advanced Materials bedanke ich mich sehr herzlich bei Herrn Dr. W. Hollstein, Herrn Dr. T. Kainmüller und Herrn Dipl.-Ing. C. Beisele für die wohlwollende Unterstützung der Arbeit.

Weiters möchte ich allen meinen geschätzten Kollegen von der Anwendungstechnik, den Kundenservice Labors und der Mess- und Prüfstelle, vorallem Herrn Dipl.-Ing. K. Wittker, Herrn M. Duerrenberger, Herrn J. Wild, Herrn D. Bär, Herrn A. Boehm, Herrn R. Plattner und Herrn G. Meister, danken für die freundliche Unterstützung bei der Durchführung der Experimente und die geführten spannenden Diskussionen. Ein besonderes Dankeschön gebührt meinem lieben Kollegen Herrn Juerg Heizler, der mir mit seinem reichhaltigen Erfahrungsschatz stets behilflich zur Seite stand.

Meinem Seilpartner Herrn A. Riegger, dessen sichere Seilhandhabung während mancher Mittagspause in dieser Zeit ein erholsames Entspannen selbst an kleinen Griffen in der Senkrechten ermöglichte, sei ebenfalls ein herzliches Dankeschön ausgesprochen.

Bei der Firma CFD Consultants in Rottenburg möchte ich mich bei Herrn Dipl.-Ing. F. Semler für die Vergabe einer akademischen Lizenz der verwendeten Software bedanken und die hervorragende fachliche Unterstützung in allen Simulationsfragen.

Ich bedanke mich auch bei Herrn Dipl.-Ing. S. Knappe und Herrn Dipl.-Phys. M. Grüner der Firma Netzsch Gerätebau GmbH in Selb für die Bereitstellung der Messeinrichtung zur Vervollständigung der dielektrischen Experimente. Speziell gilt mein Dank Herrn Dr. J. Opfermann für die stets sehr interessanten Diskussionen und fruchtbringenden Anregungen zum Thema Härtungskinetik.

Mein ganz besonderer Dank gilt schliesslich meinen Eltern, die mir meine Ausbildung ermöglicht und so die Voraussetzung für diese Arbeit geschaffen haben, meiner Frau Natalie für ihre verständnisvolle Unterstützung und den entscheidenden Rückhalt während arbeitsintensiver Tage der Experimente und des Schreibens und meinen beiden Kindern Rebeca-Andrea und José-Samuel für ihre Geduld.

Basel, im August 2006

Josef Grindling

Meinen Eltern,

Natalie,

Rebeca und Samuel.

Veröffentlichungen

J.Grindling; Einführung in die Simulation der Verarbeitung von Epoxidharzen, Technische Akademie Esslingen, 11. Mai-12. Mai 2004, Veranstaltung Nr. 30275/71.606: "Epoxidharze in der Elektrotechnik".

J.Grindling; Thermokinetische Simulationen zu Viskositätsverlauf und Aushärtung reaktiver Epoxidharze, 26. Oktober 2004, POLYMER-Anwenderseminar zur K2004 der Firma Netzsch Gerätebau GmbH, Selb, K2004 in Duesseldorf.

J.Grindling; Simulation des Vergiessens von reaktiven Epoxidharzen mit Flow-3D, Simulation + VR Forum, Euromold 2004

J. Grindling; Simulation of Casting of Non-Post Cure Epoxy Resins, 5th European FLOW-3D User Meeting, 14. June 2005, Herrenberg.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Fomelzeichen	XI
Zusammenfassung	1
1 Einleitung und Zielsetzung	2
2 Epoxidharzsysteme und ihre Eigenschaften	5
2.1 Chemismus und Werkstoffformulierung.....	5
2.1.1 Polymerisationsreaktion.....	5
2.1.2 Härtung von Epoxidharzen.....	7
2.1.3 Erhöhung der Zähigkeit von Epoxidharzen.....	11
2.1.4 Füllstoffe.....	12
2.1.5 Haftvermittler.....	12
2.2 Verarbeitung.....	13
2.2.1 Aufbereitung der Reaktionsharzmasse.....	13
2.2.2 Konventionelles Vakuum-Giessverfahren.....	15
2.2.3 Automatisches Druckgelier-Verfahren (ADG).....	16
2.2.4 Giessformen.....	18
2.3 Non-Post-Cure-Epoxidharz-Systeme.....	18
2.4 Reaktionskinetik.....	19
2.5 Chemo-Rheologie.....	25
2.6 Bewertung und Anforderung.....	31
3 Simulation der Formfüllung und Härtung von NPC-Epoxidharz-Systemen	33
3.1 Definition des Strömungsproblems.....	33
3.2 Bisherige Simulationslösungen.....	34
3.3 Strömungsmechanik mit dem Programm Flow-3D.....	36
3.4 Implementierung der rheokinetischen Gleichungen in Flow-3D.....	40
3.5 Modellierte Geometrien.....	42
3.5.1 Form mit zylindrischer Kavität.....	42
3.5.2 Form zur Herstellung eines Verbundisolators.....	46
3.5.3 Form zur Herstellung eines Schalterteils.....	49
3.6 Anfangs- und Randbedingungen.....	51
4 Ermittlung der Stoffdaten und deren Bewertung	52
4.1 Kalorimetrie zur Bestimmung der Härtungskinetik.....	52

4.1.1	Versuchsstand DSC.....	52
4.1.2	Messprinzip.....	53
4.1.3	Versuchsführungsarten.....	55
4.1.4	Herstellung der Proben.....	56
4.1.5	Parameter-Variation bei den DSC-Experimenten.....	57
4.1.6	Ergebnisse.....	59
4.2	Rheometrie zur Bestimmung der Viskositätsgleichung.....	73
4.2.1	Versuchsstand Schwingrheometer.....	73
4.2.2	Messprinzip.....	75
4.2.3	Versuchsführungsarten.....	77
4.2.4	Herstellung der Probe.....	79
4.2.5	Parameter-Variation bei den Rheometer-Experimenten.....	80
4.2.6	Ergebnisse.....	81
5	Giessteile-Fertigung zur Verifizierung der Simulation.....	89
5.1	Aufbau des Versuchsstandes.....	89
5.1.1	Temperaturmessung mit Thermoelementen.....	91
5.1.2	Dielektrische Analyse mit dem Diektrometer DEA 230/10 Epsilon.....	92
5.2	Messprinzip der dielektrischen Analyse DEA.....	93
5.3	Versuchsplanung zur Giessteile-Fertigung.....	97
6	Simulationen.....	98
6.1	Vorhersage von Reaktions- und Viskositätsverläufen.....	98
6.2	Simulation der Giessteile-Fertigung.....	107
6.2.1	Parameter-Variation bei den Simulationen.....	107
6.2.2	Form mit zylindrischer Kavität.....	109
6.2.3	Füll- und Härtungsberechnungen an der Verbundisolator-Form.....	125
6.2.4	Einfluss der räumlichen Auflösung (Netzbildung / Gridding).....	137
6.2.5	Simulationen zur Herstellung eines Schalterteils.....	140
6.2.6	Berechnungszeiten (CPU Times).....	148
7	Vergleich der Ergebnisse aus Simulation und Messung.....	150
7.1	Temperaturverläufe in der zylindrischen Kavität.....	150
7.2	Härtungs- und Temperaturverläufe in der Verbundisolator-Form.....	155
8	Technische Folgerung.....	158
9	Literaturverzeichnis.....	161
10	Anhang.....	167

Formelzeichen

A, A_1, A_2	1/s	Proportionalitätsfaktor
A_0, A_1, A_2	-	Parameter
a_T	-	Temperaturverschiebungsfaktor
B	Pas	Konstante
b_1	-	Vernetzungsparameter
b_2	K	Vernetzungsparameter
C_1, C_2	-	Konstante
c_1^*	-	WLF-Koeffizienten
c_2^*	K	WLF-Koeffizienten
E, E_1, E_2	J/mol	Aktivierungsenergie
E_{1diff}, E_{2diff}	J/mol	Aktivierungsenergie
$\Delta E_\eta, \Delta E_k$	J/mol	Differenzen von Aktivierungsenergien
E_v	J/mol	Fliessaktivierungsenergie
G'	Pa	Speichermodul
G''	Pa	Verlustmodul
G^*	Pa	komplexer Schubmodul
$ G^* $	Pa	Betrag des komplexen Schubmoduls
G_1, G_2	-	Anpassungsparameter
H	J/g	Enthalpie
ΔH	J/g	gesamte Reaktionsenthalpie
h	Js	Plancksche Wirkumsquantum ($h = 6.6260755 \cdot 10^{-34}$ Js)
h	m	Plattenabstand, Spalthöhe
K	-	Steigung der Regressionsgeraden
K	1/s	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
$K(T)$	W/K	Kalibrierungsfaktor
K_1, K_2	1/s	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
K_{2diff}	1/s	Konstante der Diffusionsgeschwindigkeit
$K_{2diff}(T = T_g)$	1/s	Konstante der Diffusionsgeschwindigkeit bei $T = T_g$
K_{chem}	1/s	chemischen Reaktionsgeschwindigkeitskonstante

K_{diff}	1/s	Konstante der Diffusionsgeschwindigkeit
K_{eff}	1/s	effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
k	1/s	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
k_{∞}	1/s	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für $T \rightarrow \infty$
k_B	J/K	Boltzmann Konstante ($k_B = 1.380658 \cdot 10^{-23}$ J/K)
M	Nm	Drehmoment
m	-	Reaktionsordnung
n, n_1, n_2	-	Reaktionsordnung
n	-	Fliessindex, Power Law Index
p	Pa	Druck
\dot{Q}	W	Wärmestrom
ΔQ	J	Reaktionswärmemenge
R	J/molK	universelle Gaskonstante ($R = 8.314$ J/molK)
R	m	Radius der Prüfplatte
r	m	Laufvariable Radius
ΔS	J/molK	Aktivierungsentropie
T	K	Temperatur
T_a	K	Umgebungstemperatur
T_b	K	Konstante
T_g	K	Glasübergangstemperatur
T_r	K	Referenztemperatur
ΔT_{RP}	K	Temperaturdifferenz Referenz zu Probe
$t, t_1, t_2,$	s	Zeit
α	-	Reaktionsumsatz ($0 < \alpha < 1$)
α_{gel}	-	Aushärtegrad am Gelpunkt
β	1/Pa	Konstante
δ	rad	Phasenwinkel
ϵ'	-	Dielektrizitätskonstante
ϵ''	-	dielektrische Verlustziffer
ϵ_0	F/m = s/Ωm	Permittivität im Vakuum ($\epsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12}$ F/m)

γ	rad	Scherdeformation
γ^*	rad	komplexe Scherdeformation
γ_A	rad	Amplitude der Scherdeformation
γ'	rad	Realteil der komplexen Scherdeformation
$\dot{\gamma}$	1/s	Schergeschwindigkeit
$\dot{\gamma}^*$	1/s	komplexe Schergeschwindigkeit
η	Pas	Viskosität
η^*	Pas	komplexe Viskosität
η'	Pas	Realteil der komplexen Viskosität
η''	Pas	Imaginärteil der komplexen Viskosität
$ \eta^* $	Pas	Betrag der komplexen Viskosität
η_0	Pas	Nullviskosität
η_∞	Pas	berechnete Viskosität für $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$
η_g	Pas	berechnete Viskosität bei der Glasumwandlung
η_{Ion}	Ωm	Ionenviskosität
θ	rad	Auslenkung
σ	$\text{S/m} = 1/\Omega\text{m}$	Ionenleitfähigkeit
τ^*	Pa	komplexe Schubspannung
τ_A	Pa	Schubspannungsamplitude
τ^*	Pa	Konstante
ω	1/s	Kreisfrequenz

Zusammenfassung

Bei der Fertigung von Bauteilen aus Epoxidharz-Systemen werden diese in einem ersten Schritt der Formgebung in beheizte Werkzeuge gegossen. Zum Zeitpunkt des Entformens ist die Härtingsreaktion mit etwa 75÷85 % noch nicht abgeschlossen und daher müssen die entformten Bauteile anschliessend einem zweiten aufwendigen und langwierigen Nachhärtungsschritt unterzogen werden, um die Härtingsreaktion zu vervollständigen und die optimalen Endwerte der Materialeigenschaften zu erreichen. Seit kurzem erlauben neu entwickelte Non-Post-Cure-(NPC)-Epoxidharz-Systeme auf diese Nachhärtung zu verzichten.

Diese Arbeit bietet erste detaillierte Einblicke in die beschleunigten Abläufe von Aushärtung und Temperaturentwicklung, die in NPC-Epoxidharz-Systemen während des konventionellen Giessens und beim automatischen Druckgelier-Verfahren in den Werkzeugen vorliegen.

Für ein Non-Post-Cure-Epoxidharz-System wurden geeignete rheokinetische Modelle und deren Grunddaten ermittelt. Es zeigte sich, dass eine Berücksichtigung der Geschwindigkeit der Diffusion der Reaktanden zueinander notwendig ist, um die effektive Geschwindigkeit der Härtingsreaktion mit hinreichender Genauigkeit zu beschreiben. Eine zweistufige Parallelreaktion wurde modifiziert und eine Erweiterung mit Diffusionskontrolle im zweiten Reaktionsschritt als optimierte Härtingskinetik vorgeschlagen. Ein industrietaugliches Konzept zur Erarbeitung der rheokinetischen Parameter wird aufgezeigt.

Schliesslich wurde nach eingehender Bewertung verschiedener Computerprogramme das kommerzielle CFD-(Computational Fluid Dynamics)-Programm Flow-3D[®] als geeignet für die Simulationen der Verarbeitung von NPC-Epoxidharz-Systemen im konventionellen Giessen und im automatischen Druckgelieren ausgewählt. Ausschlaggebend war die Stärke der Software Strömungsprobleme mit freien Oberflächen mittels einer VOF-(Volume Of Fluid)-Technik zu beschreiben und die Möglichkeit der Erweiterung durch sogenannte User Defined Functions. Über Programmierung dieser Unterprogramme wurde Flow-3D[®] entsprechend der spezifischen Anforderungen adaptiert bzw. die Grundgleichungen zur Beschreibung des rheokinetischen Verhaltens von NPC-Epoxidharz-Systemen implementiert. Die Verwendung einer Härtingskinetik mit Diffusionskontrolle ermöglicht nun erstmals auch eine Berechnung und Darstellung der erreichten Glasübergangstemperaturen, die aufgrund ihrer einfachen Bestimmbarkeit in der Industrie zur Beurteilung und Kontrolle der erzielten Aushärtegrade der Bauteile herangezogen werden.

Zur Validierung der Simulation diente ein eigens konzipierter Messstand, mit dem neben Temperaturmessungen auch die Härtingsverläufe online mittels Dielektrischer Analyse (DEA) erstmals an verschiedenen Punkten eines Druckgelierwerkzeugs verfolgt werden konnten. Die simulierten und gemessenen Härtings- sowie Temperaturverläufe stimmen insgesamt gut überein.

1 Einleitung und Zielsetzung

Epoxidharze wurden erstmals Ende der Vierziger Jahre des 20. Jahrhunderts als Klebstoffe und als Isoliermaterialien in der Elektrotechnik eingesetzt. Seit dem Beginn ihrer grosstechnischen Herstellung Ende der Fünfziger Jahre hat sich ihr Einsatzbereich ständig erweitert. Neben den Anwendungen im Automobilbereich und in der Bauindustrie, ihrem Einsatz als Klebstoffe und Strukturlamine im Flugzeugbau sowie ihrer Verwendung im Formenbau finden Epoxidharze auch in der Elektronik- und Elektroindustrie ein breites Band an Anwendungsmöglichkeiten. Weltweit werden gegenwärtig etwa 900'000 Tonnen Epoxidharze pro Jahr erzeugt. Davon werden bis 65 % allein in der Automobil- und Bauindustrie eingesetzt und etwa 20 % als Isolierstoffe in der Elektrotechnik.

Epoxidharze gehören in die Klasse der Reaktionsharze, die durch Polyaddition ohne Abspaltung flüchtiger Komponenten härten. Eine Kombination günstiger Verarbeitungs- und Werkstoffeigenschaften macht die Epoxidharze für die Elektrotechnik besonders geeignet. Die Härtung ist steuerbar und mit einer relativ geringen Volumenschwindung verbunden. Epoxidharzmassen zeigen ein ausgeprägtes Klebvermögen auf Metallen, Mineralien und Kunststoffen. Sie besitzen nach der Härtung ein gutes elektrisches Isoliervermögen. Schliesslich vollenden hohe Chemikalienresistenz, gute thermische Beständigkeit und günstige mechanische Merkmale das Eigenschaftsprofil.

Bedingt durch dieses breite Eigenschaftsspektrum ergeben sich Anwendungen von Epoxidharzen für elektrisch isolierende und mechanisch tragende Bauteile von Hochspannungsanlagen und für das Imprägnieren von Läuferwicklungen im Motorenbau. Weitere Schwerpunkte liegen in der Herstellung von Strom- und Spannungswandlern, in der Fertigung von Isolatoren, von elektrischen Durchführungen und im Bau von giessharzisolierten Trockentransformatoren. Hohe elektrische Durchschlagfestigkeiten von Epoxidharzen sind Grundlage für deren Einsatz als Vergussmasse von Hochspannungserzeugern in Fernsehgeräten und von Zündspulen für Automobile. Auch in der Medizintechnik werden Epoxidharze in der Herstellung von grossvolumigen Bauteilen, wie Gradientenspulen für die Magnetresonanztomographie oder für Schleifringe bei Computertomographen, eingesetzt. In der Elektronik werden Epoxidharze vornehmlich als Umhüllungssysteme genutzt.

In allen Anwendungsbereichen der Elektrotechnik spielen die Isolationseigenschaften der eingesetzten Epoxidharze die entscheidende qualitätsbestimmende Rolle. Gewährleistet wird das Isoliervermögen durch die Durchschlagsfestigkeit des Epoxidharzsystems. Beim Durchschlag einer elektrisch beanspruchten Epoxidharz-Isolierung ist dem sogenannten Teilentladungsdurchschlag eine besondere Bedeutung beizumessen. Teilentladungen sind lokale Durchschläge in einem Dielektrikum, ohne dass dabei die gesamte Isolationsstrecke versagt. Sie treten an Hohlräumen, Spalten, Rissen und Verunreinigungen im Inneren der Isolierung auf. Es kommt in diesen Fehlstellen zu Feldstärkeüberhöhungen, wobei lokal die Durchschlagfeldstärke überschritten werden kann. Ist der Energiegehalt einer Entladung ausreichend hoch, so kann es zu irreversiblen Materialzerstörungen des organischen Isolationsmediums kommen. Nach diesen sogenannten Initialaufbrüchen können sich verästelte Kanäle ausbilden, bis im Laufe der Zeit das gesamte Dielektrikum endgültig durchschlägt.

Fehlstellen, welche Teilentladungen hervorrufen, entstehen oder haben ihren Ursprung zumeist in der Herstellung und konstruktiven Auslegung des elektrisch beanspruchten Bauteils. So nimmt mit Materialanhäufungen im Dielektrikum die Zahl der beschleunigungsfähigen Ladungsträger und der Schwachstellen im Werkstoff zu und die Teilentladungs- und Durchschlagsfestigkeit damit ab. Aufgrund der stark exothermen Wärmeentwicklung können in solchen dickwandigen Bereichen während der Härtingsreaktion zu hohe Temperaturen auftreten, die zu einer Materialschädigung durch Überhitzung führen. An grossen Elektrodenflächen ist die Wahrscheinlichkeit für Materialablösungen zwischen Leiter und Harzmatrix und damit eine Verschlechterung der elektrischen Eigenschaften höher. Ebenfalls kann es insbesondere an Einlegeteilen zu Rissen und Brüchen der Harzmatrix kommen, da unterschiedliche Materialien mit verschiedenen mechanischen und thermischen Eigenschaften aufeinandertreffen, wobei vorallem der grosse Unterschied in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Metallen und Epoxidharzen genannt sei. Scharfen Kanten und Spitzen der umgossenen Elektroden und Einlegeteile führen sowohl zu elektrischen Feldstärke- als auch zu mechanischen Spannungsüberhöhungen.

Entscheidend bei der Herstellung von Epoxidharz-Isolierungen ist die Vermeidung von Hohlräumen jeglicher Art. Zu langsames Füllen kann zu frühzeitiger Gelierung der Giessharzmasse und damit unvollständiger Formfüllung führen, zu schnelle Füllgeschwindigkeiten resultieren in turbulenten Strömungen und erschweren die richtige Positionierung von Belüftungsöffnungen in den Formen und bewirken damit unerwünschte Luft einschüsse. Giess-technisch nicht optimal konstruierte Werkzeuge und Bauteile sowie ungünstige Temperaturverteilungen in den Formen können dazu führen, dass die mit der Reaktion einhergehende Dichteänderung bzw. der Reaktionsschwund nicht in allen Bereichen des Bauteils durch nachfliessende Masse kompensiert werden kann. Verarbeitungsprobleme, wie Einfallstellen an den Bauteiloberflächen und Schwundlunker im Bauteilinneren oder Bereiche mit hohen inneren Spannungen sind die Folge.

Bei der Verarbeitung von Epoxidharzen im konventionellen Giessen unter Atmosphärendruck oder Vakuum und im automatischen Druckgeliervfahren werden diese in beheizte Formen gegossen und soweit ausgehärtet, dass ein Entformen der entstehenden Bauteile möglich ist. Die Härtingsreaktion ist mit etwa 75÷85 % zum Zeitpunkt des Entformens noch nicht abgeschlossen und die erreichbaren optimalen Endwerte der Materialeigenschaften noch nicht erreicht. Daher werden Bauteile zur Vervollständigung der Reaktion und zur Erreichung der Endigenschaften des Materials einer Nachhärtung unterzogen. Für klassische Epoxidharz-Systeme wird hier typischerweise eine Nachbehandlung von 4 bis zu 10 Stunden bei 140 °C empfohlen.

Seit kurzem erlauben neu entwickelte Non-Post-Cure-(NPC)-Epoxidharz-Systeme auf das Nachhärten zu verzichten. Die Härtingsreaktion läuft wesentlich schneller und vollständig in der Form ab. Derzeit liegen noch keine systematischen Untersuchungen zu diesen erheblich beschleunigten Abläufen in den Werkzeugen vor.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, für NPC-Epoxidharz-Systeme rheokinetische Modelle und deren Grunddaten zu ermitteln, die es ermöglichen, Härtingsverläufe und Viskositätsverläufe zu beschreiben. Ein industrietaugliches Konzept zur Erarbeitung der rheokinetischen Parameter ist vorzuschlagen.

Um das Verständnis für die Auswirkungen von Variationen der Prozessparameter zu festigen und auszubauen, bieten sich zur Vorausberechnung moderne CAE-(Computer Aided Engineering)-Programme an. Daher soll die Anwendbarkeit von kommerziellen Computerprogrammen zur Simulation der Verarbeitung von Non-Post-Cure-Systemen im konventionellen Giessen und im automatischen Druckgeliervfahren bewertet werden. Schliesslich ist ein geeignetes Programm auszuwählen und über Programmierung von Unterprogrammen entsprechend der spezifische Anforderungen zu adaptieren. Es ist zu klären, ob mit den Einschränkungen, die sich durch den Einsatz eines Personal-Computers ergeben, eine ausreichende Diskretisierung der Simulationsmodelle und vertretbare Rechenzeiten bei hinreichender Genauigkeit der Berechnungen erzielt werden können.

Die Simulationen sind durch Messungen an einem geeigneten Versuchswerkzeug zur Fertigung von industrieüblichen Bauteilen zu validieren. Zur Verifizierung der Rechenergebnisse sind ein Versuchstand zu konzipieren und Messmethodiken auszuwählen, die es erstmals erlauben, online in einer konventionellen Giessform oder einem Druckgeliervwerkzeug den Härungsverlauf als solchen zu messen und zu verfolgen. Die Vergleichbarkeit von gemessenen und simulierten Ergebnissen sowie die Zuverlässigkeit aus der Berechnung abgeleiteter Grössen ist zu diskutieren.

2 Epoxidharz-Systeme und ihre Eigenschaften

2.1 Chemismus und Werkstoffformulierung

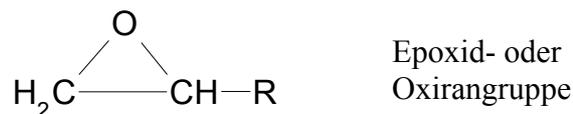
2.1.1 Polymerisationsreaktion

Der Ausdruck "Epoxidharz" wird sowohl für Prepolymere als auch für ausgehärtete Formstoffe verwendet. Obwohl die ersten Produkte, die man heute als Epoxide bezeichnen würde, schon im Jahr 1891 [1,2] synthetisiert wurden, waren es die Arbeiten von Pierre Castan und Sylvan Greenlee, welche die entscheidenden Impulse für die technische Verwertung gaben. Der Schweizer Chemiker Castan (De Trey AG, Zürich) meldete im Jahr 1938 eine Härtingsreaktion mit mehrwertigen Carbonsäureanhydriden und später mit Polyaminen zum Patent an, welches im Jahr 1940 als Schweizer Patent 211116 erteilt wurde. In den USA forschte etwa zur gleichen Zeit S.O.Greenlee auf ähnlichem Gebiet, die Ergebnisse wurden aber erst nach 1945 bekannt. Die ersten cycloaliphatischen Epoxidharze wurden 1950 von R.E.Foster in den USA hergestellt und kamen im Jahr 1957 auf den Markt. Weltweit werden gegenwärtig etwa 900'000 Tonnen Epoxidharze pro Jahr erzeugt. Die regional gegliederten Verbrauchszahlen können aus Tabelle 2.1 entnommen werden.

Tab.2.1: Weltweiter Epoxidharzverbrauch nach Regionen [3].

	Epoxidharzverbrauch [1000 t/a]
Westeuropa	300
USA	285
Asien/Pazifik	315

Bei Epoxidharzen handelt es sich um polymere Verbindungen, die mindestens eine sehr reaktionsfähige, endständige Epoxidgruppe, einen instabilen Dreiring,



und in einigen Formulierungen Hydroxylgruppen enthalten. Die Epoxidharze werden häufig auch als Epoxy- oder Ethoxylharze bezeichnet.

Die meisten kommerziell hergestellten Harze entstehen durch Kopplung von Epichlorhydrin an



Verbindungen mit mindestens 2 aktiven Wasserstoffen (Polyphenole, endständig hydroxy-substituierte Polyether, Mono- und Diamine etc.). Etwa 85 % der zur Zeit verwendeten

Epoxidharze [3] basieren auf dem Diglycidylether des Bisphenol A (BADGE) (2,2-Bis-[4-(2,3-epoxypropoxy)-phenyl]-propan) und werden im folgenden als Bisphenol A-Harze bezeichnet. Auf weitere Epoxidharz-Typen wie Bisphenol F-Harze, aliphatische, heterozyklische und thermoplastische Epoxidverbindungen soll nicht näher eingegangen werden, da sie in der vorliegenden Arbeit nicht verwendet wurden, sie seien lediglich der Vollständigkeit halber erwähnt. Der Zugang zu den Ausgangsprodukten von Bisphenol A-Harzen ist in der Literatur ausführlich beschrieben [4-12]. In Bild 2.1 ist der Chemismus zur Herstellung eines Bisphenol A-Harzes dargestellt.

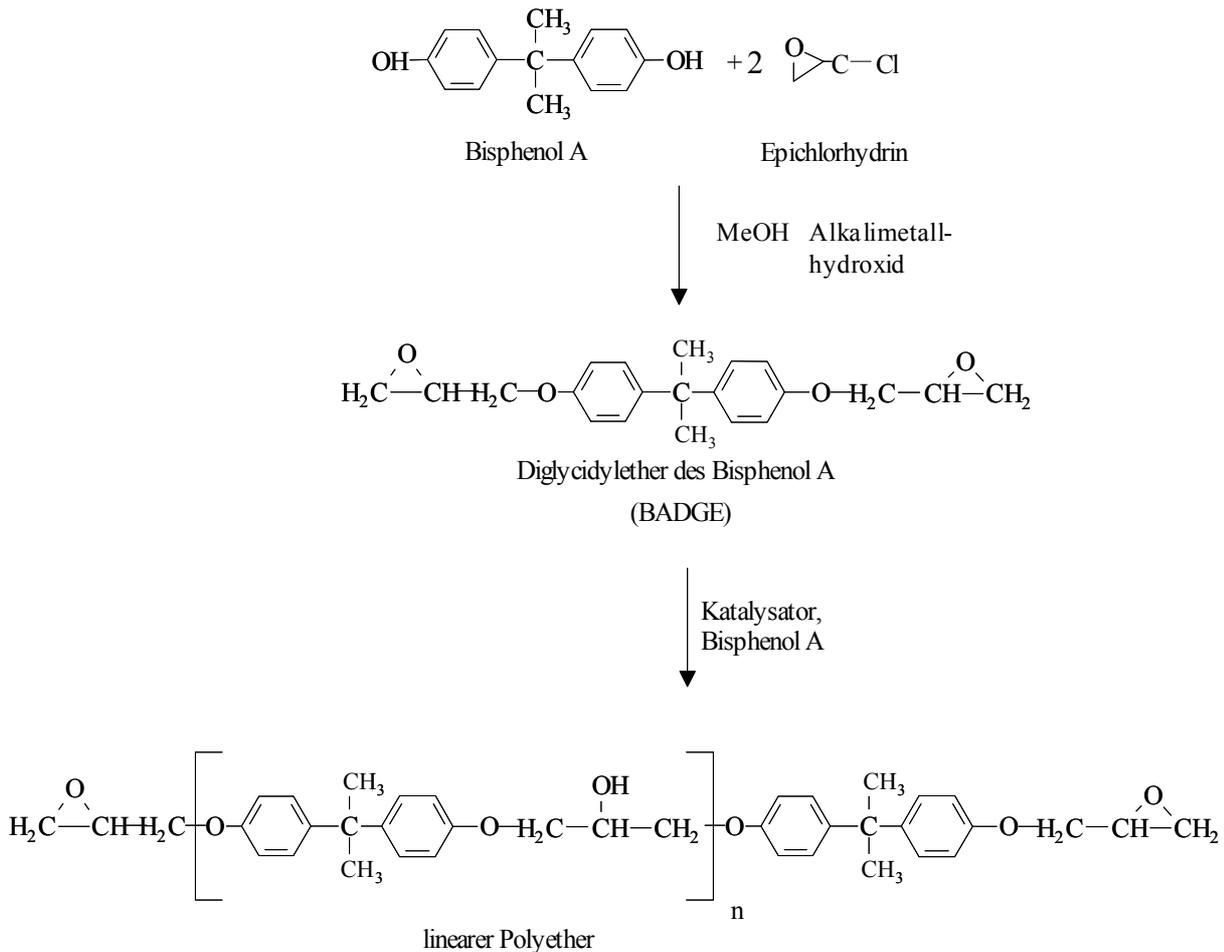


Bild 2.1: Chemismus der Bildungsreaktion von Diglycidylether bei der Herstellung flüssiger Harze [12].

Wenn Bisphenol A mit großem Überschuß von Epichlorhydrin und einer stöchiometrischen Menge an Alkalihydroxid bei ca. 65 °C reagiert (Bild 2.1), bildet sich ein flüssiges Epoxidharz, das zu ca. 50 % aus BADGE besteht. Das theoretische molare Verhältnis von Epichlorhydrin zu Bisphenol A bei der Darstellung des Diglycidylethers beträgt 2 : 1. In der Praxis ist jedoch ein höheres Verhältnis erforderlich, denn das stöchiometrische Verhältnis liefert eine Epichlorhydrin-Ausbeute von nur 10 %. Man wählt deshalb das Zwei- bis Dreifache der stöchiometrischen Menge [13].

Bei Verwendung "reinen" Epichlorhydrins erweist es sich als notwendig, Wasser zur Beschleunigung der Reaktion zuzugeben. Wasser muß im Überschuß beigegeben werden, um die Bildung hochmolekularer Reaktionsprodukte in Grenzen zu halten. Wiedergewonnenes oder rezykliertes Epichlorhydrin enthält gewöhnlich Wasser in ausreichender Menge. Es ist einsichtig, daß der BADGE mit Bisphenol A weiterreagiert und so hochmolekulares Harz, mit der allgemeinen Strukturformel wie in Bild 2.1 dargestellt, bildet. Entstehendes Metallchlorid, das Wasser und der Epichlorhydrinüberschuß werden nach Umsatz der phenolischen Hydroxylgruppen in aufwendigen Reinigungsverfahren abgetrennt [12].

Im Handel sind Qualitäten in einer Bandbreite von $0 \leq n \leq 14$, wenn n die durchschnittliche Zahl an Struktureinheiten des linearen Polyethers in der Spezies ist. Mit $n = 0$ wird das Produkt zum Diglycidylether, die molare Masse beträgt 340 g/mol. Mit $n = 10$ ergibt sich eine molare Masse von etwa 3000 g/mol. Für die Produktion von Harzen mit $0 \leq n \leq 4$ wird üblicherweise der sogenannte Taffy-Prozeß verwendet, während höhermolekulare Harze im Fusionsprozeß hergestellt werden [12, 14].

2.1.2 Härtung von Epoxidharzen

Bei der Härtung werden die Monomere in eine unschmelzbare, dreidimensional vernetzte Struktur übergeführt. Die Wahl der Härter beeinflusst die chemische Struktur und die Vernetzungsdichte und ermöglicht das Erreichen der gewünschten Formteileigenschaften. Härter können nach verschiedenen Kriterien eingeteilt werden. Multifunktionelle Härter wie vor allem aminische und anhydridische Härter werden aufgrund günstiger Verarbeitungseigenschaften häufig eingesetzt. Härter deren Härtungsmechanismen auf kationische oder rein katalytische Homopolymerisation beruhen sind wegen ihres vergleichsweise hohen Preises von untergeordneter Bedeutung [15]. Die Tabelle 2.2 gibt einen Überblick über wichtige Anhydrid- und Aminhärter.

Tab.2.2: Übersicht über wichtige Anhydrid- und Aminhärter für Epoxidharze [15].

Anhydridhärter	Aminhärter
Phthalsäureanhydrid (PSA)	aromatische und cycloaliphatische Diamine
Tetrahydrophthalsäureanhydrid (THPSA)	Diethylentriamin
Hexahydrophthalsäureanhydrid (HHPSA)	Polyaminoamide auf der Basis von Diethylentriamin
Methyltetrahydrophthalsäureanhydrid (MTHPSA)	oder ähnlichen Aminen und Fettsäuren
Benzophenontetracarbonsäureanhydrid	

Anhydridhärtung

Bei Gieß- und Imprägnieranwendungen werden vorzugsweise Carbonsäureanhydride als Härter eingesetzt, da sie zu Formstoffen mit guter Wärmealterungsbeständigkeit führen. In der vorliegenden Arbeit wurden Härter auf der Basis von Methyltetrahydrophthalsäureanhydrid (MTHPSA) verwendet. Die Härtung mit Anhydriden erfolgt bei erhöhten Temperaturen (beispielsweise 6 h/80 °C). Nach einer Nachhärtungsphase von typischerweise 10 h/140 °C weisen die Formstoffe sehr gute Kurzzeit- und Langzeittemperaturbeständigkeit sowie ausgezeichnete mechanische und elektrische Eigenschaften auf. Die Vorteile einer Härtung mit

Anhydriden sind die vergleichsweise niedrigen Viskositäten der Systeme bei den üblichen Verarbeitungstemperaturen, hohe Wärmefestigkeiten und mechanische Festigkeiten und eine geringe Geruchsbelästigung während der Verarbeitung. Nachteilig wirken sich die relativ langen Härtingszeiten und die zwangsweise Beschränkung auf die Heißhärtung aus.

Bei der Härtung mit unkatalysierten Anhydriden wird, wie in Bild 2.2 gezeigt, der Anhydrid-Ring von einer Hydroxyl-Gruppe aus dem Epoxidharz geöffnet, wobei ein Halbester gebildet wird. Darauf folgend initiiert die Halbester-Carbonsäuregruppe eine Reaktion mit der Epoxidgruppe des Epoxidharzes und bildet einen Diester-Alkohol, der den Polymerisationsprozess entweder durch Veresterung mit einem weiteren Anhydrid-Molekül oder Veretherung mit einer Epoxidgruppe fortsetzt. Die Veretherung ist der bevorzugte Mechanismus, so dass in der Praxis nur 0.85 Anhydrid-Äquivalente für eine optimale Vernetzungsdichte benötigt werden.

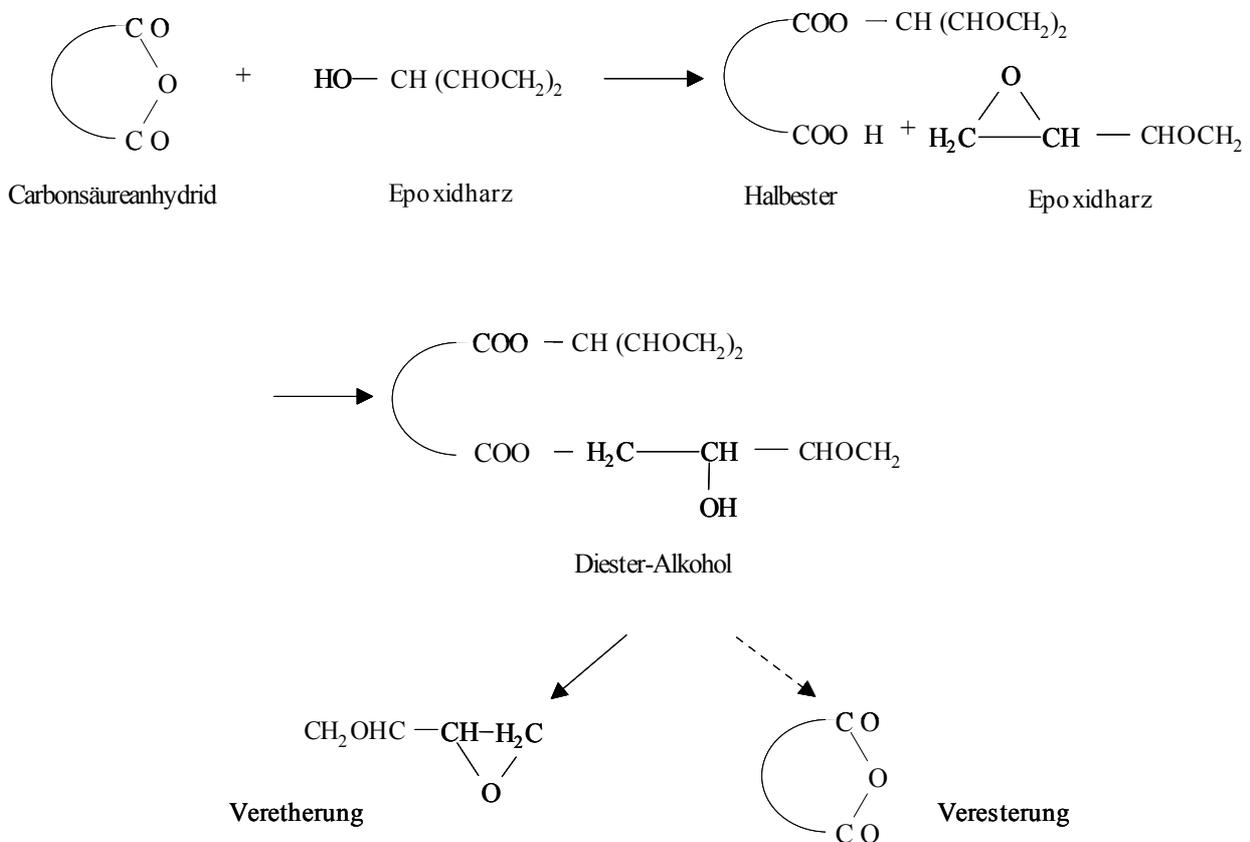


Bild 2.2: Härtungsmechanismus von EP-Harzen mit unkatalysierten Anhydriden [15].

Beschleunigung der Anhydrid-Härtung

Die Härtung von Epoxidharzen mit Anhydriden verläuft vergleichsweise langsam und wird oft durch Zusatz von Lewis-Basen in katalytischer Weise beschleunigt. Neben tertiären Aminen, Mannich-Basen und quaternären Ammonium-Basen haben sich für die Beschleunigung der Anhydrid-Härtung Imidazole und andere N-Heterocyclen bewährt. In Tabelle 2.3 sind einige gebräuchliche Beschleuniger für die Härtung mit Anhydriden angeführt.

Tab.2.3: Typische Beschleuniger für die Anhydrid-Härtung [12].

Imidazol-Salze	Imidazoline
Imidazolium-tetraphenylborat	Piperazine
1-(2-Hydroxy-3-phenoxy-propyl)-imidazol	Morpholin
Metall-Salze von Imidazolen	Pyrrolidin

Diese Beschleuniger können wie in Bild 2.3 dargestellt Anhydrid-Ringe unter Bildung interner Salze öffnen und so als Initiator für die Härtung wirken. Das resultierende Carboxylat-Ion reagiert mit einer Epoxidgruppe und bildet einen Alkoxid-Ester, der in weiterer Folge mit anderen Anhydrid-Molekülen zu einem anionischen Carboxyester reagiert. Durch Reaktion mit weiteren Epoxidgruppen und Fortsetzung dieser Sequenz kommt es schließlich zur Bildung eines Polyesters. So wird bei der basischen Katalyse die Veretherung praktisch völlig unterdrückt, das optimale Eigenschaftsbild kann durch stöchiometrische Äquivalenz von Oxiran und Carbonsäureanhydrid erzielt werden [15].

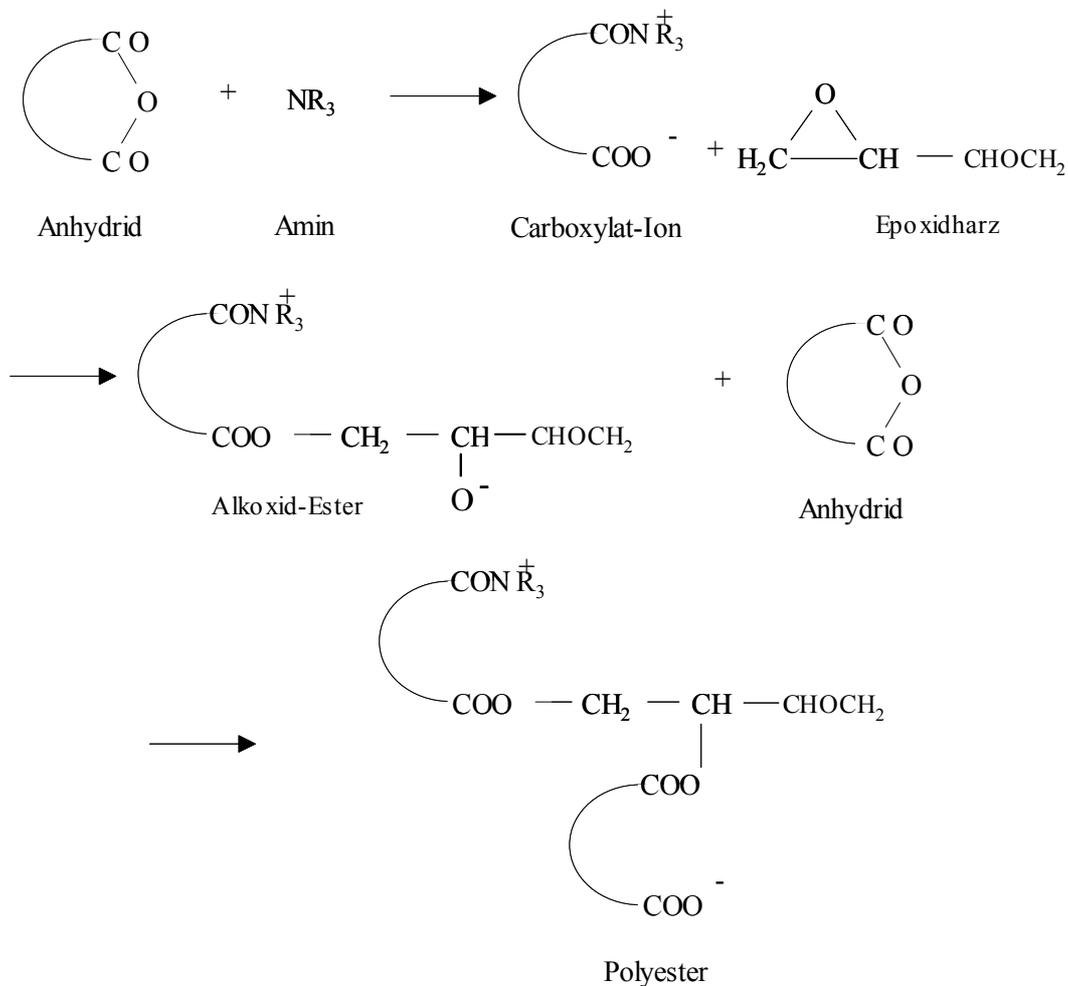


Bild 2.3: Härtungsmechanismus von Epoxid-Harzen mit Lewis-Basen-katalysierten Anhydriden [15].

Bei der Katalyse mit Lewis-Säuren wird ein merklicher Anteil der Oxirangruppen durch die Veretherungsreaktion verbraucht. Aus diesem Grund muß der Carbonsäureanteil stark reduziert werden, um das Auftreten von nicht oder nur partiell umgesetztem Carbonsäureanhydrid im gehärteten Formstoff zu vermeiden. Der optimale Anteil ist jeweils experimentell festzulegen.

Neben der wichtigen Rolle, die Katalysatoren für die Lenkung der Oxiran/Carbonsäureanhydrid-Reaktion spielen, sollen sie zusätzlich zur Optimierung der Verarbeitung beitragen. Gewünscht wird vielfach eine kürzere Härtingszeit bei tieferer Härtingstemperatur, kombiniert mit einer möglichst langen Gebrauchsdauer der Harz/Härter-Mischung bei 20°C [12].

Aminhärtung

Aliphatische Di- und Polyamine besitzen eine niedrige Viskosität und sind äußerst reaktiv, weshalb eine Härtingsreaktion bei Raumtemperatur, eine sogenannte Kalthärtung, möglich ist. Kurzkettige aliphatische Amine (z.B.: Ethylen- und Alkylenamine) ergeben bei der Härtung ein engmaschiges Netzwerk mit sehr guter Lösungsmittelbeständigkeit und guten mechanischen Eigenschaften. Bedauerlicherweise besitzen diese Härter einen sehr hohen Dampfdruck und neigen daher zur Diffusion während der Verarbeitung, wodurch Probleme mit klebrigen Bauteiloberflächen entsehen können.

Weitere Nachteile ergeben sich aus der Toxizität, der niedrigen Glasübergangstemperatur und der Hygroskopie. Eine Verbesserung der Eigenschaften wird durch eine Vorreaktion, wie z.B. mit Phenol und Formaldehyd, mit Epoxiden oder mit Ketonen, erreicht. Diese Addukte werden vorwiegend im Oberflächenschutz oder in Klebstoffen eingesetzt.

Wird die Kohlenstoffkette der aliphatischen Amine durch sperrigere Strukturen ersetzt, ergibt sich eine verminderte Beweglichkeit, was zu einer verminderten Reaktivität führt. Daher wirkt sich eine Verwendung von cycloaliphatischen oder aromatischen Aminhärtern positiv in einer längeren Verarbeitungszeit aus.

Wie bei Dicarbonsäureanhydriden muß die Vernetzungsreaktion von Epoxidharz und cycloaliphatischen oder aromatischen Aminen heiß durchgeführt werden. Die daraus resultierende Struktur des Formstoffes besitzt im Vergleich zu den mit aliphatischen Aminen gehärteten Harzen eine höhere Glasübergangstemperatur und eine verbesserte Wärmeformbeständigkeit. Aus toxikologischen Gründen ist die Anzahl der verwendbaren Aminhärtter beschränkt.

Die Reaktion von reinen Epoxidharzen mit primären Aminen verläuft relativ träge im Vergleich zu der Reaktion mit Anhydriden; daher enthalten technische Epoxidharze OH-Gruppen, welche die Vernetzungsreaktion beschleunigen. In der ersten Stufe reagiert das Epoxidharz mit dem Aminhärtter zu einer β -Hydroxyaminostruktur (Bild 2.4), welche in der zweiten Stufe mit einem weiteren Epoxidharzmonomer zu einem sekundären Amin weiterreagiert (Bild 2.5). Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten sind im ersten und zweiten Schritt verschieden und hängen stark von den eingesetzten Komponenten ab.

Eine mögliche Reaktion von Oxirangruppen mit den entstandenen Hydroxylgruppen ist von untergeordneter Bedeutung, kann aber durch einen Überschuß von Aminhärtter verstärkt werden (Bild 2.6) [16].

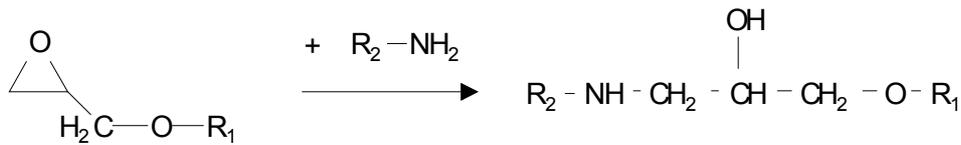


Bild 2.4: Erste Stufe der Reaktion von Epoxidharzen mit Aminen zu einer β -Hydroxyaminostruktur [12].

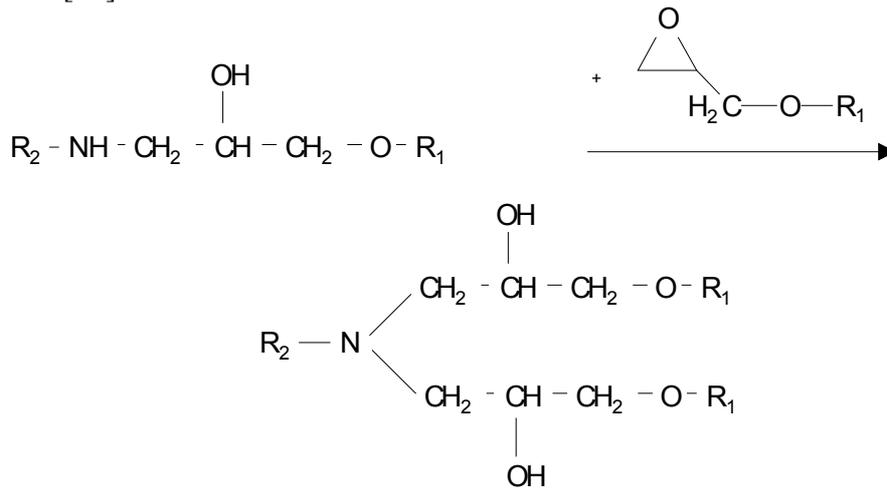


Bild 2.5: Zweite Stufe der Reaktion von Epoxidharzen mit Aminen [12].

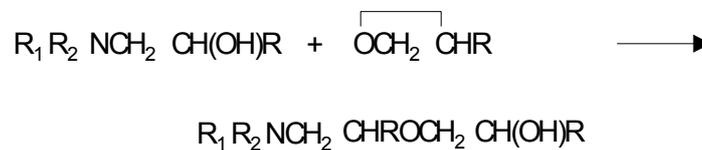


Bild 2.6: Reaktion zwischen Oxiran und Hydroxylgruppen [17].

2.1.3 Erhöhung der Zähigkeit von Epoxidharzen

Unmodifizierte Epoxidharze führen zusammen mit den üblichen Härterkomponenten meist zu hartelastischen Produkten mit relativ hohem Elastizitätsmodul, die bei schlagartiger Beanspruchung zu Sprödbruch neigen. Deshalb kann je nach Anwendung eine in der Giessharz-Industrie als Flexibilisierung bezeichnete Zähigkeitserhöhung notwendig werden. Dies kann durch eine Aufweitung der Netzstruktur, durch eine Erhöhung der Beweglichkeit der Kettensegmente und auch durch den Einbau aliphatischer Strukturelemente erfolgen.

Zur Zähigkeitserhöhung von Epoxidharzen werden aufgrund des geringen Preises häufig Weichmacher wie Polyglykole in geringen Anteilen eingesetzt [18]. Derartige nichtreaktive, langkettige Moleküle wirken durch Aufweiten der Netzstruktur der Polymermatrix, neigen jedoch zur Diffusion und setzen die Glasübergangstemperatur der Systeme deutlich herab. Im Gegensatz zu den inerten Weichmachern werden reaktive Flexibilisatoren bei der Härtung der

reaktiven Mischung, der sogenannten Reaktionsharzmasse, über zwei funktionelle Gruppen in das Netzwerk eingebaut. Dadurch wird ein Teil der Harz- und Härtermoleküle durch langkettige, weniger sperrige Molekülsegmente ersetzt. Dieser Mechanismus ist wirksamer als das Aufweiten der Netzstruktur, allerdings sind die benötigten Flexibilisatormengen höher. Zu der Gruppe der reaktiven Flexibilisatoren zählen Polyamide, carboxyl-terminierte Polymere, Polysulfide und Polyglykol-Diepoxide [18].

2.1.4 Füllstoffe

Die Bedeutung mineralischer Füllstoffe hat sich während der Jahre ihrer Verwendung in der Duromertechnik wesentlich geändert. Zunächst waren sie reine Füllmittel, deren Hauptzweck die Verbilligung der Endprodukte war. Später erst wurde erkannt, daß durch den Einsatz von Füllstoffen die Eigenschaften von Duromeren gezielt modifiziert werden können [19].

Im allgemeinen erhöhen Füllstoffe die Dichte, den Elastizitätsmodul, die Druck- und Biegefestigkeit sowie die Härte der Duromere. Sie verbessern die Formbeständigkeit in der Wärme, die Oberflächengüte und - je nach Füllstoffsorte - das antistatische Verhalten und die Brandschutzwirkung. EP-Harze eignen sich besonders für die Aufnahme inerter Füllstoffe. Diese verringern die Härtungsschwindung und die thermische Ausdehnung, verbessern die Wärmeleitfähigkeit und erhöhen die Druckfestigkeit [19].

Füllstoffe unterscheiden sich grundsätzlich voneinander durch ihren chemischen Aufbau, ihre Partikelform, Partikelgröße und Partikelgrößenverteilung. Die Auswahl der Füllstoffe wird durch Betrachtung von vier Faktoren, die die Wirksamkeit der Füllstoffe beeinflussen, getroffen. Dies sind das Verhältnis von Länge zu Durchmesser (Aspect Ratio), die Füllstoffoberfläche, die Partikelgrößenverteilung und die Oberflächenenergie [13].

Reaktionsharzmassen für Anwendungen in der Hochspannungs- und Isolationstechnik werden vorzugsweise mit silikatischen Füllstoffen gefüllt, am häufigsten werden Quarzmehle verwendet. Generell werden hohe Füllstoffgehalte (50÷70 Massenprozent) angestrebt, um dadurch Kosten zu sparen. Die Zugabe von Quarzmehlen verringert die Schwindung und den Ausdehnungskoeffizienten der Epoxidharzsysteme, die mechanische Bearbeitbarkeit verschlechtert sich hingegen bei höheren Quarzmehlgehalten. Besonders vorteilhaft für die Verarbeitung von Gießharzen ist die Verringerung von Temperaturspitzen beim Härten durch den Einsatz von Füllstoffen. Die Abriebfestigkeit und Druckfestigkeit der ausgehärteten Epoxidharze werden durch Füllung mit Quarzmehlen ebenso verbessert wie die elektrische Isolierfähigkeit und die Wärmeleitfähigkeit [13].

2.1.5 Haftvermittler

Zu den Haftvermittlern werden Substanzen gezählt, die zwischen zwei Substraten eine enge physikalische und/oder chemische Bindung herstellen [13]. Haftvermittler bilden molekulare Brücken an den Grenzflächen zwischen den anorganischen Füllstoffen und der Kunststoffmatrix. Dabei stellen hydrolysierbare Gruppen die Bindung zum organischen Zusatzstoff und organofunktionelle die Bindung zum Kunststoff her. Von großer Bedeutung als Haftvermittler sind vor allem die Silane, gefolgt von den Titanaten [20].

2.2 Verarbeitung

2.2.1 Aufbereitung der Reaktionsharzmasse

Epoxidharz, Härter, Flexibilisatoren, Beschleuniger, Füllstoffe und Farben sind die wesentlichen Komponenten aus denen sich Reaktionsharzmassen zusammensetzen. Die hohen Ansprüche an ihre Qualität als Isoliermedium und mechanisch-funktionelles Medium, welche an Giessharze heute gestellt werden, erfordern eine Aufbereitung von Vormischungen und Mischungen unter Vakuum, um den Gehalt an Feuchtigkeit und flüchtiger Gase auf ein Minimum zu reduzieren. Optimale Imprägnierung von elektrischen Wicklungen, porenfreies Gefüge und glatte Oberflächen der Bauteile sind nur mit Hilfe der Vakuumaufbereitung möglich.

Nach einer Vortrocknung der Füllstoffe werden diese mit den Flüssigkomponenten zur reaktiven Mischung, der Reaktionsharzmasse, vermengt. Eine intensive Benetzung der Füllstoffe und eine ausreichende Entgasung der Mischungen und Vormischungen sind dabei entscheidend für die spätere Qualität der Bauteile hinsichtlich mechanischer und elektrischer Eigenschaften. Das Mischen und Entgasen von mittel- bis hochviskosen Giessharzsystemen erfolgt zeitgleich in sogenannten Dünnschicht-Entgasungsmischern oder Dünnschicht-Durchlaufentgasern, wobei die Komponenten auf dünne Schichten mit grossen Oberflächen verteilt und somit leichter entgast werden. Bei niederviskosen Giessharzsystemen sind auch herkömmliche Anker-Rührorgane meist ausreichend. Die Mischzeiten richtet sich nach Aufbereitungstemperatur, Viskosität, Menge, Mischeinrichtung sowie Anwendungszweck und betragen im allgemeinen 0.5÷3 Stunden. Das notwendige Vakuum liegt bei 0.5÷8 mbar, wobei die Dampfdrücke der einzelnen Komponenten zu berücksichtigen sind [21, 22].

Entscheidend für die Auswahl einer geeigneten Anlagenkonzeption zur Aufbereitung und Bereitstellung der Vergussmasse für die nachfolgenden Verarbeitung im Vakuum-Verguss oder im automatischen Druckgelieren, sind unter anderem die zu verarbeitenden Harzsysteme selbst, die als Einzelkomponenten oder Vorformulierungen, mit hoher oder geringer Reaktivität vorliegen können. Ferner bestimmen Vergussmenge und Art des Schichtbetriebs, ob kontinuierliche oder chargenweise Arbeitsweisen zielführend sind. Die notwendige Aufbereitungs- und Vergusskapazität der Anlage wird bestimmt von Grösse und Stückzahl der zu vergiessenden Bauteile. Die folgenden Anlagenkonzepte kommen heute zur Anwendung:

Anlagen für die chargenweise Verarbeitung

Anlagen für die chargenweise Verarbeitung können bei Giessharzsystemen mit geringer Reaktivität und damit langer Topfzeit und bei geringeren Stückzahlen eingesetzt werden. Alle Komponenten werden in einem Mischbehälter in einem Arbeitsgang entgast und gemischt. Dieser ist mit einem Rührorgan, gegebenenfalls mit einer Dünnschicht-Entgasung ausgestattet, evakuierbar, beheizbar und als Druckkessel einsetzbar. Die Reaktionsharzmasse muss innerhalb der Gebrauchsdauer verarbeitet werden und anschliessend erfolgt die Reinigung des Behälters mit Lösungsmitteln.

Chargenweise Aufbereitung und kontinuierliches oder diskontinuierliches Mischen

Bei Giessharzsystemen mit höherer Reaktivität werden alle Komponenten in zwei nicht reaktiven Vorgemischen, bestehend einerseits aus Harz, Füller und Additiven und andererseits aus Härter, Füller und Additiven getrennt entgast und homogenisiert. Bei chargenweiser Aufbereitung der Vormischungen und kontinuierlichem Mischen werden die vorgemischten

Komponenten entsprechend der vorgegebenen Rezeptur mittels Dosierpumpen durch einen statischen Mischer gedrückt und die Reaktionsharzmasse in der zum Verguss benötigten Menge kontinuierlich hergestellt (Bild 2.7). Eine lösungsmittelfreie Reinigung ist durch Spülen der Leitungen mit der Harzkomponente möglich. Bei chargenweiser Aufbereitung der Vormischungen und diskontinuierlichem Mischen werden die vorgemischten Komponenten schliesslich wieder in Chargenmischern, die evakuierbar, beheizbar und als Druckkessel einsetzbar sind, zu einer grösseren Menge an Reaktionsharzmasse verarbeitet.

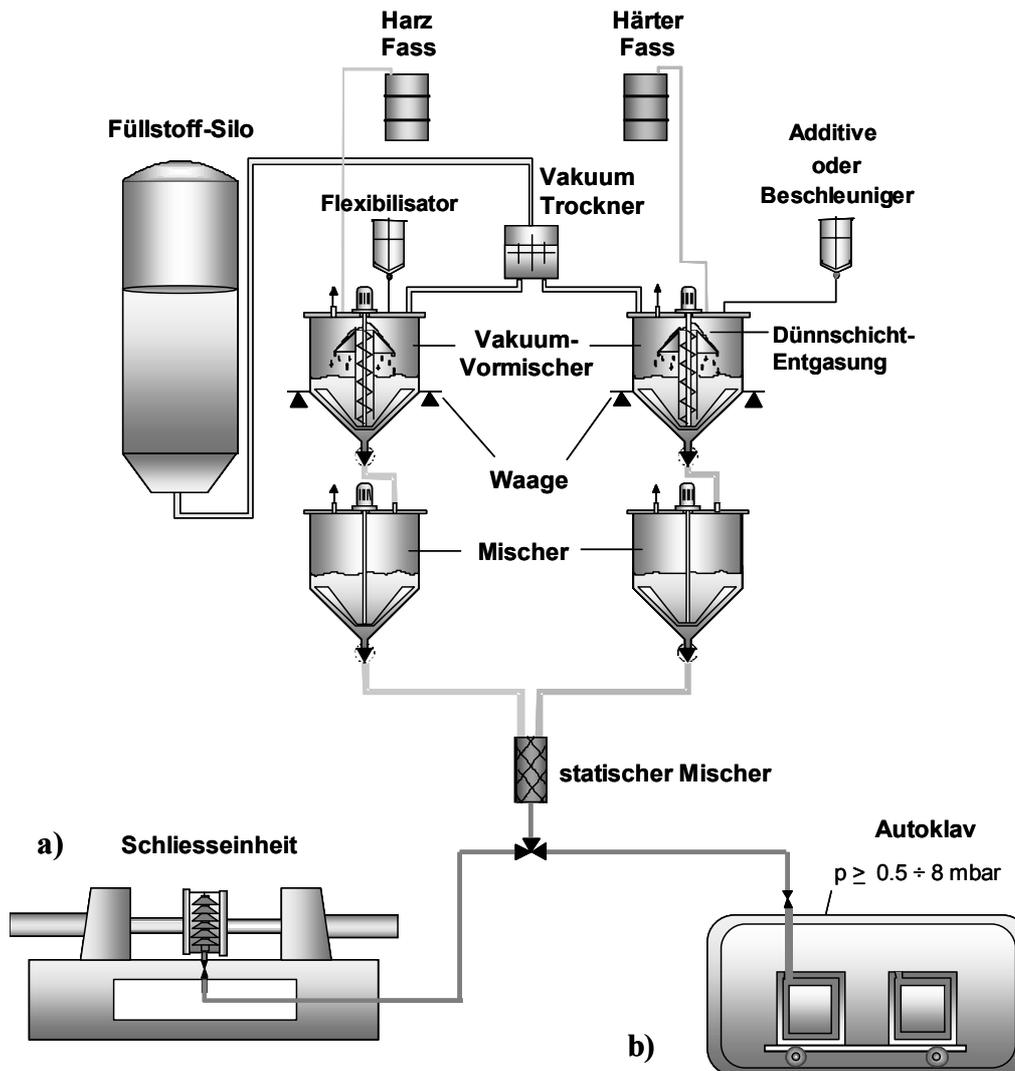


Bild 2.7: Prinzipskizze einer Vakuum-Misch- und Dosieranlage zur Aufbereitung von mineralisch gefüllten Reaktionsharzmassen mit anschliessendem a) automatischen Druckgelieren und b) Vakuum-Giessen.

Kontinuierlich arbeitende Anlage

Die kontinuierlich arbeitende Anlage „in einer Linie“ stellt derzeit das jüngste Konzept dar. Alle Komponenten des Epoxidharz-Systems werden nach der vorgegebenen Rezeptur vollautomatisch dosiert, gemischt und entgast. In einer Variante werden ähnlich wie zuvor erwähnt zwei nicht reaktive Vormische „in zwei Linien“ vollautomatisch homogenisiert und

entgast, um schliesslich im statischen Mischer zur Reaktionsharzmasse verarbeitet zu werden. Verfahrenstechnisch wurden mehrere Lösungen an kontinuierlich arbeitenden Anlagen von den unterschiedlichen Anlageherstellern realisiert.

2.2.2 Konventionelles Vakuum-Giessverfahren

Die Vakuum-Giesstechnik wird bei Teilen im Hochspannungsbereich eingesetzt, welche zur Verbesserung der dielektrischen Eigenschaften unter Vakuum blasenfrei umgossen oder durchimprägniert werden müssen.

Die zu vergiessenden offenen Formen bestückt mit Einlegeteilen bzw. Spulenwicklungen werden zuerst in einem Ofen auf Temperaturen im Bereich von 60÷110 °C vorgewärmt. Nach dem Transport der Formen in eine Vakuum-Giesskammer, welche üblicherweise auf 0.1÷3 mbar evakuiert wird, um Luft- und Feuchtigkeitsreste zu entziehen, erfolgt das Giessen der vortemperierten Reaktionsharzmasse manuell oder automatisch unter Vakuum. Die gewählten Mischungstemperaturen liegen im Bereich der Formtemperaturen. Belüftung der Vakuum-Giesskammer nach dem Füllen der Form gewährleistet durch die Druckdifferenz in den meisten Fällen eine einwandfreie Durchimprägnierung von Spulenwicklungen. Die Reaktionsharzmasse in der gefüllten Form wird in einem Ofen bei Temperaturen von wiederum 60÷110 °C langsam während Stunden angeliert. Der auftretende Reaktionschwund kann in diesem Prozess nur durch ein durch Gravitation und Atmosphärendruck unterstütztes Nachfliessen von Giessharzmasse kompensiert werden. Entsprechende Reservoirs oder Steiger, welche die benötigten Volumina zur Schwundkompensation bereitstellen, sind vorzusehen. Der Angelierung wird ein langwieriger Nachhärtungsprozess bei 140 °C nachgeschaltet. Die vorherige Aufbereitung der Masse wie oben beschrieben unter Vakuum ist selbstverständlich unerlässlich.

Dieses Verfahren wird bei grossvolumigen Hochspannungsteilen eingesetzt, die in geringen Stückzahlen und bei langen Formbelegungszeiten hergestellt werden, wie beispielsweise GIS- (Gas Isolierte Schalter)-Teile, grosse Verteiltransformatorenspulen, Strom- und Spannungswandler.

Vakuum-Druckimprägnieren

Bei komplizierten Wicklungen und sehr engen Spalten reicht manchmal bedingt durch den Strömungswiderstand die durch Belüftung erzielte Druckdifferenz zur vollen Imprägnierung nicht aus. Eine Überdruckbeaufschlagung des Giessharzspiegels mit Luft oder einem Inertgas wird in solchen Fällen durchgeführt. Ebenfalls kann auf diese Weise in Drucköfen angeliert und die Schwundkompensation unterstützt werden.

Schuss-Dosieren

Aber auch kleine Produkte, die in sehr grossen Stückzahlen im kontinuierlichen Betrieb hergestellt werden, wie Zündspulen für Automobile, werden mit der Vakuum-Giesstechnik produziert. Charakteristisch sind hohe Imprägnierung bei kleinstem Volumen und sehr genaue Dosierung beim Vergiessen in verlorenen Formen, welche auf Paletten befestigt den gesamten Produktionsprozess durchlaufen. Bis zu 1000 Zündspulen pro Stunde werden heute auf entsprechend ausgelegten Produktionsstrasse vergossen.

2.2.3 Automatisches Druckgelier-Verfahren (ADG)

Im Vergleich zum konventionellen Giessen unter Vakuum erlaubt das automatische Druckgelier-Verfahren (ADG) eine wesentlich raschere und rationellere Verarbeitung von Reaktionsharzmassen. Es wird bei Produkten eingesetzt, wie beispielsweise Isolatoren, Schaltergehäusen, Schalterteilen und Messwandler, die in der Regel aus Giessharz als Isoliermaterial bestehen, auf Formschiessmaschinen verarbeitet und in grösseren Stückzahlen hergestellt werden. Charakteristisch sind kurze Formbelegungszeiten im Minutenbereich, Dimensionsstabilität, hohe Massgenauigkeit, und wenig Aufwand für die Nachbearbeitung. Dieses Verarbeitungsverfahren ist dem Spritzgiessen ähnlich und wurde 1968 in der Schweiz als Verfahrenspatent angemeldet [23-25]. Eine ADG-Anlage (Bild 2.8) besteht im wesentlichen aus Form, Schliesseinheit, Giesskopf, Steuereinheit und Dosiereinheit (Druckgefäss, Statikmischer).

Das Verfahren beruht darauf, dass beim Gelieren auftretender Reaktionsschwund durch Nachdrücken von Reaktionsharzmasse kompensiert wird. Der Verguss in die ADG-Form findet gewöhnlich unter Atmosphäre statt. Kritische Bauteile können allerdings auch unter Vakuum vergossen werden. So sind Lösungen mit Vakuum-Kammern, die auf der Schliessmaschine um die ADG- Formen gebaut sind, in der Industrie erfolgreich im Einsatz.

In den oben diskutierten Anlagekonzeptionen mit kontinuierlichem Mischen in Durchlaufmischern wird die Reaktionsharzmasse über den Förderdruck des Dosiersystems in die Form gedrückt. Zur Kompensation des Reaktionsschwundes und zum Halten des Nachdruckes sind sogenannte Masse-Druck-Speicher oder Schwundkompensationseinheiten in der Vergussleitung zwischen Durchlaufmischer und Giessform angeordnet. Die reaktive Mischung wird also kontinuierlich hergestellt und liegt in der zum Verguss benötigten Menge immer im gleichen Mischungsalter bzw. mit gleichem Reaktionsgrad vor. Aufgrund der kurzen Verweilzeiten sind auch höhere Mischungstemperaturen möglich, wobei integrierte Wärmetauscher ein schnelles Aufheizen und Abkühlen der Vergussmassen erlauben.

In den Chargenkonzepten wird die Reaktionsharzmasse in ausreichender Menge für mehrere Vergüsse in ein Druckgefäss abgefüllt und von dort durch Druckbeaufschlagung von 3÷5 bar über einen flexiblen Zuführungsschlauch in die Form befördert. Die Dosierung des Volumenstromes kann mittels Schlauchklemme oder Giesskopfventil vorgenommen werden. Zur Vermeidung von Lunkerbildung aufgrund der Verarbeitungsschwindung wird der Druck während des gesamten Zykluses aufrechterhalten. Die Reaktionsharzmasse wird durch Beheizen des Druckgefässes üblicherweise auf 40÷60 °C temperiert, um eine ausreichende Fließfähigkeit der Masse zu erreichen. Diese Temperaturen liegen im Vergleich zu den Verarbeitungs- bzw. Härtungstemperaturen verhältnismäßig niedrig, da ein zu rasches reaktionsbedingtes Ansteigen der Viskosität im Drucktopf durch Vorvernetzung bzw. Kettenverlängerung zu vermeiden ist. Topfzeiten von üblichen Epoxidharzsystemen liegen bei einer Temperatur von 60 °C bei etwa 3÷4 Stunden. Anschließend ist mit einem raschen Einsetzen der Härtungsreaktion zu rechnen.

Die Temperatur der Form, meist zwischen 120÷160 °C, kann in kleineren Werkzeugen über eine Mehrzonenheizung der Aufspannplatten nachgeregelt werden. Auch werden Werkzeuge direkt über eingebaute Heizpatronen beheizt. Während der Formfüllung erwärmt sich die aufsteigende Reaktionsharzmasse durch Kontakt mit den heißen Formwänden bzw. deren Abstrahlung, so dass die Viskosität der Reaktionsharzmasse weiter absinkt und ein Einbetten

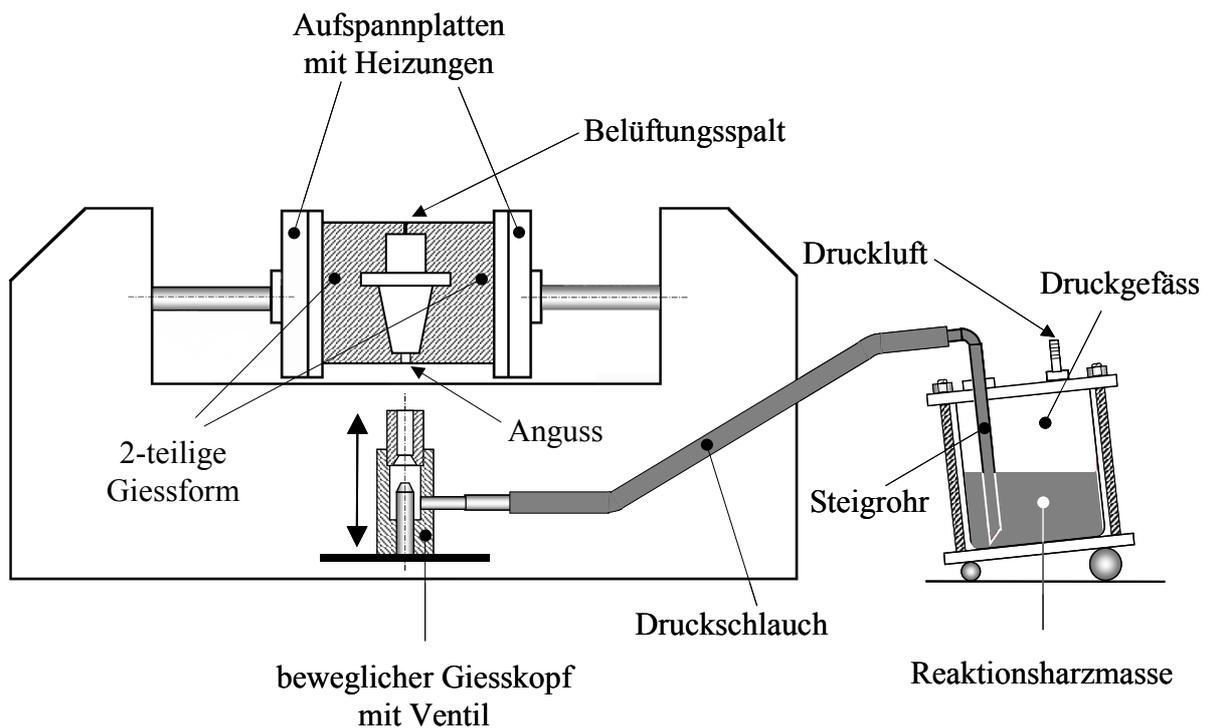


Bild 2.8: Schematische Darstellung einer ADG-Einheit [16].

von Einlegeteilen ohne Hohlräum- bildung ermöglicht wird. Weiters erlaubt die niedrige Viskosität der Reaktionsharzmasse das leichtere Entweichen von Luftblasen über Belüftungs- kanäle nach außen oder in dazu vorgesehene Entlüftungstaschen. Andererseits kann eine zu hohe Formtemperatur zu einer raschen Här- tungsreaktion und damit zu starken Viskositätsan- stiegen führen und damit das Entweichen von Luft- blasen oder sogar eine vollständige Füllung der Form verhindern. Je nach Grösse der Bauteile sind Füllzeiten von 1÷10 Minuten und mehr üblich. Die Füllphase hat einen entscheidenden Einfluss auf die Verteilungen der Temperatur und des chemischen Umsatzgrades, die nach Abschluss des Füllens in der Reaktionsharzmasse vorliegen. Das Füllen beeinflusst damit den gesamten in der Folge ablaufenden Här- tungsprozess in der Form. Dieser Här- tungsprozess muss schliesslich so gesteuert werden, dass der Reaktionsschwund in allen Bereichen des Bauteils durch nachfliessende Masse kompensiert werden kann und der Formanguss zuletzt gelieft.

Nach einer Verarbeitungszeit von üblicherweise 5÷30 Minuten werden die Bauteile entformt und bei Verwendung von Standard-Systemen in einem Wärmeschrank für 4÷10 Stunden bei 140 °C zur vollständigen Aushärtung gelagert [16]. Ein Non-Post-Cure-System liegt hingegen bei Entformung bereits vollständig ausgehärtet und mit seinen optimalen Endeigenschaften vor.

2.2.4 Giessformen

Verlorene Giessformen

Bei den verlorenen Formen handelt es sich im allgemeinen um im Spritzgussverfahren hergestellte Kunststoffformen aus Polykarbonat oder Duroplastspritzmassen, die eine gute Verbindung zwischen Form und Giessharz gewährleisten. Diese Formen nehmen beispiels-

weise Wicklungen von Zündspulen auf, die imprägniert und umgossen werden müssen und in sehr grossen Stückzahlen, im kontinuierlichen Betrieb hergestellt werden. Optimal ist eine nach oben möglichst offene Gestaltung, die es erlaubt die Reaktionsharzmasse in einem Schuss aufzunehmen.

Wiederholformen

Die Wiederholformen sind meist geteilt und werden aus Metallen gefertigt. Um eine einwandfreie Teileproduktion zu gewährleisten, müssen an der Kavität Vorarbeiten durchgeführt werden. Durch das Polieren der Werkzeugoberfläche und seiner Benetzung mit einem Trennfilm (Release Coat) wird die Haftung der Reaktionsharzmasse am Formwerkzeug verhindert und die Entformung des Bauteils nach der Aushärtung erleichtert. Abhängig von der Art des Fertigungsverfahrens und der Oberflächenbeschaffenheit des Formwerkzeuges können Trennfilme aus Fetten, Lacken, oder Wachsen eingerieben, aufgestrichen oder aufgespritzt werden. Nach dem Beschicken der Kavität, dem Einlegen von Einlegeteilen in das Werkzeug, werden die beiden Formhälften geschlossen. Über einen Giesskopf wird die flüssige Reaktionsharzmasse in den geschlossenen Werkzeughohlraum eingespritzt. Während das Bauteil nach dem Entformen der Weiterverarbeitung zugeführt wird, muß das Werkzeug vor dem nächsten Zyklus von eventuell vorhandenen Formstoff-Resten gesäubert werden.

2.3 Non-Post-Cure-(NPC)-Epoxidharz-Systeme

Eine grosse Herausforderung für die Entwicklung ist es, dem ständig steigenden Druck nach Senkung der Kosten mit entsprechenden Produkten gerecht zu werden. Ein möglicher Lösungsansatz ist die Bereitstellung von Materialien, die einfacher und damit kostensparender zu den jeweiligen Enderzeugnissen verarbeitet werden können. Dieser Weg wurde von der Firma Huntsman, Basel, mit den Non-Post-Cure-(NPC)-Epoxidharz-Systemen gewählt, die es erlauben auf die übliche langwierige und teure Nachhärtung zu verzichten.

Mit dem Wegfallen dieses Verfahrensschritts ergeben sich eine Reihe von kostensparenden Vorteilen. Die Nachhärte-Öfen werden nicht mehr benötigt und damit sinkt der Bedarf an Energie und Raum. Aufgrund der höheren Reaktivität können mit den NPC-Systemen sogar 10÷20 % kürzere Formbelegungszeiten erreicht werden, wie die Berechnung und Praxisversuche zeigten. Die gesamte Handhabung der Teile nach dem Entformen wird vereinfacht. Es liegen vollständig ausgehärtete Teile mit einem homogenen End-Eigenschaftsprofil vor. So besteht beispielsweise nicht mehr die Gefahr, dass Teile mit inhomogener Verteilung des Aushärtegrads und somit des Eigenschaftsprofils zwischen Entformung und Nachhärtung abkühlen und folglich Begleiterscheinungen auftreten, wie die Ausbildung innerer Spannungen oder das Entstehen von Rissen.

Für die Entwicklung wurde als Referenz das seit vielen Jahren bewährte Standard-System Araldit CY 225 / Aradur HY 925 der Firma Huntsman, Basel, gefüllt mit Quarzmehl W12 der Firma Quarzwerke GmbH, Frechen, herangezogen. Mit dem neuen Non-Post-Cure-Epoxidharz-System Araldit XB 5990 / Aradur XB 5991 / W12 der Firma Huntsman, Basel, werden trotz Verzicht auf die Nachhärtung gleichwertige mechanische und elektrische Eigenschaften erreicht. Die wichtigsten Materialdaten sind in Tabelle 2.4 vergleichend zusammengestellt. Es ist anzumerken, dass selbst ein Nachhärten keine Veränderung dieser Eigenschaften des NPC-Systems bewirkt, da die Reaktion vollständig in der Form abläuft.

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten NPC-System handelt es sich um ein warmhärtendes, niederviskoses Giessharzsystem auf der Basis von Bisphenol A-Epoxidharzen, die mittels modifizierten Anhydridhärttern vernetzen. Neben der Wahl geeigneter Beschleuniger und Katalysatoren waren gelungene Anstrengungen zur Beibehaltung der guten mechanischen Eigenschaften ausschlaggebend für den Erfolg der Non-Post-Cure-Epoxidharz-Systeme. Verständlicherweise können die einzelnen Bestandteile der Formulierung des Modell-Systems nicht bekannt gegeben werden.

Tab.2.4: Vergleich einiger Eigenschaften des NPC-Systems XB 5990 / XB 5991 / Quarzmehl mit dem Standard-System CY 225 / HY 925 / Quarzmehl [26].

Eigenschaften	CY 225 / HY 925 / Quarzmehl	XB 5990 / XB 5991 / Quarzmehl
Härtung + Nachhärtung der Probekörper	15 min @ 140°C + 10 h @ 140°C	15 min @ 140°C
Glasumwandlungstemperatur (DSC) ISO 11357-2	105÷125°C	110÷120°C
E-Modul Zugversuch ISO 527	10000÷11000 MPa	10700÷11500 MPa
Zugfestigkeit ISO 527	70÷80 MPa	65÷80 MPa
Biegefestigkeit ISO 178	110÷125 MPa	100÷115 MPa
Wärmeleitfähigkeit ISO 8894-1	0.8÷0.9 W/mK	0.9÷1.0 W/mK
Spez. Wärmekapazität	900÷1100 J/kgK	900÷1100 J/kgK

Nach Schätzungen des Harzherstellers müssten bei Verwendung eines NPC-Systems die oben diskutierten Einsparungsmöglichkeiten eine Reduktion der Verarbeitungskosten von etwa 0.5÷1.0 Euro pro Kilogramm für den Harzverarbeiter erbringen [27]. Ein Kunde, der jährlich etwa 1000 t eines mit Quarzmehl gefüllten Non-Post-Cure-Epoxidharz-Systems verarbeitet, spricht von Einsparungen an Verarbeitungskosten pro Jahr von weit über 500 kEuro [28].

2.4 Reaktionskinetik

Die Anwendung der kinetischen Analyse kann unter einem wissenschaftlichen und einem technischen Aspekten betrachtet werden. Mit dem wissenschaftlichen Aspekt wird versucht, die Einzelschritte oder wichtigen Elementarreaktionen des chemischen Gesamtprozesses als Summe in einem Modell zu erfassen, aufzuklären und im physikalischen und chemischen Sinne zu interpretieren. Als *echte kinetische Auswertung* in der Literatur bezeichnet, bietet diese Vorgehensweise hohe Flexibilität bei Voraussagen des Reaktionsverhaltens, beispielsweise auch bei verschiedenen stöchiometrischen Zusammensetzungen. Anfangs-, End- und alle Zwischenzustände müssen jedoch bekannt sein und deren Nachweis ist schwierig und nur mit hohem Zeitaufwand möglich.

Unter dem technischen Aspekt wird die kinetische Analyse als Instrument zur Datenreduktion betrachtet. Aus einer Reihe von Messungen mit vielen Datenpunkten wird die Information als Modell mit wenigen Parametern extrahiert. Dieses prinzipiell beliebige mathematische Modell, wobei natürlich Vorstellungen der klassischen Homogenkinetik, erweitert um Ansätze aus der Kinetik von Reaktionen in mehrphasigen Systemen ihre Verwendung finden, dient schliesslich zur Erstellung von Vorhersagen und zur Prozessoptimierung. Diese sogenannte *formalkinetische Auswertung* ist auf die Bedürfnisse des Praktikers zugeschnitten und benötigt einen vergleichsweise geringen Zeitbedarf für Experimente und Auswertung. Anfangs- und Endzustand des reagierenden Systems müssen nicht bekannt sein, jedoch reproduzierbar. Als Nachteil ist der weitgehende Verzicht auf eine mechanistische Interpretation zu werten. Weiters sind Modell und daraus abgeleitete Aussagen über das Reaktionsverhalten unter anderen Bedingungen nur innerhalb der stichprobenartig getesteten Bedingungen, wie Temperaturbereich oder Zusammensetzung der Reaktionsmischung, gültig. Für thermoanalytische Messungen bedeutet dies, dass ein möglichst grosser Bereich des zugänglichen von Zeit und Temperatur aufgespannten Reaktionsfeldes mit isothermen Messungen unterschiedlicher Temperatur und/oder dynamischen Messungen unterschiedlicher Heizrate erfasst werden muss [29].

Trotz ihrer gegensätzlichen Zielsetzung haben beide Aspekte in der praktischen Realisierung Gemeinsamkeiten. Es ist ein kinetisches Modell aufzustellen. Dieses kinetische Modell beinhaltet einerseits das Reaktionsschema, also die Kombination einzelner Reaktionsschritte, andererseits die konkrete Festlegung eines jeden Reaktionsschrittes auf einen Reaktionstyp. Die zum Modell gehörigen Parameter müssen so bestimmt werden, dass das Experiment möglichst gut beschrieben wird. Schliesslich wird eine umfassende Lösung angestrebt, die für einen grösseren Bereich der Versuchsbedingungen Gültigkeit besitzt.

Die Geschwindigkeit von nicht autoakzelerierten (selbstbeschleunigten) chemischen Reaktionen nimmt proportional zur Menge unreaktierter Substanz $(1-\alpha)$ ab. Hierzu entwickelte Wilhelm [30] 1850 das folgende mathematische Reaktionsmodell:

$$\frac{d\alpha}{dt} = K \cdot (1-\alpha)^n \quad (2.1)$$

Hierin ist α der Reaktionsumsatz ($0 \leq \alpha \leq 1$), K die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und n die Reaktionsordnung. Der obigen Gleichung einer Reaktion n -ter Ordnung ist zu entnehmen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit $d\alpha/dt$ am Anfang einer chemischen Reaktion ihr Maximum aufweist und identisch ist mit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten K , d.h. für $t = 0$ folgt $d\alpha/dt = K$.

Ursprünglich wurden für die Reaktionsordnungen n natürliche Zahlen angenommen, die der Molekularität, d.h. der Anzahl der beteiligten Moleküle an einer Reaktion entsprachen. Der grösste Teil aller Reaktionen, so auch die Bildung duromerer Makromoleküle, verläuft hingegen über mehrerer Teilschritte, wobei der langsamste Schritt die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit bestimmt. Um eine möglichst genaue Beschreibung einer Reaktion zu gewährleisten, werden heute auch gebrochene Ordnungen akzeptiert [31]. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante K und die Reaktionsordnung n stellen jedoch keine Konstanten im eigentlichen Sinne dar, sondern sind von der Temperatur abhängig. Svante

Arrhenius [32] entwickelte 1889 eine Gleichung, die den Zusammenhang zwischen der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten K und der Temperatur T beschreibt.

$$K = A \cdot \exp\left(\frac{-E}{R \cdot T}\right) \quad (2.2)$$

Hierbei ist A ein materialabhängiger Proportionalitätsfaktor, auch Häufigkeitsfaktor oder präexponentieller Faktor genannt. R ist die universelle Gaskonstante. Die Energie E wurde von Arrhenius als Aktivierungsenergie bezeichnet. Sie ist das Quantum an Energie, das ein Teilchen benötigt, um bei einem Zusammenstoß mit einem anderen Teilchen reagieren zu können.

Laut Gl. (2.2) wird die Geschwindigkeitskonstante K mit steigender Temperatur T grösser und andererseits mit grösser werdender Aktivierungsenergie E kleiner. Ausser von der Aktivierungsenergie E und der Temperatur T wird die Geschwindigkeitskonstante K im wesentlichen vom materialabhängigen Häufigkeitsfaktor A bestimmt.

Mit dem „Modell des Übergangszustandes“ gelang es Eyring [33] diesen Faktor A durch makromolekulare Betrachtungen chemischer Reaktionen zu beschreiben. Demnach sind chemische Reaktionen zusätzlich zur Temperaturabhängigkeit von der Orientierung der Teilchen zueinander abhängig bzw. können Reaktionen nur erfolgen bei entsprechend günstiger Lage der beteiligten Moleküle zueinander.

$$A = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right) \quad (2.3)$$

k_B ist hierbei die Boltzmann Konstante, h das Plancksche Wirkungsquantum und T die Temperatur. ΔS ist die Aktivierungsentropie und R die universelle Gaskonstante. Eine ausführliche Diskussion der Eyring-Gleichung erfolgt in der Literatur und soll hier nicht durchgeführt werden.

Wird Gl. (2.2) in Gl. (2.1) eingesetzt, folgt für eine Reaktion n -ter Ordnung:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot \exp\left(\frac{-E}{R \cdot T}\right) \cdot (1 - \alpha)^n \quad (2.4)$$

Härtungsreaktionen, die autokatalytisch ablaufen, können andererseits beschrieben werden durch Zusammenhänge wie

$$\frac{d\alpha}{dt} = K \cdot \alpha^m \cdot (1 - \alpha)^n \quad (2.5)$$

wobei m und n die Reaktionsordnungen darstellen, α ist der Reaktionsumsatz ($0 \leq \alpha \leq 1$) und K die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante nach Gl. (2.2). Der obigen Gleichung ist zu entnehmen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit $d\alpha/dt$ am Anfang der chemischen Reaktion den Wert Null annimmt, d.h. für $t = 0$ folgt $d\alpha/dt = 0$ und erst in der Folge für $t > 0$ ihr Maximum erreicht.

Bei der Härtung der meisten Epoxidharzsystemen ist die Reaktionsgeschwindigkeit zu Beginn der Reaktion jedoch ungleich Null, da für die Umwandlung der Reaktanten zu Produkten die Möglichkeit eines alternativen Reaktionsweges besteht. Um diese autokatalytische Charakteristik miteinzubeziehen, empfehlen einige Autoren [34, 35] daher anstelle der Verwendung des Ansatzes nach Gl. (2.5) den folgenden generalisierten Ausdruck (in der Literatur öfters auch bezeichnet als Kamal-Malkin-Kinetik)

$$\frac{d\alpha}{dt} = (K_1 + K_2 \cdot \alpha^m) \cdot (1 - \alpha)^n \quad (2.6)$$

$$K_1 = A_1 \cdot \exp\left(\frac{-E_1}{R \cdot T}\right) \quad (2.7)$$

$$K_2 = A_2 \cdot \exp\left(\frac{-E_2}{R \cdot T}\right) \quad (2.8)$$

wobei m und n die Reaktionsordnungen, K_1 und K_2 die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, A_1 und A_2 die von der Temperatur unabhängigen präexponentiellen Faktoren und E_1 und E_2 die Aktivierungsenergien darstellen. Es handelt sich hierbei um eine rein empirische Gleichung, deren Parameter durch Anpassung an experimentelle Daten ermittelt werden. Man könnte jedoch als mechanistische Interpretation wählen, dass die Geschwindigkeitskonstante K_1 Reaktionen entspricht, die zu Ringöffnungen der Epoxidgruppen führen und katalysiert von Verunreinigungen ablaufen. Die Geschwindigkeitskonstante K_2 hingegen korrespondiert mit Reaktionen, die zu Ringöffnungen der Epoxidgruppen führen und die von Hydroxylgruppen katalysiert werden, welche anfangs bereits vorliegen und während der folgenden Härtungsreaktion zusätzlich entstehen.

Implementiertes modifiziertes Kinetik Modell mit Diffusionskontrolle:

Nun wird jedoch bekanntlich eine chemische Reaktion durch zwei Mechanismen kontrolliert: Zunächst müssen die reagierenden Spezies zueinander diffundieren, bevor im zweiten Schritt die eigentliche Reaktion einsetzt. Ist der erste Schritt geschwindigkeitsbestimmend, ist die Reaktion diffusionskontrolliert. Bestimmt der zweite Schritt die Gesamtgeschwindigkeit, spricht man von einer chemisch kontrollierten Reaktion [36].

Nach Rabinowich [37] ergibt sich die effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante K_{eff} aus dem geometrischen Mittel der chemischen Reaktionsgeschwindigkeitskonstante K_{chem} und der Konstante der Diffusionsgeschwindigkeit K_{diff} mit

$$\frac{1}{K_{eff}} = \frac{1}{K_{diff}} + \frac{1}{K_{chem}} \quad (2.9)$$

Es ist offensichtlich, dass K_{eff} gleich K_{chem} ist falls K_{diff} wesentlich grösser ist als K_{chem} , d.h. falls gilt $K_{diff} \gg K_{chem}$. Daher wird für den grösseren Teil der Reaktion dieser Effekt der Diffusionskontrolle nicht bestimmend sein. Bei der Umwandlung des flüssigen reaktiven Harzes zu einem Festkörper werden zwei Phasen durchlaufen: die Gelbildung, bei der die Reaktionsharzmasse ein geschlossenes, räumliches Netzwerk ausgebildet und die Verglasung, bei der die Glasumwandlungstemperatur T_g der reagierenden Reaktionsharzmasse die Reaktions- oder Härtungstemperatur erreicht. Wenn bei gegebener Temperaturführung die Glasübergangstemperatur T_g der vernetzenden Mischung im Laufe des Aushärtvorganges nahe an die Reaktionstemperatur heran kommt oder diese überschreitet, wird ein starker Anstieg der Viskosität beobachtet: das Material friert ein bzw. es verglast oder vitrifiziert. Durch die Einschränkung der Mobilität der Reaktanten gilt nun $K_{chem} \gg K_{diff}$ und der Härtungsprozess wird diffusionskontrolliert. Die effektive Reaktionsgeschwindigkeit K_{eff} verringert sich und die Reaktion läuft langsamer ab.

Ein Vergleich der experimentellen Daten und der Vorhersage nach dem Modell von Kamal-Malkin der Gl. (2.6) zeigt eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Berechnung für die erste Phase der Reaktion, aber relativ grosse Abweichungen sind gegen Ende der Härtungsreaktion erkennbar (siehe Bild 4.12 in Kapitel 4). Daher wurde zuerst das ursprüngliche Kamal-Malkin-Modell modifiziert, durch Verwendung zweier unterschiedlicher Reaktionsordnungen n_1 und n_2 für jeden der beiden erwähnten Reaktionsschemen. Um den zuvor diskutierten Diffusionseinfluss ebenfalls miteinbeziehen zu können, wurde der zweite Reaktionsschritt als diffusionskontrolliert vorgesehen. Daraus folgt der Zusammenhang

$$\frac{d\alpha}{dt} = K_1 \cdot (1 - \alpha)^{n_1} + K_{eff} \cdot \alpha^m \cdot (1 - \alpha)^{n_2} \quad (2.10)$$

$$K_1 = A_1 \cdot \exp\left(\frac{-E_1}{R \cdot T}\right) \quad (2.11)$$

$$\frac{1}{K_{eff}} = \frac{1}{K_{2diff}} + \frac{1}{K_2} \quad (2.12)$$

$$K_2 = A_2 \cdot \exp\left(\frac{-E_2}{R \cdot T}\right) \quad (2.13)$$

mit den Reaktionsordnungen n_1 , n_2 und m und der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante K_1 . Die effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante K_{eff} errechnet sich aus den Konstanten K_2 der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit und $K_{2\text{diff}}$ der Diffusionsgeschwindigkeit wie zuvor erwähnt.

Da die Diffusionsgeschwindigkeitskonstante $K_{2\text{diff}}$ umgekehrt proportional zur Viskosität ist, kann deren Temperaturabhängigkeit herangezogen werden, um $K_{2\text{diff}}$ in Funktion der Temperatur darzustellen. Daher wird vorgeschlagen die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante der Diffusion $K_{2\text{diff}}$, je nach Lage der vom jeweils erreichten Umsatzgrad α abhängigen Glasübergangstemperatur T_g zur vorliegenden Reaktionstemperatur T , durch folgende Fallunterscheidungen zu berücksichtigen: Die Diffusionsgeschwindigkeitskonstante $K_{2\text{diff}}$ folgt demnach

- a) einem Arrhenius-Ansatz für $T > (T_g + 100)$,
- b) einem modifizierten Williams-Landel-Ferry (WLF)-Ansatz für $T_g \leq T \leq (T_g + 100)$ [38, 39],
- c) und wieder einem Arrhenius-Ansatz für $T < T_g$.

Als Referenzwert dient stets $K_{2\text{diff}}(T = T_g)$, die Diffusionsgeschwindigkeitskonstante bei der Glasübergangstemperatur T_g . Daraus ergibt sich für den Fall

- a) für $T > (T_g + 100)$:

$$K_{2\text{diff}} = K_{2\text{diff}}(T = T_g + 100) \cdot \exp\left(\frac{-E_{2\text{diff}}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_g + 100}\right)\right) \quad (2.14)$$

- b) für $T_g \leq T \leq (T_g + 100)$:

$$K_{2\text{diff}} = K_{2\text{diff}}(T = T_g) \cdot \exp\left(\frac{c_1^* \cdot (T - T_g)}{c_2^* + T - T_g}\right) \quad (2.15)$$

- c) für $T < T_g$:

$$K_{2\text{diff}} = K_{2\text{diff}}(T = T_g) \cdot \exp\left(\frac{-E_{1\text{diff}}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_g}\right)\right) \quad (2.16)$$

$K_{2\text{diff}}(T = T_g + 100)$ in Gl. (2.14) wird dabei über Gl. (2.15) berechnet.

In den Gln. (2.14) bis (2.16) ist T_g stets $T_g(\alpha)$, also abhängig vom aktuellen Umsatzgrad α . Die Glasübergangstemperatur T_g muss daher in Abhängigkeit vom Umsatzgrad α bekannt sein und kann nach der folgenden Gleichung (2.17) ermittelt werden, mit der Glasübergangstemperatur des unvernetzten Harzes $T_g(\alpha=0)$ und den Anpassungsparametern G_1 und G_2 [40, 41]:

$$T_g(\alpha)|_K = T_g(\alpha=0)|_K \cdot \exp\left(\frac{G_1 \cdot \alpha}{(G_2 - \alpha)}\right) \quad (2.17)$$

Ein weitere Möglichkeit den Zusammenhang zwischen der Glasübergangstemperatur und den Umsatz wiederzugeben, stellt die sogenannte Di-Benedetto-Gleichung dar [42]. Anstelle einer Diskussion wird auf die Literatur verwiesen, da in dieser Arbeit die oben erwähnte Gl. (2.17) herangezogen wurde.

Unter der Annahme, dass die Diffusion bei $T = T_g$ und $T = T_g + 100$ stetig von einem Bereich in den anderen übergeht, d.h. dass die Werte und die ersten Ableitungen an den Schnittstellen identisch sind, können die Aktivierungsenergien E_{1diff} und E_{2diff} aus den WLF-Koeffizienten c_1^* und c_2^* ermittelt werden und ergeben sich zu

$$\frac{E_{1diff}}{R} = T_g^2 \cdot \frac{c_1^*}{c_2^*} \quad (2.18)$$

$$\frac{E_{2diff}}{R} = \frac{c_1^* \cdot c_2^* \cdot (T_g + 100)^2}{(c_2^* + 100)^2} \quad (2.19)$$

Durch die Anwendung dieses modifizierten Modells und unter Einbeziehung der Diffusionskontrolle wird die Genauigkeit der Vorhersage der Berechnung zusätzlich gesteigert, so dass von einer nahezu perfekten Anpassung ausgegangen werden kann, wie sie im Bild 4.12 sichtbar wird.

2.5 Chemo-Rheologie

Die Chemo-Rheologie befasst sich mit dem viskosen Verhalten von reaktiven Systemen. Die Diskussion in diesem Abschnitt soll sich jedoch auf die Veränderung der Viskosität aufgrund von chemischen Reaktionen und unterschiedlichen Prozessbedingungen (Chemo-Viskosität) begrenzen und auf die Charakterisierung der beiden Phasen Gelierung und Verglasung oder Vitrifizierung, die bei der Umwandlung des flüssigen reaktiven Epoxidharzes zu einem Festkörper durchlaufen werden.

In der Literatur werden vorwiegend Ansätze auf der Basis der Arrhenius- und WLF-Gleichungen verwendet. Macosko und Roller geben in [43] und [44] eine kurze, unvollständige

Übersicht einiger durch chemische Vernetzung bedingter rheologischer Änderungen.

Hesekamp unterscheidet in [45] zwischen Gleichungsansätzen mit einfacher Approximation und Ansätzen mit Berücksichtigung des Aushärtegrades, wobei er zusätzlich unterteilt in Formulierungen, welche die Arrhenius-Beziehung, die WLF Gleichung oder sonstige Zusammenhänge, beispielsweise Abhängigkeiten vom Molekulargewicht, als Basis besitzen.

Eine gute Übersicht haben auch Halley und Mackay [46] erstellt, wobei diese die chemorheologischen Ansätze nach anderen Gesichtspunkten unterteilen. Sie gliedern zuerst getrennt nach Ansätzen, welche Härtungseffekte und welche Schergeschwindigkeitseffekte erfassen und schliesslich nach solchen, die durch Kombinationen alle Effekte gemeinsam beinhalten.

Es soll in diesem Abschnitt lediglich ein Auszug einiger Ansätze und Anpassungsfunktionen wiedergegeben werden. Auf eine vollständigere Auflistung wird mit dem Verweis auf die einschlägige und bereits oben erwähnte Fachliteratur verzichtet.

Berücksichtigung von Umsatzgrad und Temperatur

Aufbauend auf Untersuchungen von hauptsächlich Hollands und Kalnin [47] entwickelte Roller [48, 44] ein Viskositäts-Modell mit Gültigkeit für isotherme und nicht-isotherme Temperaturführungen. Die mathematische Beschreibung der Viskosität während der Vernetzung erfolgt mit dem Approximationsansatz

$$\ln \eta(T, t) = \ln \eta_0(T) + \int_0^t k(T(t)) dt \quad (2.20)$$

wobei die Temperaturabhängigkeiten der Nullviskosität η_0 und der Beiwert der Reaktionsgeschwindigkeit k jeweils über eine Arrhenius-Abhängigkeit beschrieben werden,

$$\eta_0(T) = \eta_\infty \cdot \exp\left(\frac{\Delta E_\eta}{R \cdot T}\right) \quad (2.21)$$

$$k(T) = k_\infty \cdot \exp\left(\frac{-\Delta E_k}{R \cdot T}\right) \quad (2.22)$$

mit den Konstanten η_∞ und k_∞ , der Gaskonstante R und den Aktivierungsenergien ΔE_η und ΔE_k . Der Viskositätsverlauf kann so bei vorheriger experimenteller Ermittlung der vier Anpassungsparameter aus wenigen isothermen Aushärteversuchen bis zur Gelierung berechnet werden. Rollers Studien sind Grundlage für viele nachfolgende Arbeiten. Trotz vielfach erfolgreicher Anwendung besitzt dieses Modell eine wesentliche Schwachstelle, da der zweite Term für unendliche Zeiten t ebenfalls gegen Unendlich strebt.

Pahl und Hesekamp [49, 50] entwickeln ausgehend vom Roller-Ansatz nach Gl. (2.20) ein Modell für reaktive Epoxidharz-Klebstoffe. Dabei wird der Arrhenius-Ansatz zur Beschreibung der temperaturabhängigen Viskosität im unvernetzten Zustand durch eine WLF-Gleichung ersetzt und der Ansatz auf komplexe Viskositätswerte $|\eta^*|$ übertragen.

$$\ln \left(\frac{|\eta^*(T, t, \omega)|}{|\eta^*(T_r)|} \right) = |\ln \eta^*(\omega, T)| + k_\infty \cdot \int_0^t \exp \left(\frac{\Delta E_k}{R \cdot T} \right) dt \quad (2.23)$$

$$|\ln \eta^*(\omega, T)| = \frac{a_T(T)}{A_0 + A_1 \cdot (\omega \cdot a_T(T))^{A_2}} \quad (2.24)$$

$$a_T(T) = \exp \left(\frac{-c_1 \cdot (T - T_r)}{c_2 + T - T_r} \right) \quad (2.25)$$

Zusätzlich kann eine Frequenzabhängigkeit der Viskosität berücksichtigt werden. Zu den beiden WLF-Konstanten c_1 und c_2 und den die Vernetzung beschreibenden Parametern k_∞ und ΔE_k kommen die Parameter A_0 bis A_2 für die Frequenzabhängigkeit hinzu. Damit gelingt eine gute Beschreibung des Viskositätsverlaufes bei der Aushärtung. Nachteilig wirkt sich die praktisch im Roller-Ansatz enthaltene Kinetik erster Ordnung aus.

Stolin und Mitarbeiter [51] schlagen eine modifizierte Arrhenius-Gleichung als Viskositäts-Ansatz für die Aushärtung vor

$$\eta(T, \alpha) = \eta_0 \cdot \exp \left(\frac{E}{R \cdot T} + K(T) \cdot \alpha \right) \quad (2.26)$$

mit dem Aushärtegrad α sowie den Parametern η_0 und E , die mittels Arrhenius-Plots aus isothermen Aushärteversuchen gewonnen werden. Der Parameter K entspricht der Steigung der Regressionsgeraden im $\ln \eta$ - α -Diagramm. Die Steigung ändert sich für verschiedene isotherme Temperaturen. Der Schwachpunkt des Ansatzes liegt in der angenommenen Linearität zwischen der logarithmierten Viskosität $\ln \eta$ und dem Aushärtegrad α .

Savin, Bokii und Obukhova [52] versuchen ein allgemein gültiges Viskositäts-Modell für ein breites Spektrum an Duroplasten zu entwickeln. Die Viskosität η hängt nur von der Temperatur T und dem Aushärtegrad α ab. Für eine universelle Beschreibung ist ein reaktionskinetisches Modell für eine möglichst breit gefächerte Anwendung notwendig. Als Viskositäts-Ansatz favorisieren sie Gleichungen vom Typ nach Arrhenius und WLF

$$\ln \eta(T, \alpha) = \ln \eta_\infty(\alpha) + \frac{E(\alpha)}{R \cdot T} \quad (2.27)$$

$$\ln \eta(T, \alpha) = \ln \eta_g(\alpha) + \frac{c_1(\alpha) \cdot (T - T_g(\alpha))}{c_2(\alpha) + T - T_g(\alpha)} \quad (2.28)$$

mit der vom Aushärtegrad abhängigen Aktivierungsenergie $E(\alpha)$, der Glasübergangstemperatur $T_g(\alpha)$, den WLF-Parametern $c_1(\alpha)$ und $c_2(\alpha)$ und den Parametern $\eta_\infty(\alpha)$ und $\eta_g(\alpha)$. Die Bestimmung der aufgeführten, vom Aushärtegrad abhängigen Parametern erfolgt mit Rechnerprogrammen. Es gelingt für einen Epoxidharz-Typ bis hin zum Gelpunkt eine befriedigende Anpassung an die experimentellen Daten.

Kim und Kim [53] wenden eine von Castro und Macosko [54] empirisch entwickelte Viskositätsfunktion vom Typ

$$\eta(T, \alpha) = k \cdot \exp\left(\frac{E_v}{R \cdot T}\right) \cdot \left[\frac{\alpha_{gel}}{\alpha_{gel} - \alpha}\right]^{(C_1 + C_2 \cdot \alpha)} \quad (2.29)$$

für die Untersuchungen an einem gummi-modifizierten Epoxidharz an. Der Aushärtegrad am Gelpunkt ist α_{gel} , C_1 und C_2 sind Konstanten, k ein präexponentieller Faktor und E_v die Fließaktivierungsenergie. Der Aushärtegrad wird über den autokatalytischen Reaktionsansatz nach Gl. (2.6) beschrieben. Diese Viskositätsfunktion ist so aufgebaut, dass die Viskosität am Gelpunkt nicht mehr definiert ist. Ihre Gültigkeit wird für verschiedene isotherme Aushärteversuche gezeigt.

Hesekamp, Pahl und Broecker veröffentlichen in [40] ein chemo-rheologisches Modell zur Beschreibung der von der Aushärtung abhängigen Viskosität von reaktiven Epoxidharz-Klebstoffen. Dem Modell

$$\ln\left(\frac{\eta(T, \alpha)}{\eta(T_r, \alpha = 0)}\right) = \left(\frac{-c_1 \cdot (T - T_r)}{c_2 + T - T_r}\right) - \left(\frac{b_1 \cdot (T - T_g(\alpha))}{b_2 + T - T_g(\alpha)}\right) + \left(\frac{b_1 \cdot (T - T_g(\alpha = 0))}{b_2 + T - T_g(\alpha = 0)}\right) \quad (2.30)$$

mit den WLF-Parametern c_1 und c_2 des unvernetzten Klebstoffes, der vom Aushärtegrad abhängigen Glasübergangstemperatur $T_g(\alpha)$, sowie den Vernetzungsparametern b_1 und b_2 liegt die Idee zugrunde, dass die Einflüsse der Vernetzung auf die Viskosität formal einer alleinigen Änderung bzw. Erniedrigung in der Temperatur gleichkommen. Der Aushärtegrad α muss als Funktion der Zeit t bekannt sein. Dieser Ansatz weist eine eindeutige Trennung von Temperatureinfluss und Vernetzungseinfluss auf. Es wird angenommen, dass Gleichung (2.30) für Temperaturen oberhalb der Glasübergangstemperatur T_g und für Aushärtegrade bis unterhalb der Gelbildung α_{gel} Gültigkeit besitzt.

Berücksichtigung von Schergeschwindigkeit, Temperatur und Druck

In den bisher erwähnten Ansätzen berücksichtigt jedoch lediglich Gl. (2.23) von Pahl und Hesekamp bereits auch den Einfluss der Schergeschwindigkeit auf die Viskosität. Dieser ist neben den Einflüssen von Temperatur und Umsatzgrad wesentlich für die Bestimmung der

Chemo-Viskosität von Thermosets und muss daher mit berücksichtigt werden. So finden Sundstrom und Burkett in [55] und Hartley und Williams in [56] einen merklichen Einfluss der Schergeschwindigkeit auf die Viskosität von reaktiven Epoxidharz-Systemen. Sundstrom und Burkett diskutieren in [55] Modelle zur Erfassung der Strukturviskosität von reaktiven Substanzen, wie das Cross Modell nach Gl. (2.31) oder das Carreau Modell nach Gl. (2.32),

$$\eta(T, \dot{\gamma}, p) = \frac{\eta_0(T, p)}{1 + \left[\frac{\eta_0(T) \cdot \dot{\gamma}}{\tau^*} \right]^{(1-n)}} \quad (2.31)$$

$$\eta(T, \dot{\gamma}, p) = \frac{\eta_0(T, p)}{\left\{ 1 + \left[\frac{\eta_0(T) \cdot \dot{\gamma}}{\tau^*} \right]^2 \right\}^{\frac{(1-n)}{2}}} \quad (2.32)$$

wobei gilt

$$\eta_0(T, p) = B \cdot \exp(T_b/T) \cdot \exp(\beta \cdot p) \quad (2.33)$$

mit der Null-Viskosität η_0 , der Temperatur T, dem Druck p, der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$, dem Fliessindex n und den Modell-Konstanten τ^* , B, T_b und β .

Am häufigsten wird bei Thermosets das Power Law Modell als Schergeschwindigkeitsmodell verwendet

$$\eta(T, \dot{\gamma}) = A \cdot \exp\left(\frac{T_a}{T}\right) \cdot \dot{\gamma}^{(n-1)} \quad (2.34)$$

mit der Temperatur T, der Umgebungstemperatur T_a , der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$, dem Fliessindex n und der Konstanten A.

Seine Anwendbarkeit wird für ungefüllte Epoxidharz-Systeme von Riccardi und Vazquez [57], Ryan und Kamal [58], Kascaval und Musata [59] und für gefüllte Epoxidharz-Systeme von Ryan und Kamal [58] und Knauder, Kubla, Poll in [60] demonstriert.

Berücksichtigung aller Effekte

Durch Kombination der oben diskutierten Ansätze kann ein komplettes Modell für die Beschreibung der Chemo-Viskosität, welches sowohl die Einflüsse der Temperatur, des Härungsgrades, als auch der Schergeschwindigkeit mitberücksichtigt, erhalten werden. Wie bereits erwähnt, geben Halley und Mackay in [46] eine gute Übersicht solcher existierender

chemo-rheologischen Ansätze, die alle Einflüsse kombiniert erfassen. Diese bestehen hauptsächlich aus dem Carreau-Ansatz für Effekte hervorgerufen durch die Schergeschwindigkeit, den Arrhenius- und WLF-Gleichungen für thermische Effekte und schliesslich aus Ansätzen, die über das Molekulargewicht den Umsatzverlauf oder empirisch die Härtungseffekte beschreiben.

Das im Rahmen dieser Arbeit schliesslich gewählte Viskositätsmodell, welches den Viskositätsverlauf für reaktive Formulierungen als Funktion der Temperatur, des Umsatzes und der Schergeschwindigkeit darstellt, wird erzielt durch Kombination des Cross-Modells nach Gl. (2.31) für die Erfassung der Schergeschwindigkeitseffekte und der von Castro und Macosko empirisch entwickelte Viskositätsfunktion nach Gl. (2.29) für die Berücksichtigung der Härtungseffekte.

Implementiertes Viskositätsmodell:

Da es sich beim konventionellen Vergiessen und auch beim automatischen Druckgelieren um Prozesse handelt, bei denen mit verhältnismässig kleinen Drücken gearbeitet wird, kann der Einfluss des Druckes auf die Viskosität vernachlässigt werden.

Es wird folgendes Viskositätsmodell gewählt:

$$\alpha \leq \alpha_{\text{gel}} : \quad \eta(T, \dot{\gamma}, \alpha) = \eta'(T, \dot{\gamma}) \cdot \left[\frac{\alpha_{\text{gel}}}{\alpha_{\text{gel}} - \alpha} \right]^{(C_1 + C_2 \cdot \alpha)} \quad (2.35)$$

$$\eta'(T, \dot{\gamma}) = \frac{\eta_0(T)}{1 + \left[\frac{\eta_0(T) \cdot \dot{\gamma}}{\tau^*} \right]^{(1-n)}} \quad (2.36)$$

$$\eta_0(T) = B \cdot \exp(T_b/T) \quad (2.37)$$

$$\alpha \geq \alpha_{\text{gel}} : \quad \eta(T, \dot{\gamma}, \alpha) = \infty \quad (2.38)$$

mit der Null-Viskosität η_0 , der Temperatur T , der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$, dem Fließindex n und den Cross Modell Konstanten τ^* , B , und T_b . Ferner gelten für den Reaktionsumsatz α und die Konstanten der Castro-Macosko-Gleichung α_{gel} , C_1 und C_2 .

Hierbei charakterisiert τ^* den Übergang vom Newtonschen zum strukturviskosen Verhalten. τ^* repräsentiert die Schubspannung, ab welcher „Scherdünnungseffekte“ erkennbar sind, also Strukturviskosität auftritt. Der Wert von $(1-n)$, wobei n den Fließindex darstellt, beschreibt die Neigung der Viskositätskurve im strukturviskosen Bereich.

Die verbleibenden Cross-Modell Konstanten T_b und B werden benötigt, um die Null-Viskosität η_0 zu modellieren. T_b charakterisiert die Temperaturempfindlichkeit der Nullviskosität η_0 . B ist ein präexponentieller Faktor, der das Niveau der Null-Viskosität η_0 fixiert. Weiters beschreibt α_{gel} den Reaktionsumsatz, bei dem das Epoxidharz geliert. Bei der Gelbildung bildet das Harz ein geschlossenes räumliches molekulares Netzwerk aus, die Viskosität steigt stark an sobald der Reaktionsumsatz sich dem Reaktionsumsatz α_{gel} bei Gelierung nähert und geht schliesslich bei Erreichen von α_{gel} gegen Unendlich (Gl. (2.38)). C_1 und C_2 sind Konstanten des umsatzabhängigen Teils der Gl. (2.35).

Der Parameter T_b zeigt eine Abhängigkeit von der Temperatur, besonders nahe der Glasübergangstemperatur T_g , wird jedoch in diesem Modell als konstant angenommen. Bei der Verarbeitung von reaktiven Epoxidharzen im automatischen Druckgelieren und im konventionellen Vergiessen liegt für gewöhnlich während der gesamten Füllphase die Temperatur der Mischung weit über ihrer Glasübergangstemperatur T_g . Ähnlich verhält es sich in der darauf folgenden Nachdruckphase vor Einsetzen der Gelierung. Wie oben bereits diskutiert tritt Verglasung, bei der die Glasumwandlungstemperatur T_g des reagierenden Harzes die vorliegende Reaktions- oder Härtungstemperatur erreicht und demnach die Mobilität der Reaktanten eingeschränkt und der Härtungsprozess diffusionskontrolliert wird, in der Praxis erst gegen Ende der Härtungsreaktion und bei Umsatzgraden über α_{gel} auf. Demnach kann das vorgeschlagene Viskositätsmodell als geeignet betrachtet werden, um den Viskositätsverlauf bis zur Gelierung hin adequat zu beschreiben.

2.6 Bewertung und Anforderung

Bauteile, die durch das Vergiessen reaktiver Epoxidharz-Systeme hergestellt werden, besitzen aufgrund ihrer Netzwerkstruktur generell sehr gute mechanische, elektrische sowie thermische Eigenschaften. Die typischerweise niedrige Viskosität solcher Reaktionsharzmassen erlaubt es im automatischen Druckgelieren Formen für grosse und komplexe Teile mit kleinen Drücken und damit niedrigen Zuhaltekräften und im konventionellen Giessen offene Formen lediglich unter Ausnützung des hydrostatischen Druckes zu vergiessen.

Andererseits wird mit dem stark exothermen, nicht reversiblen Verlauf der chemischen Reaktion, die bereits während der Füllphase und der Nachdruckphase abläuft, die Bauteil- und Werkzeugauslegung als auch der Verarbeitungsprozess wesentlich komplexer. Zu langsames Füllen kann zu frühzeitiger Gelierung der Giessharzmasse und damit zu unvollständiger Formfüllung führen, zu schnelle Füllgeschwindigkeiten erschweren die richtige Positionierung von Formbelüftungsöffnungen bzw. führen zu turbulenten Strömungen und bewirken damit unerwünschte Lufteinschlüsse. Ungünstige Temperaturverteilungen in den Formen und/oder vergusstechnisch nicht optimal konstruierte Bauteile können zu verschiedensten Problemen in der Verarbeitung führen. Gelingt es beispielweise nicht, den mit der Reaktion einhergehenden Reaktionsschwund in allen Bereichen des Bauteils durch nachfliessende Masse zu kompensieren, sind Einfallstellen an den Bauteiloberflächen und Schwundlunker im Bauteilinneren oder im günstigsten Fall Bereiche mit inneren Spannungen die Folge. In dickwandigen Bereichen können während der exothermen Reaktion aufgrund der Wärmetönung hohe, in der Epoxidharze verarbeitenden Industrie als Exothermien bezeichnete, Temperaturspitzen auftreten, die zu einer Materialschädigung durch Überhitzung führen.

Mit der Markteinführung der Non-Post-Cure-Epoxidharz-Systeme stehen nun Reaktionsharzmassen zur Verfügung, die es erlauben auf die übliche langwierige und teure Nachhärtung zu verzichten. Aufgrund der höheren Reaktivität können mit den NPC-Systemen teilweise 10÷20 % kürzere Formbelegungszeiten erreicht werden. Die Härtungsreaktion läuft also vollständig und wesentlich schneller in der Form ab.

Um mit Hilfe der Berechnung verlässliche Aussagen über den Füllverlauf, Fülldruckbedarf, Temperaturverläufe im Bauteil und in der Form, sowie Aussagen zum Reaktionsumsatz beim ADG-Verfahren und beim konventionellen Giessen treffen zu können, ist eine vollständige 3D Simulation notwendig. Diese ermöglicht zusätzlich die Verwendung von CAD-Daten aus der Konstruktion und aus CAE-(Computer Aided Engineering)-Analysen, die beachtliche Zeit- und Kosteneinsparungen bei der Aufbereitung der Geometriemodelle bewirken. Auch können im Falle einer 3D Simulation Ergebnisse aus der Strömungsberechnung an FEM-Programme für weiterführende Berechnungen, beispielsweise Spannungsberechnungen, übergeben werden.

Die Forderung nach einer möglichst wirklichkeitsnahen Simulation der Füllphase, bedingt die Verwendung eines Programms, welches die Fähigkeit besitzt Strömungsprobleme mit "freien Oberflächen" zu berechnen. Der Übergang zwischen Flüssigkeit und Gas wird als freie Oberfläche bezeichnet und ist in der Berechnung als scharfer Grenze zu bewahren. Das Auftreten schwierig zu berechnende Strömungsverhältnisse während der Füllphase, wie das Auseinanderströmen und Zusammenfließen der Flüssigkeit und das Fließen der Flüssigkeit hauptsächlich beeinflusst durch die Gravitation, darf zu keinem Konvergenzproblem oder Abbruch der Berechnung führen.

Ferner muss das Programm durch den Anwender adaptierbar sein. Über Programmierung von Unterprogrammen sind die zuvor in Kapitel 2.4 und Kapitel 2.5 diskutierten Grundgleichungen zur Beschreibung des rheokinetischen Verhaltens von NPC-Epoxidharzen zu implementieren. Dies sind die Gln. (2.10) bis (2.19) der Härtungskinetik mit Diffusionskontrolle und die Gln. (2.35) bis (2.38) des Viskositätsmodells. Das Programm hat zur numerischen Lösung der Differentialgleichungen der Kinetik über eine ausreichende Solver-Technologie zu verfügen.

Mit entsprechenden DSC- und Rheometer-Messungen sind die Messdaten zu erarbeiten, die zur Bestimmung der rheokinetischen Gleichungen benötigt werden. An diese Messdaten werden die Gleichungen mittels Regressionsanalysen angepasst und die Parameter zur Beschreibung der Härtungs- und Viskositätsverläufe ermittelt.

3 Simulation der Formfüllung und Härtung von Non-Post-Cure-Epoxidharz-Systemen

3.1 Definition des Strömungsproblems

Der Füllvorgang von Formen beim Vergiessen mit reaktiven Non-Post-Cure-Epoxidharz-Systemen ist zu berechnen. Die Formen sind regelbar beheizt oder vorgewärmt und werden teilweise mit ebenfalls auf bestimmte Temperaturen vorgewärmten Einlegeteilen bestückt. Üblicherweise wird versucht Temperaturgradienten, mit höheren Temperaturen in angussfernen Bereichen und tieferen Temperaturen bei den Angüssen, einzustellen bzw. vorzugeben.

Das Befüllen der Formen erfolgt im automatischen Druckgelieren über Angüsse oder Anguss-Systeme durch weggesteuerte Förderung der reaktiven Mischung oder durch Druckbeaufschlagung. Im konventionellen Verguss werden die Formen von oben unter Zuhilfenahme der Gravitation befüllt. Nach erfolgter Formfüllung wird in der Nachdruckphase ein definierter Druck am Giesskopf aufrechterhalten, um eine ausreichende Schwundkompensation zu gewährleisten. Ab einem definierten Umsatzgrad tritt Gelierung der Masse ein und damit ein Phasenübergang von flüssig zu fest. In Abhängigkeit von Teile- und Formenkonstruktion wird die Flüssigkeit aufgespalten und wieder zusammengeführt. Die Giessharzmasse weist zu Giessbeginn tiefere Temperaturen auf als die Form und wird durch Wärmeübergang zwischen Form und Flüssigkeit erwärmt. Ebenfalls tritt ein Wärmeübergang zwischen Fließfront und der heissen Luft während des Füllens in der Form auf.

Die in Kapitel 2 ausführlich beschriebenen rheokinetischen Eigenschaften der Non-Post-Cure-Epoxidharz-Systeme sind in die Simulation miteinzubeziehen. Diese während des Giessprozesses auftretenden Vorgänge werden auf der Basis physikalischer Modelle in der Simulation nachgebildet. Zusammengefasst beinhalten diese Vorgänge:

- transiente und laminare (eventuell turbulente) Strömungen von mehreren Fluiden (Reaktionsharzmasse und zu verdrängende Luft),
- kinematische und dynamische Vorgänge an der freien Oberfläche des Fluids (Aufreissen und Zusammenfließen der Fließfronten, Phasenübergänge, Oberflächenspannung),
- Transport von Wärme über Konvektion, Konduktion und Strahlung,
- chemische exotherme Aushärtereaktionen während der Füll- und Nachdruckphase.

Für die Strömungsberechnungen wurde die CFD-(Computational Fluid Dynamics)-Software Flow-3D[®] Version 9.0.2 von Flow Science Inc., Los Alamos, gewählt. Die Modellierung der Geometrien erfolgte mit dem Pre-Processor von Flow-3D[®] mittels Kombination von sogenannten Flow-3D[®] Primitives mit eingelesenen Stereolithographie-(STL)-Dateien oder von Flow-3D[®] Primitives mit ANSYS Tetraederelementen. Die Visualisierung der Ergebnisse erfolgte mit dem Flow-3D[®] Post-Processor.

Die Simulationen wurden auf einer Siemens Celcius Dual-Prozessor PC-Workstation mit zwei 2.8 GHz Intel-Xeon Prozessoren, einem physikalischen Arbeitsspeicher von insgesamt 4 GB RAM und einem Festplattenspeicher von 160 GB durchgeführt. Dabei war auch festzustellen, ob mit dem verwendete CFD-Programm die Simulationen auch auf einer PC-Workstation in

vertretbarem zeitlichen Aufwand rechenbar sind und zu verlässlichen Ergebnissen führen. Der Einsatz einer solchen vergleichsweise kostengünstigen Hardware-Lösung stellt eine Voraussetzung für die breitere Anwendung auch in mittelständischen Firmen dar.

3.2 Bisherige Simulationslösungen

Reichert stellt die Entwicklung eines Computersimulationsprogrammes für die dreidimensionale Vorausberechnung der Härtungsvorgänge von duromeren Elektroisolierteilen im ADG-Verfahren vor [61]. In seinem Ansatz wird der Füllvorgang jedoch völlig vernachlässigt. Als Härtungskinetik findet die in Gl. (2.4) beschriebene Reaktion n-ter Ordnung ihre Anwendung. Diese Differenzialgleichung ist analytisch lösbar, womit kein komplexes Verfahren zur numerischen Lösung benötigt wird. Auch in weiterführende Arbeiten [62] gelang es nicht eine Füllsimulation vorzuschalten bzw. eine höherwertige Härtungskinetik zu implementieren.

In eigenen Arbeiten wird das kommerziell erhältliche Programme C-Mold/Reactive Molding von AC Technology, New York, verwendet, um Druckgelier- und Resin Transfer Molding (RTM)-Prozesse zu simulieren [63]. Hierbei werden dreidimensionale Bauteilgeometrien mit zweidimensionalen Schalenelementen abgebildet, wobei die Wanddicke den Elementen als Attribut zugewiesen wird. Bei dieser sogenannten 2.5D Modellierung wird Fließverhalten durch eine parallele Schichtenströmung angenähert, dreidimensionale Strömungseffekte, auftretende Trägheitskräfte, die Gravitationskraft und die Einflüsse der seitlichen Wände werden vernachlässigt und symmetrischen thermischen Randbedingungen vorausgesetzt.

Diese Vereinfachung ist bei der Simulation von Spritzgussvorgängen vertretbar, da Spritzgussteile geringe Wanddicken aufweisen und ihre Formen mit hohen Drücken und in kurzen Zeiten gefüllt werden. Beim ADG-Verfahren war eine verlässliche Aussagen über den Füllverlauf in der Form jedoch nur in wenigen speziellen Fällen und beim konventionellen Verguss nicht möglich. Abgesehen von der mässigen Qualität der Füllsimulation erlaubten die errechneten Reaktionsumsätze und Temperaturverläufe brauchbare Interpretationen. Das Programm C-Mold/Reactive Molding verwendet die Kamal-Malkin-Härtungskinetik nach Gl. (2.6) und das Viskositätsmodell nach Gl. (2.35).

Kaindl, Röcklein, Grindling und Gehrig präsentieren in [64] eine Lösung mit dem FEM-Programm ANSYS[®] für eine dreidimensionale Berechnung der Härtungsvorgänge. Für die Adaption an das chemische Verhalten wurde ein ANSYS[®] Elementcode entsprechend abgeändert. In einem ersten Schritt wurde die in Gl. (2.4) beschriebene Reaktion n-ter Ordnung implementiert, später auch die Kamal-Malkin-Kinetik nach Gl. (2.6). Der Füllvorgang in 3D konnte aber auch hier nicht richtig berechnet werden.

In eigenen Arbeiten [65, 66] ist die Implementierung der Kamal-Malkin-Kinetik nach Gl. (2.6) und des Viskositätsmodells nach Gl. (2.35) zur Erfassung des rheokinetischen Verhaltens von Epoxidharzen über sogenannte "User Defined Functions" in den CFD-Code FLOW-3D[®] von Flow Science Inc., Santa Fe, beschrieben. Diese vollständigen 3D Simulation ermöglichte verlässliche Aussagen über den Füllverlauf, Fülldruckbedarf, Temperaturverläufe im Bauteil und in der Form, sowie Aussagen zum Reaktionsumsatz beim ADG-Verfahren und beim konventionellen Verguss. CAD-(Computer Aided Design)-Daten aus der Konstruktion konnten direkt übernommen und verwendet werden, womit beachtliche Zeit- und damit Kosteneinsparungen erreichbar waren. Auf das spezielle Programm wird in Kapitel 3.4 noch genauer eingegangen.

Hohl und Kallien [67] beschreiben das 3D Simulationsprogramm Sigmasoft von Sigma Engineering GmbH, Aachen, um das Spritzgiessen von reaktivem EPDM zu simulieren. Michaeli und Ehbing [68] berichten vom Einsatz des Programmes zur Simulation der Verarbeitung reaktiver PUR-System. Das Programm Sigmasoft ist eine auf die speziellen Bedingungen der Kunststoffverarbeitung angepasste Version des Programms Magmasoft, eine Software zur Simulation verschiedener Metallgiessprozesse. Der Vernetzungsumsatz als Funktion der Zeit wird darin durch das Modell von Deng-Isayev abgebildet, welches eine autokatalytische Härtungsreaktion ähnlich der Gl. (2.5) beschreibt und über bestimmte Wahl der Parameterzusammenhänge analytisch lösbar wird. Somit ist kein komplexes Verfahren zur numerischen Lösung der Härtungskinetik notwendig.

Das strukturviskose Materialverhalten wird zwar berücksichtigt, der Einfluss des Vernetzungsgardes auf die Viskosität jedoch nicht. Die jüngsten Versionen von Sigmasoft erlauben mittlerweile auch eine Verwendung des Viskositätsmodells nach Gl. (2.35), welches auch den reaktionsbedingten Viskositätsanstieg berücksichtigt. CAD-Daten aus der Konstruktion können in Form von STL-Dateien übernommen werden. Mit seiner Finite-Volumen Ausrichtung setzt das Programm eine strukturierte orthogonale Vernetzung ein, wobei durch die stufenförmigen Abbildung (Step-Stair Representation) kurviger Berandung Fehler bei der Berechnung von Strömungen entlang von Wänden und Wärmeströmen normal zu Wänden entstehen (siehe Bild 3.2a). Sigmasoft bietet als Black-Box für den Anwender selbst keine Möglichkeit einer nutzerspezifischen Anpassung.

Hauptsächlich Sekula, Forsman und Grindling [69] beschreiben die Adaptierung des CFD-Codes FLUENT, von FLUENT Inc., Lebanon, an das rheokinetische Verhalten von Epoxidharzen. Verwendung finden auch hier die Härtungskinetik nach Gl. (2.6) und das Viskositätsmodell nach Gl. (2.35), wobei jedoch der gewählte Fließindex $n=1$ den Einfluss der Schergeschwindigkeit nicht berücksichtigt. Nach Füllende wurde das vorliegende Strömungsfeld für die Berechnung der Nachdruck-Phase vernachlässigt. Diese Simulation erlaubte die Verwendung von 3D CAD-Daten. FLUENT arbeitet mit unstrukturierter Vernetzung, wodurch ein grösserer Zeitaufwand für die Netzerstellung notwendig wird. Auf die bei der numerischen Lösung von Strömungsprobleme bekannten Schwierigkeiten mit der Wahl der richtigen Zeitschrittweiten, Konvergenzkriterien und Relaxationstechniken wurde nicht eingegangen.

Das in diesem Kapitel bereits oben erwähnte Programm C-Mold/Reactive Molding ist seit der Übernahme durch Moldflow Corporation, Wayland, als Modul MPI/Reactive Molding aus der Software-Reihe Moldflow Plastics InsightTM kommerziell erhältlich [70]. MPI/Reactive Molding bildet weiterhin dreidimensionale Bauteilgeometrien mit zweidimensionalen Schalenelementen ab und trifft die oben erwähnten Vereinfachungen einer 2.5D Modellierung. Es besteht die Möglichkeit einer Erweiterung in Richtung einer 3D Simulation mit dem Modul MPI/3D, wobei jedoch die grundsätzlichen vereinfachenden Annahmen aus dem Modul MPI/Reactive Molding übernommen werden müssen. So bleiben beispielsweise mit den symmetrischen thermischen Randbedingungen die Formtemperaturen konstant. MPI/Reactive Molding verwendet die Härtungskinetik nach Gl. (2.6) und das Viskositätsmodell nach Gl. (2.35). Das Programm bietet für den Anwender keine Möglichkeit einer nutzerspezifischen Anpassung über Zusatzprogrammierungen.

3.3 Strömungsmechanik mit dem Programm Flow-3D[®]

Flow-3D[®] ist ein breitangelegtes Programm zur Simulation von Strömungs- und Wärmeleitungsproblemen, das sich aufgrund der Berücksichtigung einer grossen Vielfalt physikalischer Modelle unter anderem auch zur Simulation von Giessprozessen eignet. Flow-3D[®] basiert auf den Erhaltungsgesetzen von Masse, Impuls und Energie. Die volle Navier-Stokes-Gleichung wird gelöst. Die Lösung dieser gekoppelten partiellen Differentialgleichungen erfolgt über eine Diskretisierung des Berechnungsgebiets in eine Vielzahl von kleinen Zellen. Die Gleichungen werden für jede Zelle linearisiert und bilden so eine Approximation der Erhaltungsgleichungen. Das Programm eignet sich für inkompressible, kompressible, laminare oder turbulente Strömungen. Es errechnet den Wärmeübergang, berücksichtigt die dynamische Viskosität sowie die Oberflächenspannung des Fluids.

Netzbildung (Gridding)

Die Software arbeitet auf der Basis einer Kontroll-Volumen/Finite-Differenzen-Konzeption mit einer strukturierten orthogonalen Vernetzung mit rechteckigen Kontroll-Elementen oder -Zellen, einem sogenannten Fixed (Eulerian) Grid. Diese Methode erlaubt eine sehr einfache und rasche Generierung des Netzes. Aufgrund seiner strukturierter Natur werden weniger Speicherplätze zur Geometriebeschreibung benötigt, die Implementierung der numerischen Algorithmen wird vereinfacht und die Regelmässigkeit der rechteckigen Zellen erhöht die numerische Genauigkeit und die Robustheit der Berechnungen.

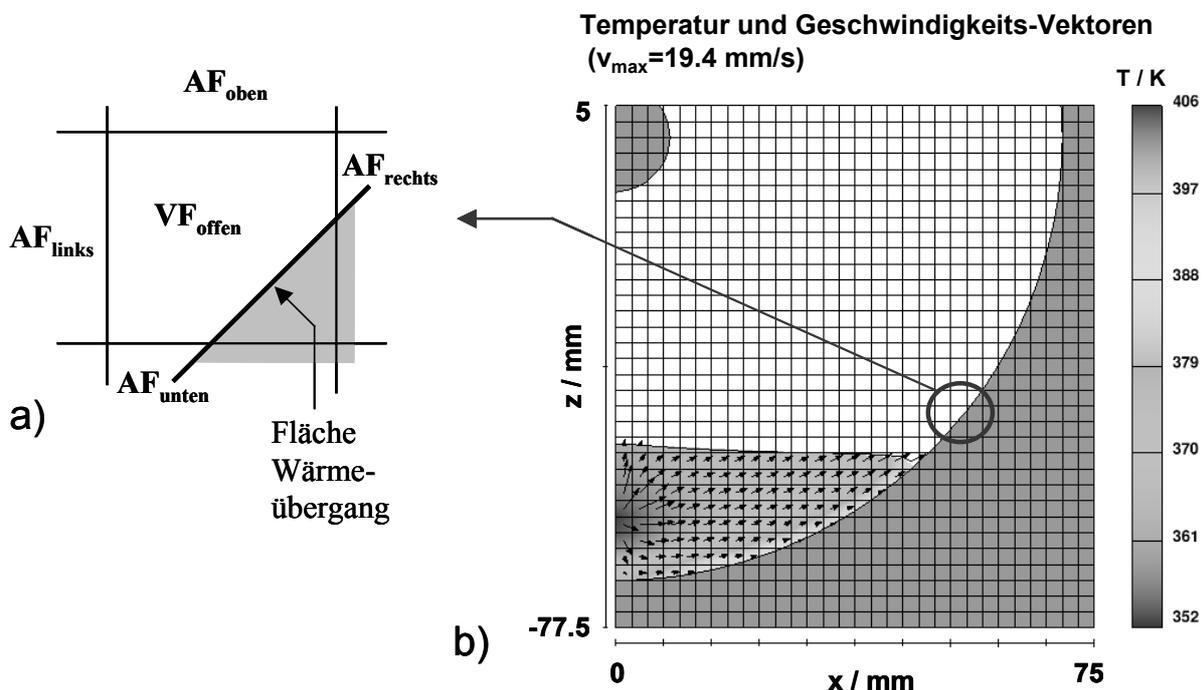


Bild 3.1: FAVOR[™]-Methode zur Beschreibung einer Geometrie in einem Finite Differenzen Netz: a) Definition der offenen Flächen- und Volumen-Fractionen und b) Auflösung einer Geometrie (Isolator-Schirm im Bereich des Anschnitts der Verbundisolator-Form in der x/z -Ebene).

Die konventionelle Finite-Differenzen-(FD)-Methode benötigt jedoch oft eine sehr hohe Elementzahl um komplizierte Geometrien optimal zu vernetzen, vor allem um Fehler zu reduzieren, die durch die stufenförmigen Abbildung (Stair-Step Representation) kurviger Ränder entstehen. Daher wird in Flow-3D[®] eine spezielle Technik, die sogenannte FAVOR[™]- (Fractional Area/Volume Obstacle Representation)-Methode eingesetzt.

Mit FAVOR[™] können rechteckige Zellen teilweise bzw. partiell blockiert werden, um auch kurvige Formwände oder Einlegeteile, die von der Strömung als Widerstände (sogenannte Obstacles) angesehen werden, innerhalb des Netzes genau zu definieren. Wie aus Bild 3.1a ersichtlich, wird die Blockade beschrieben durch Berechnung der offenen Flächen-Fractionen AF und der offenen Volumen-Fractionen VF der teilweise blockierten Zellen. Das Volumenelemente-Netz in Bild 3.1b liegt in der x/z-Ebene des Anschnittes vom Angusskanal zur Kavität der Verbundisolator-Form und ist symmetrisch zur z-Achse. Dargestellt sind die Temperaturen und die Geschwindigkeitsvektoren der Reaktionsharzmasse. Diese tritt in diesem Fall im unteren Bereich des Schirmes mit einer Temperatur $T=352\text{ K}$ und einer Geschwindigkeit $v=19,4\text{ mm/s}$ in die Kavität ein. Die Reaktionsharzmasse steigt kontinuierlich hoch und erwärmt sich dabei rasch an den heißen Formwänden.

FAVOR[™] kombiniert damit die Vorteile, die sich aus dem Einsatz simpler rechteckiger Elemente im strukturierten Gitter ergeben, mit der Flexibilität von sogenannten Body-Fitted-Elementen oder Finite-Elementen bei unstrukturierter Vernetzung. Die unstrukturierte Vernetzung ermöglicht eine genauere Wiedergabe der geometrischen Verhältnisse. Trotz zunehmender Automatisierung des Vernetzungsvorgangs mittels eigener Programme ist es jedoch immer noch ein sehr zeitaufwendiger Vorgang unstrukturierte Netze mit guter Qualität zu generieren und Änderungen in der Geometrie haben zumeist zur Folge, dass das gesamte Bauteil neu vernetzt werden muss. Mit FAVOR[™] hingegen bleiben Geometrie und Vernetzung prinzipiell unabhängig voneinander. Die Methode wird aus diesem Grund als „Free Gridding“ Methode bezeichnet [71]. Bild 3.2 zeigt einen Vergleich der drei oben angesprochenen Vernetzungsarten.

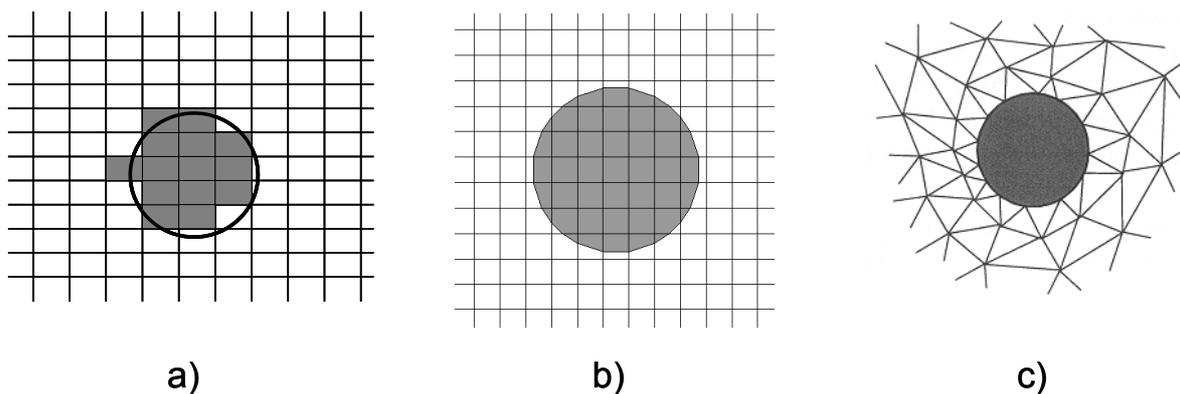


Bild 3.2: Typische Auflösung eines zylindrischen Objekts: strukturiertes orthogonales Netz mit a) Stair-Step Approximation und mit b) FAVOR[™] und unstrukturiertes Netz mit c) Body Fitted oder Finite Elementen.

Des Weiteren kann in Flow-3D[®] das Netz in verschiedenen Bauteilgebieten unterschiedlich fein gestaltet und ein Netz aus mehreren Blöcken mit unterschiedlichen Vernetzungsparametern zusammengesetzt werden (Multiblocknetz).

Volume-of-Fluid (VOF)-Methode zur Beschreibung freier Oberflächen

Die herausragende Stärke von Flow-3D[®] ist seine Fähigkeit Strömungsprobleme mit sogenannten freien Oberflächen genauer zu berechnen. Der Übergang zwischen Flüssigkeit und Gas wird als freie Oberfläche bezeichnet. Da der Dichteunterschied zwischen Flüssigkeiten und Gasen sehr gross ist (beispielsweise ist das Verhältnis der Dichten von Wasser und Luft 1000), bewegt sich die Flüssigkeit unabhängig oder „frei“ vom jeweiligen Gas.

Spezielle numerische Methoden werden angewandt, um die Lage der freien Oberflächen, ihre Bewegung und ihren Einfluss auf die Strömung richtig zu beschreiben. Eine Näherung ist die Aufzeichnung und Verfolgung von Fluid Volumen, womit indirekt natürlich auch die Oberflächen als Grenzen der Volumina erfasst werden. In diesen Volume-Tracking-Methoden erscheinen, verschmelzen oder verschwinden Oberflächen mit ihren jeweiligen Volumen, wenn diese abreißen oder zusammenfließen. Sie sind robuster als jene Methode, die beispielsweise direkt die Oberflächen selbst repräsentieren.

Die gebräuchlichste und erfolgreichste Volume-Tracking-Methode ist die sogenannte Volume-of-Fluid-(VOF)-Technik [72]. Eine vollständige VOF-Methode umfasst die folgenden drei Hauptkomponenten:

- Eine Fluid Fraction Funktion $F(t, r)$. F ist eine Funktion der Zeit t und des Raumes r . Bei Anwendung in Verbindung mit einer numerischen Methode, ist der gemittelte Wert dieser Funktion F für jedes Kontroll-Volumen (einzelne Zelle des Netzes) gleich dem fraktionellen Volumen der Zellen, welches mit Flüssigkeit besetzt ist. Demnach ist $F=1.0$ in Zellen, die vollständig mit Flüssigkeit ausgefüllt sind und $F=0.0$ in Zellen, die nur Gas enthalten. Die Funktion F nimmt Werte zwischen 0.0 und 1.0 ein für Zellen, die nur teilweise gefüllt sind und damit freie Oberflächen aufweisen (Bild 3.3).
- Realistische Randbedingungen an den freien Oberflächen sind Schubspannungsfreiheit und konstanter Druck. Strömungen werden nur in den Bereichen der Flüssigkeit berechnet.
- Einen Advektions-Algorithmus zur Bewegung der freien Oberfläche durch das numerische Netz als scharf begrenzten Übergang von Flüssigkeit zu Gas.

Diese Advektions-Methode bewahrt den scharfen Übergang und lässt nur geringfügige Verzerrungen bzw. Verschmierungen der freien Oberfläche zu. Generell basiert ein solcher Algorithmus auf einer geometrischen Rekonstruktion der freien Oberfläche bei Verwendung der jeweiligen Werte F der Knotenpunkte.

Die VOF-Methode erfasst nur einen numerischen Wert, das fraktionelle Volumen, in jeder Zelle des Netzes. Dies ist konsistent mit dem Vorgehen, dass jeweils auch nur ein Wert für die einzelnen Strömungsgrößen, wie Druck, Geschwindigkeit, Temperatur, etc., für jede einzelne Zelle vorliegt.

Einige CFD-Programme berechnen die Strömungen in beiden Medien, also in der Flüssigkeit als auch im Gas. Typischerweise wird die Strömung als die einer einzigen Flüssigkeit mit variabler Dichte behandelt. Die Funktion F beschreibt diese Dichte. In diesem Fall ist es schwierig an der Oberfläche korrekte Randbedingungen zu setzen bzw. diese werden vernachlässigt. Der Gasbereich reagiert jedoch wesentlich empfindlicher auf Druckwechsel als die Flüssigkeit, womit Konvergenz Probleme in der gekoppelten Druck-Geschwindigkeits-Lösung auftreten können. Die Geschwindigkeiten der beiden Medien an der freien Oberfläche sind gewöhnlich stark unterschiedlich, das Modell variabler Dichte nimmt jedoch an, dass sich

die Oberfläche mit der mittleren Geschwindigkeit von Flüssigkeit und Gas bewegt. Dies führt zu unrealistischen Verläufen. Die Oberfläche wird nicht als scharfe Grenze abgebildet sondern über mehrere Kontroll-Volumina verschmiert [73-74].

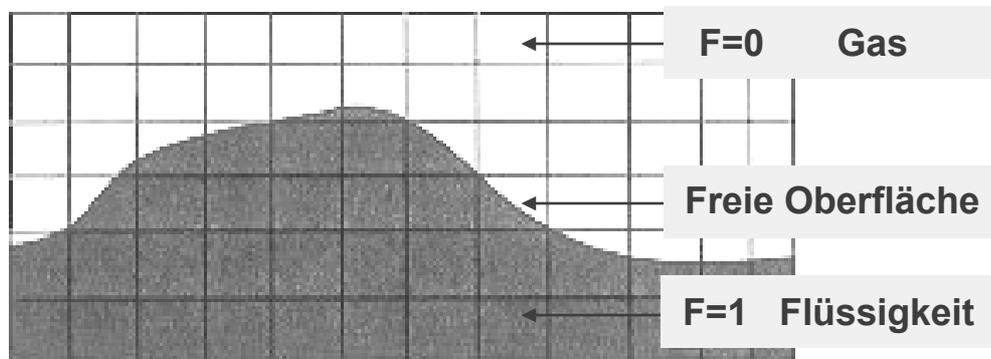


Bild 3.3: Definition der Volume-of-Fluid (VOF) Funktion $F(t,r)$.

Konvergenz und Relaxationskriterien

Relaxations- und Konvergenzparameter werden vom Programm selbst während des Rechenlaufes bestimmt. Zeitschritt-Weiten werden automatisch so gewählt, dass die Genauigkeit der Lösung gewahrt bleibt. Alle gewählten Parameter werden ständig überprüft und nötigenfalls adjustiert und korrigiert, so dass ein vorzeitiger Abbruch einer Berechnung verhindert werden kann. Diese Besonderheit der automatischen Kontrolle und Korrektur des Rechenlaufs vereinfacht das Aufsetzen einer Berechnung für den Anwender erheblich, da die richtige Wahl dieser Relaxations- und Konvergenzparameter in jeder Strömungsberechnung mit Schwierigkeiten verbunden sein kann. Natürlich kann der Anwender diese automatisch gewählten Kriterien auch selbst setzen.

Optionen zur Kopplung mit anderen Programmen

CAD-Daten können als STL-Dateien und CAE-Daten als ANSYS oder IDEAS Tetraederelemente Dateien eingelesen werden. Flow-3D[®] besitzt auch eine Schnittstelle, die den Datenaustausch mit z.B. FEM-Programmen ermöglicht. Dabei werden die Ergebnisse der CFD-Berechnung auf beliebige eingelesene Punkt-Koordinaten mittels der Neutral File Option transferiert. Direkte Schnittstellen für die beiden Programme Ensight und FieldView zur Visualisierung der CFD-Ergebnisse liegen vor.

Kundenspezifische Anpassung (Customization)

Neben der Möglichkeit eine eigene Kundendatenbank anzulegen, stehen die Quellcodes vieler Routinen für den Kunden zur Verfügung. Diese können modifiziert und wieder mit dem Programm verknüpft werden. Anwender können auf diese Weise beispielsweise ihre Randbedingungen und Materialabhängigkeiten selbst programmieren und in die Software implementieren.

3.4 Implementierung der rheokinetischen Gleichungen in Flow-3D®

Bild 3.4 zeigt schematisch die aktuelle Implementierung der in Kapitel 2.4 und Kapitel 2.5 diskutierten Grundgleichungen zur Beschreibung des rheokinetischen Verhaltens von Non-Post-Cure-Epoxidharz-Systemen in den CFD-Code FLOW-3D® durch sogenannte User Defined Functions.

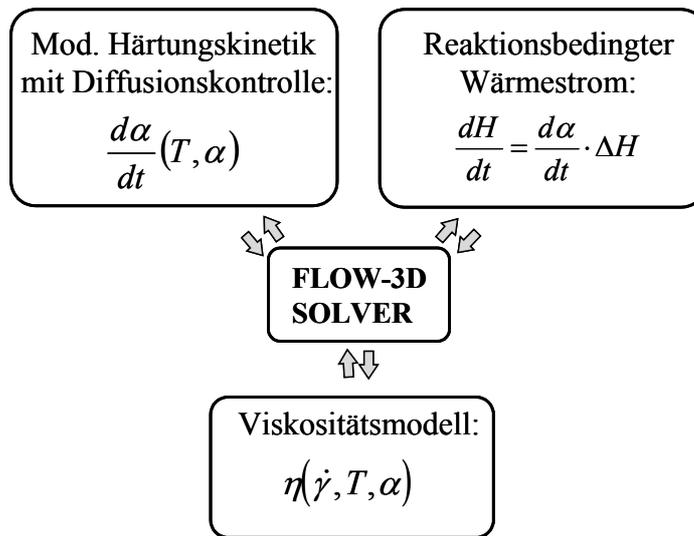


Bild 3.4: User Defined Functions in FLOW-3D® zur Charakterisierung von Viskositätsänderung und Härtungsverhalten.

Das eingebaute Viskositätsmodell (Gln. (2.35) bis (2.38)) nähert die Viskositätsänderung als Funktion der Temperatur, des Reaktionsumsatzes und der Schergeschwindigkeit an. Die implementierte Härtungskinetik mit Diffusionskontrolle (Gln. (2.10) bis (2.19)) beschreibt die Reaktionsumsatzgeschwindigkeit als Funktion der Temperatur und des Reaktionsumsatzes.

Die Wärmetönung aufgrund der exothermen Reaktion errechnet sich aus

$$\frac{dH}{dt} = \frac{d\alpha}{dt} \cdot \Delta H \quad (3.1)$$

mit der Reaktionswärme H , der Zeit t , dem Reaktionsumsatz α und der während des Reaktionsverlaufes gesamt freiwerdenden Reaktionswärme ΔH .

Algorithmus

Die modifizierte Härtungskinetik mit Diffusionskontrolle wird nach folgendem Algorithmus berechnet:

1. Umsatzgrad α aus Gl. (2.10), am Anfang $\alpha = 0$ bzw. α_{initial}
2. Glasumwandlungstemperatur $T_g = T_g(\alpha)$ aus Gl. (2.17)
3. Aktivierungsenergien $E_{1\text{diff}}$ und $E_{2\text{diff}}$ aus Gl. (2.18) und Gl. (2.19)

4. Bestimmung von $K_{2\text{diff}}(T)$ unter Berücksichtigung der Lage von Reaktionstemperatur T zu $T_g(\alpha)$ entweder aus Gl. (2.14), Gl. (2.15) oder Gl. (2.16)
5. Berechnung von K_{eff} aus Gl. (2.12)
6. Zurück zu Punkt 1 und Verwendung von K_{eff} in Gl. (2.10)

Die erste durchgeführte Anwender-Anpassung, die Implementierung der Kamal-Malkin-Kinetik nach den Gln. (2.6) bis (2.8) (ohne Berücksichtigung der Diffusionskontrolle) und des Viskositätsmodells nach den Gln. (2.35) bis (2.38), ist in den nachstehend angeführten User Defined Functions bzw. Fortran Unterprogrammen „fett“ markiert. Mit sogenannten Dummy Variablen, dum1 bis dum9, konnten neun der insgesamt vierzehn rheokinetischen Parameter verknüpft werden, und damit war ihre Eingabe in die *Flow-3D*[®] Eingabe- oder Projektdatei prepin.ext direkt möglich. Die restlichen fünf Parameter sind bei dieser Lösung direkt in den Fortran Routinen anzugeben. Damit müssen bei Änderungen dieser fünf Parameter jedoch die Fortran Routinen neu kompiliert und die jeweiligen Executable-Dateien neu gebildet werden.

Tab.3.1: Zuordnung der definierten Anwender-Konstanten (User Constants) zu den jeweiligen kinetische Parametern in der User Defined Function QSADD.F.

Parameter		Kinetik nach Kamal/Malkin (Gl. 2.6)		Mod. Kinetik inkl. Diffusionskontrolle (Gl. 2.10)
ΔH	[J/g]	ucht	qsadd.f	<i>uchtot</i>
A_1	[1/s]	uca1	dum5	<i>uca1</i>
E_1	[J/mol]	uce1	dum6	<i>uce1</i>
n_1	-	ucn	qsadd.f	<i>ucn1</i>
A_2	[1/s]	uca2	dum7	<i>uca2</i>
E_2	[J/mol]	uce2	dum8	<i>uce2</i>
n_2	-	-	-	<i>ucn2</i>
m	-	ucm	qsadd.f	<i>ucm</i>
$K_{2\text{diff}}(T_g)$	[1/s]	-	-	<i>uck2tg</i>
c_1^*	-	-	-	<i>ucc1s</i>
c_2^*	[K]	-	-	<i>ucc2s</i>
$T_g(0)$	[K]	-	-	<i>uctg0</i>
G_1	-	-	-	<i>ucg1</i>
G_2	-	-	-	<i>ucg2</i>

Die aktuelle Anwender-Anpassung, wie in Bild 3.4 dargestellt, die Implementierung der modifizierten Härtungskinetik mit Diffusionskontrolle und des Viskositätsmodells, ist in den nachstehend angeführten User Defined Functions bzw. Fortran Unterprogrammen „fett kursiv“ markiert. Da mit Berücksichtigung der Diffusion sieben weitere Parameter zu definieren sind, also insgesamt einundzwanzig rheokinetische Parameter, wurde der gesamte Parametersatz in

der Namelist USRDAT und dem Common Block CBUSR angelegt. Damit wird ein einfaches und übersichtliches Setzen aller Parameter über die Eingabedatei möglich.

Aus Tabelle 3.1 und Tabelle 3.2 wird die Zuordnung der definierten Anwender-Konstanten (User Constants) zu den jeweiligen kinetischen Parametern in der Fortran Routine QSADD.F bzw. zu den jeweiligen rheologischen Parametern in der Fortran Routine MUCAL.F ersichtlich.

Tab.3.2: Zuordnung der definierten Anwender-Konstanten (User Constants) zu den jeweiligen rheologischen Parametern in der User Defined Function MUCAL.F.

Parameter		Viskositätsmodell (Gl. 2.35)		Viskositätsmodell (Gl. 2.35)
		ucag	dum9	ucag
α_{gel}	-	ucag	dum9	ucag
n	-	ucn	dum4	ucn
τ^*	[Pa]	uctaus	dum3	uctaus
B	[Pas]	ucb	dum1	ucb
T_b	[K]	uctb	dum2	uctb
C_1	-	ucc1	mucal.f	ucc1
C_2	-	ucc2	mucal.f	ucc2

Die angesprochenen User Defined Functions bzw. Fortran Unterprogramme, in welchen die Adaptionen durchgeführt wurden, sind in der Folge im Anhang dargestellt. Ihre Programmierung erfolgte mit der Software Compaq Visual Fortran Standard Edition 6.6.a.

3.5 Modellierte Geometrien

3.5.1 Form mit zylindrischer Kavität

Um den Temperatur- und damit auch den Härtungsverlauf von Reaktionsharzmassen in einem Druckgelierwerkzeug zu charakterisieren, wird ein Meßaufbau verwendet, der es ermöglicht die Temperaturentwicklung an verschiedenen Stellen der härtenden reaktiven Masse bzw. des Werkzeuges zu messen.

Das Versuchswerkzeug aus Stahl besitzt ein zylinderförmiges Formnest, welches in drei übereinander liegenden Ebenen radial in verschiedenen Abständen zur Zylinderachse je vier Eisen/Konstantan-Thermoelemente zur Messung der Temperatur enthält. Zur Ermittlung der Formtemperatur wird je Ebene und im Angussbereich ein Platinwiderstandsthermometer (PT 100) verwendet. Dieser Meßaufbau, der schematisch in Bild 3.5b wiedergegeben wird, ermöglicht die gezielte Erfassung des Temperaturverlaufes in Abhängigkeit von Versuchszeit, Bauteilradius und Bauteilhöhe und ist für Vergleiche von Ergebnissen aus Simulationen und Messresultaten gut geeignet. Bild 3.5a zeigt die mit zwölf Thermoelementen bestückte Formhälfte. Die Anschlusskabel werden durch eine Bohrung links aus der Form geführt. Diese Bohrung ist mit einem Korken verschlossen. Die Kavität wird von unten über einen Angusskanal mit einem Durchmesser $D=13.5$ mm angegossen. Die Entlüftung der Form erfolgt

oben über die rechteckförmige Entlüftungstasche und einen nachfolgenden Entlüftungsspalt. Ebenfalls ersichtlich ist eine Dichtungsnut mit Dichtung, zwei Führungsbuchsen zur Aufnahme der Führungsbolzen der zweiten Formhälfte und eine 15 mm dicke Isolierung der Form, die im Bereich der Entlüftung und im Bereich des Angusskanals Aussparungen aufweist.

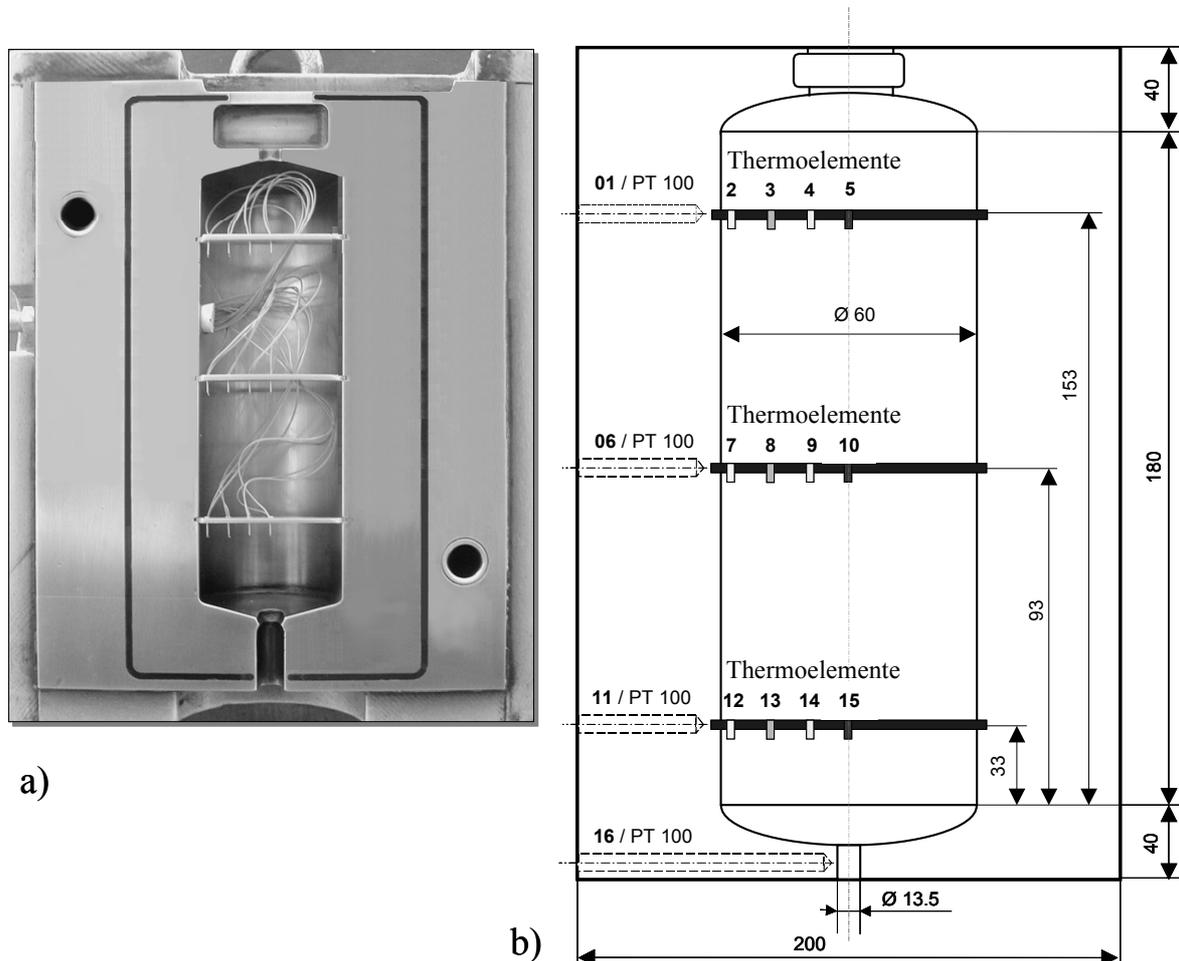


Bild 3.5: a) Foto der geöffneten Form mit zwölf gesetzten Thermoelementen;
b) schematische Darstellung der Form (Bemassung in mm / Formtiefe: 100 mm).

Die Modellerstellung erfolgte mit dem Flow-3D[®] Solids Modeler durch Definition eines quaderförmiger Formblocks als sogenanntes Primitive. Das zylindrische Bauteil inklusive Anguss wurde im FEM-Programm ANSYS Mechanical Release 8.1 konstruiert und mit SOLID45 Tetraederelementen vernetzt. Nach Einlesen dieser ANSYS Tetraederelemente in Flow-3D[®] und Subtraktion mittels Boolescher Operation liegt die Form mit ihrer Kavität vor. Vernetzt wurde die Geometrie mit unterschiedlich feinen Netzen aus einem Block, um Berechnungen mit variierender räumlicher Auflösung durchzuführen (Variation der Anzahl an Volumenelementen bzw. Verfeinerung des Netzes in bestimmten Bereichen).

Die Rechenmodelle nach Bild 3.6 und Bild 3.7 geben die Geometrie vereinfacht ohne Berücksichtigung der obere Entlüftungstasche wieder. Zusätzlich wird die Symmetrie der Form ausgenutzt und die Formtrennebene als Symmetrieebene mit der entsprechenden Randbedingung belegt. Für die äussere Berandung der Form gelten in beiden Fällen adiabatische

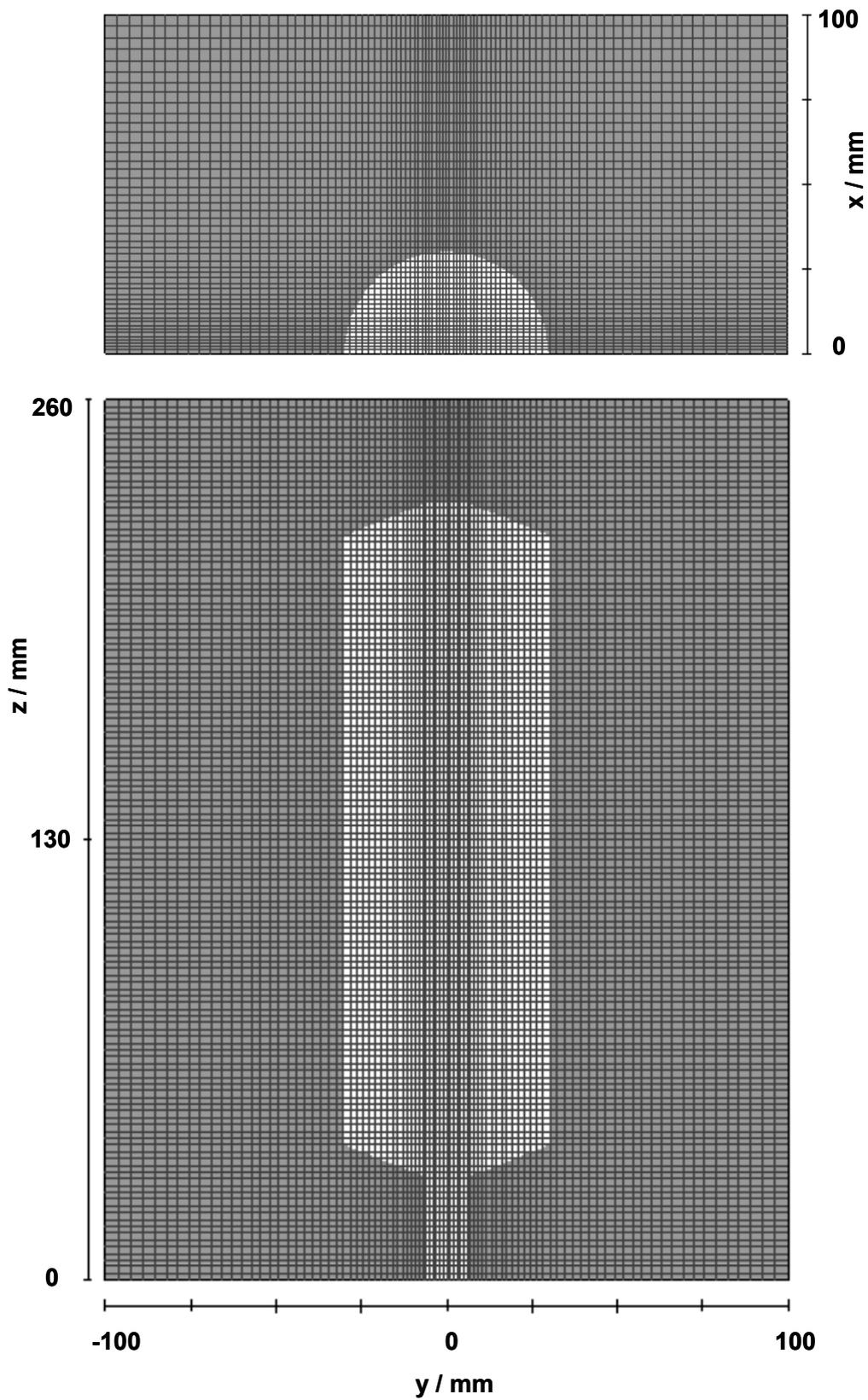


Bild 3.6: Volumenelemente-Netz der Form mit zylindrischer Kavität: oben) in der y/x -Ebene bei $z=130$ mm und unten) in der y/z -Ebene bei $x=0$ mm bzw. der Formtrennebene.

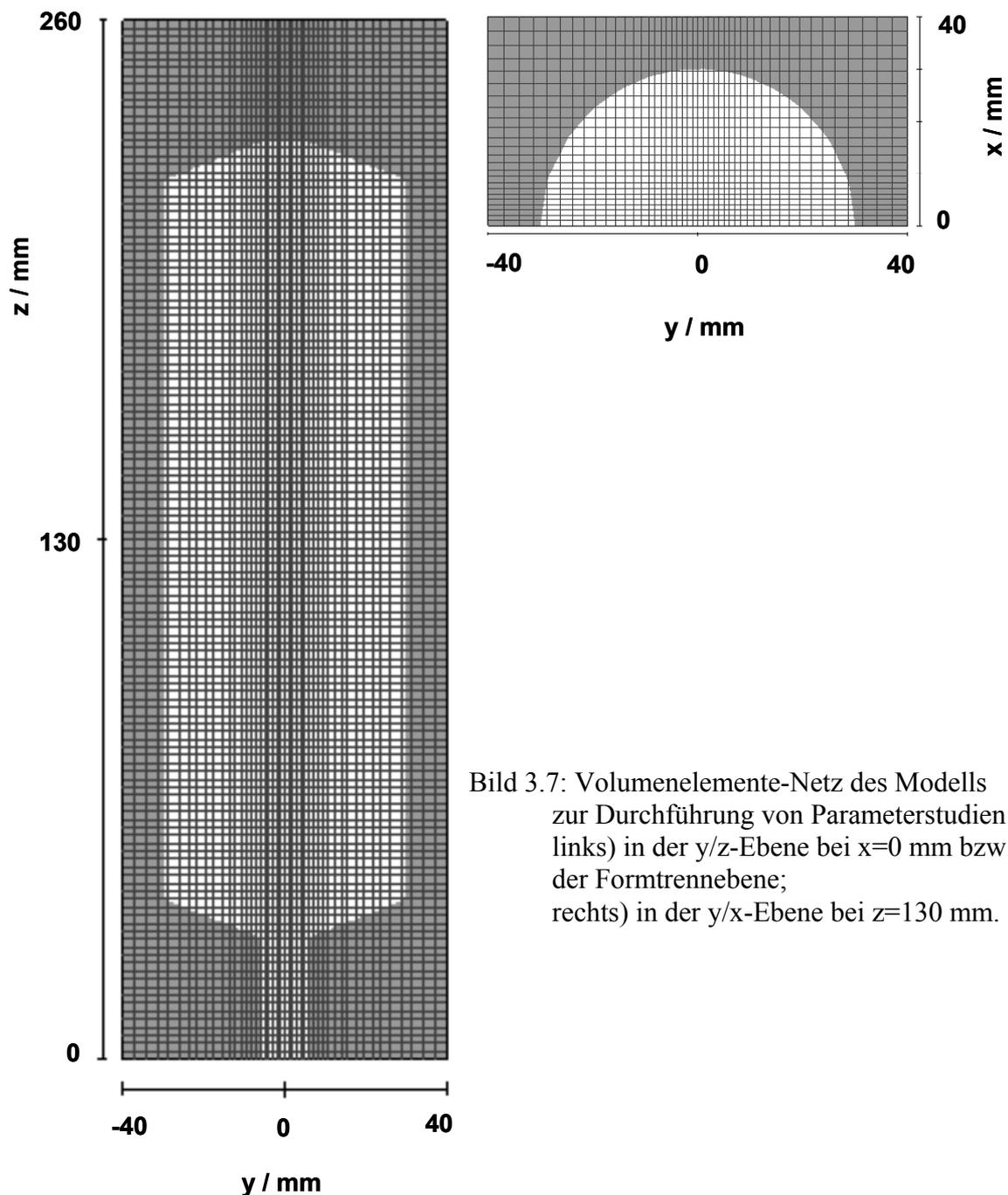


Bild 3.7: Volumenelemente-Netz des Modells zur Durchführung von Parameterstudien: links) in der y/z-Ebene bei $x=0$ mm bzw. der Formtrennebene; rechts) in der y/x-Ebene bei $z=130$ mm.

Zustandsänderungen. Um das Einströmen der Flüssigkeit zu Beginn möglichst genau zu erfassen, erfolgt eine feinere Vernetzung der Region um den Anguss, die sich aufgrund der strukturierten Vernetzung über die ganze Formhöhe bzw. Breite erstreckt.

Bild 3.7 zeigt das zweite Rechenmodell zur Durchführung von Parameterstudien. Um die Anzahl an Zellen möglichst gering zu halten bei gleichzeitig guter Auflösung des Strömungsbereichs, wird lediglich ein Teil der Form von Breite x Höhe x Tiefe = $80 \times 260 \times 40$ mm modelliert, welcher die zylindrische Kavität mittig aufnimmt.

3.5.2 Form zur Herstellung von Verbundisolatoren

Ebenso dient die Form in Bild 3.8 aus Aluminium zur Herstellung von Verbundisolatoren für die Verifizierung der Verarbeitungssimulation des NPC-Systems. Wegen der besonderen Lage der Kavität und des Angusses treten schwierig zu berechnende Strömungsverhältnisse während der Füllphase auf. Dazu gehören das Auseinanderströmen und Zusammenfließen der Flüssigkeit und das Fließen der Flüssigkeit hauptsächlich beeinflusst durch die Gravitation. Die Möglichkeiten der Handhabung von Einlegeteilen in Flow-3D[®] kann anhand dieser Form

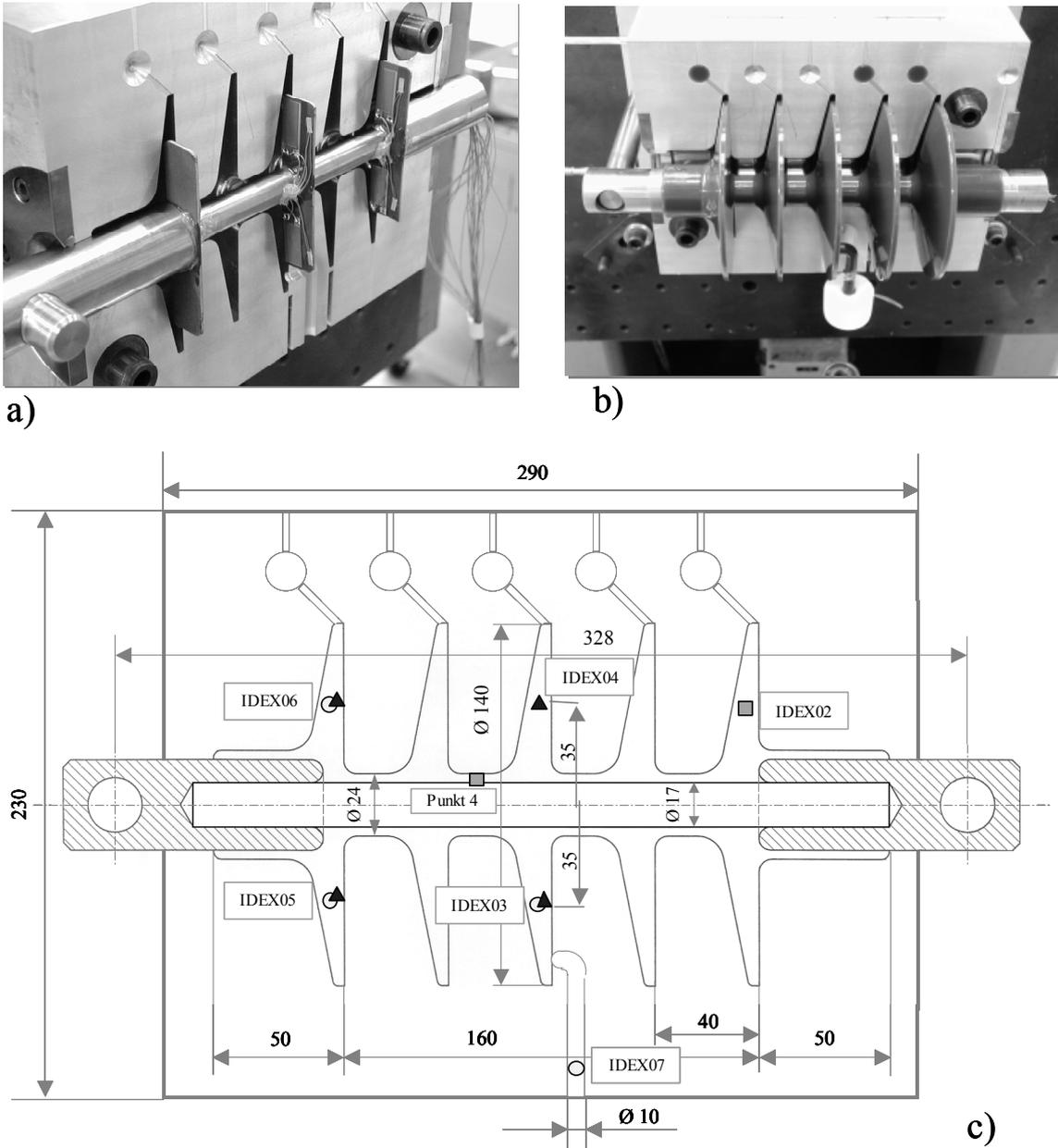


Bild 3.8: a) Foto der geöffneten Form bestückt mit den dielektrischen IDEX-Sensoren;
 b) Foto der geöffneten Form mit dem fertigen Isolator aus dem NPC-System;
 c) schematische Darstellung der Form (Bemassung in mm / Formtiefe: 100 mm).

ebenfalls überprüft werden. Bild 3.8a zeigt das auf einer Heizplatte aufgespannte geöffnete Werkzeug bestückt mit einem Stahlrohr im Zentrum, zwei Aluminium-Fittings an dessen Enden und Halterungen mit aufgeklebten dielektrischen IDEX-Sensoren und Thermoelementen im mittleren Schirm und in den beiden äusseren Schirmen. Die jeweiligen Anschlusskabel werden über eine kleine Bohrung durch das Stahlrohr und das rechte Aluminium-Fitting aus der Form geführt. Die Form wird von unten über einen Angusskanal mit einem Durchmesser $D=10$ mm angegossen, der im unteren Bereich des mittleren Schirms in die Kavität führt. Der Angussbereich ist mit zwei Kühlschlitzen versehen. Die Entlüftung der Form erfolgt oben einzeln an jedem Schirm über Entlüftungsspalte und -taschen. Ebenfalls ersichtlich sind zwei Führungsbuchsen zur Aufnahme der Führungsbolzen der zweiten Formhälfte. In Bild 3.8b wird der nach Formöffnung zu entnehmende Isolator mit Anguss und verbleibendem Teflonstück des Giesskopfes dargestellt.

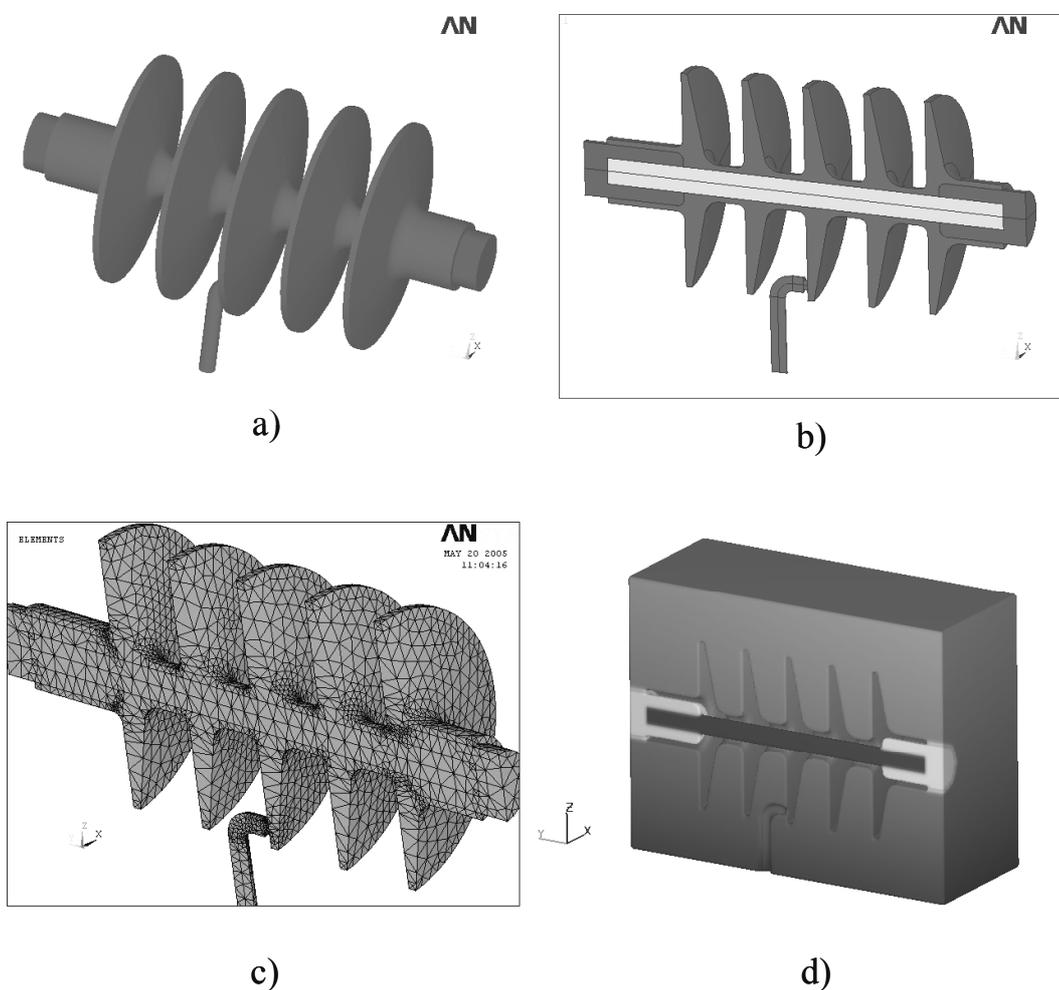


Bild 3.9: a) Volumenmodell des Verbundisolators erstellt in ANSYS;
 b) entsprechendes Halbmodell;
 c) Halbmodell des Isolators vernetzt mit SOLID45 Tetraederelementen in ANSYS;
 d) in Flow-3D[®] erzeugtes Halbmodell der Form bestückt mit Inserts (Stab und End-Fittings).

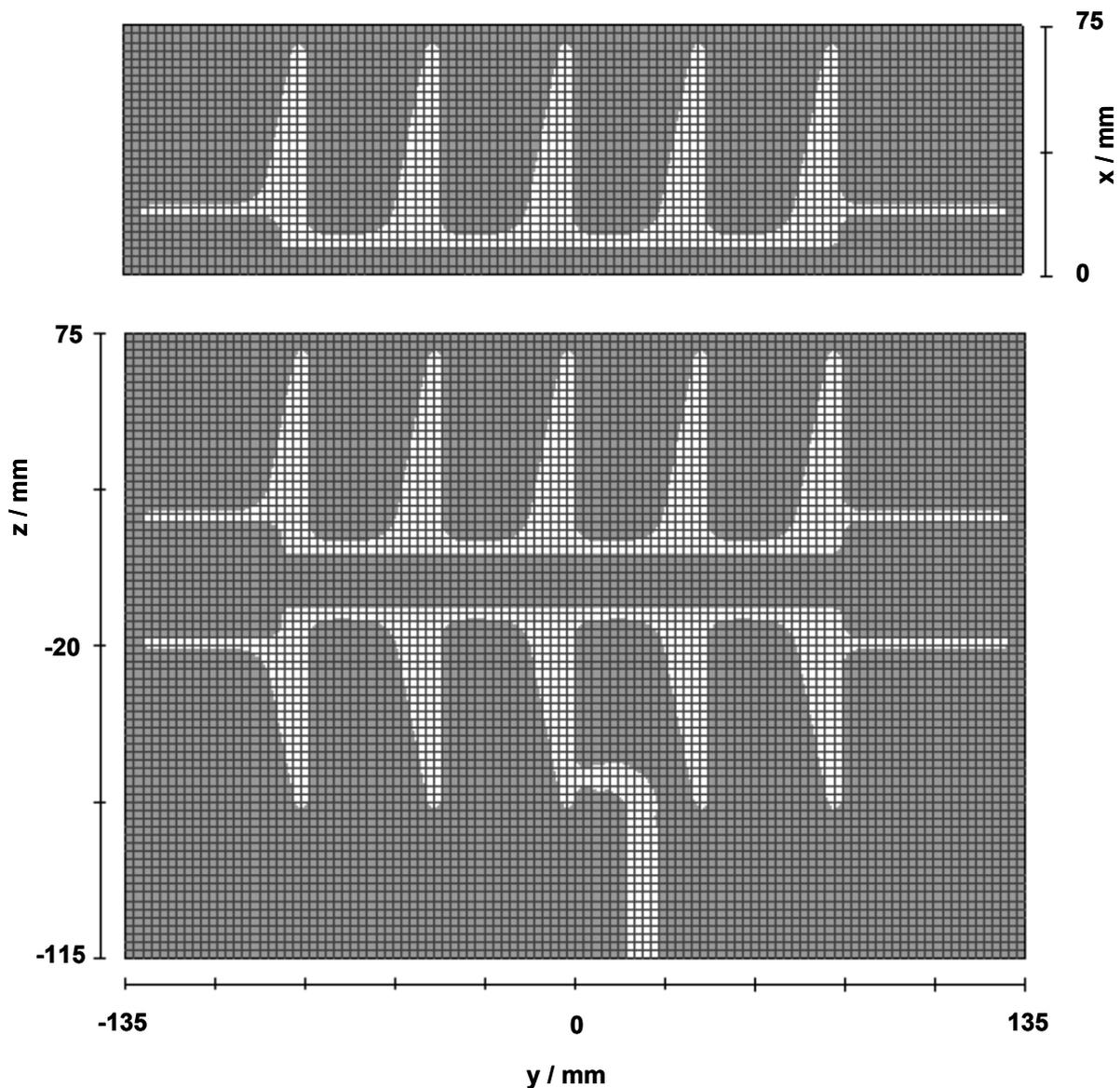


Bild 3.10: Volumenelemente-Netz der Verbundisolator-Form: oben) in der y/x -Ebene bei $z=0$ mm und unten) in der y/z -Ebene bei $x=0$ mm bzw. in der Formtrennebene.

Mittels der dielektrischen Analyse DEA werden die Verläufe der sogenannten Ionenviskosität η_{Ion} (siehe Kapitel 5.2 zur Beschreibung des Messprinzips der DEA) in dieser Form an mehreren Stellen für das NPC-System in praktischen Versuchen gemessen und diese Resultate mit den berechneten Umsatzverläufen verglichen. Ebenfalls kommen parallel zur dielektrischen Analyse auch Temperaturmessungen zur Anwendung. In Bild 3.8c sind jene sieben Positionen, für welche in der Folge berechnete Ergebnisse dargestellt werden, mit Kreisen, Dreiecken und Vierecken markiert und entsprechend bezeichnet. An den vier mit Dreiecken markierten Stellen werden Vergleiche mit Temperaturmessungen und an den vier mit Kreisen markierten Punkten Vergleiche der Verläufe der gemessenen Ionenviskosität angeführt.

Die Erstellung des Rechenmodells erfolgte mit dem Flow-3D[®] Solids Modeler durch Definition eines quaderförmigen Formblocks als Primitive. Der Verbundisolator inklusive

Anguss wurde wiederum im FEM-Programm ANSYS konstruiert und mit SOLID45 Tetraederelementen vernetzt. Bild 3.9a und Bild 3.9b zeigen die erstellten ANSYS Volumenmodelle und Bild 3.9c das generierte FEM-Netz. Nach Einlesen dieser ANSYS Tetraederelemente in Flow-3D[®] und Subtraktion mittels Boolescher Operation lag das Werkzeug mit seiner Kavität vor. Schliesslich wurden die in ANSYS erstellten Tetraederelemente von Stab und End-Fittings ein zweites Mal eingelesen und als sogenannte Obstacles, Hindernisse in der Strömung, definiert und so die in Bild 3.9d dargestellte und mit Inserts bestückte Form modelliert. Die Halterungen zur Fixierung der dielektrischen IDEX-Sensoren und diese selbst sind im Modell nicht berücksichtigt.

Die Diskretisierung der Geometrie findet mit einem Netz aus einem Block statt, wobei ein Modell mit 2.39 Millionen Zellen gleicher Grösse diskretisiert wurde. Eine zweite Diskretisierung mit auf 275000 reduzierter Zellenanzahl wurden ebenfalls vorgenommen und das entsprechende Volumenelemente-Netz ist aus Bild 3.10 ersichtlich.

3.5.3 Form zur Herstellung von Schalterteilen

An dem in Bild 3.11 dargestellten Schalterteil wurde der Verguss des NPC-Epoxidharz-Systems ebenfalls simuliert. Das Bauteil lag vollständig entworfen als dreidimensionale CAD-Datei im STL-Format vor. Nach Definition des quaderförmiger Formblockes als Flow-3D[®] Primitive konnten die STL-Datei eingelesen und mittels Boolescher Operation subtrahiert werden. Damit war die Form mit ihrer Kavität beschrieben. Der Anguss wurde als zylinderförmiges Primitive entsprechend seiner Lage positioniert.

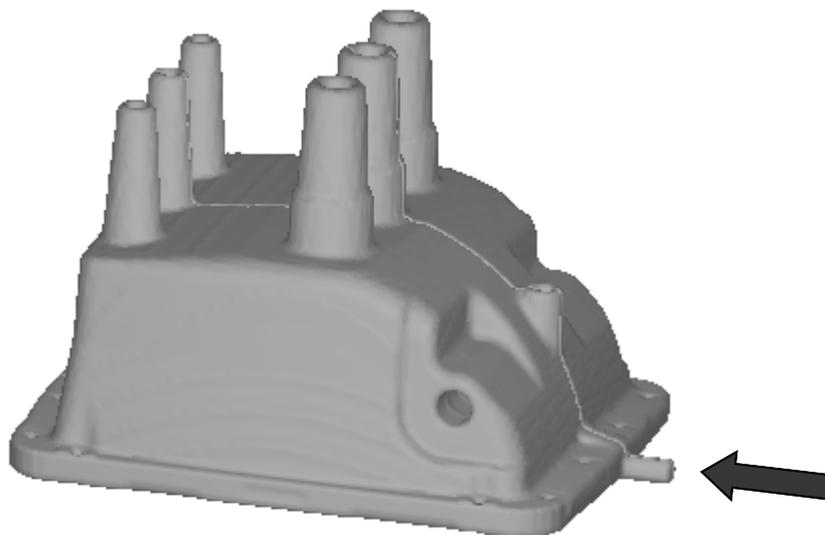


Bild 3.11: a) 3D CAD Darstellung des Schalterteils mit Angussposition (siehe Pfeil).

Das strukturierte Gitter wurde aus 643000 einheitlichen Zellen aufgebaut. Es wurden Füllsimulationen für zwei unterschiedliche Lagen des Teils in der Form berechnet, wobei diese durch Setzen der Gravitationskraft g in positive bzw. negative z -Richtung modelliert werden konnten. An dieser Form wurden lediglich virtuelle Untersuchungen durchgeführt.

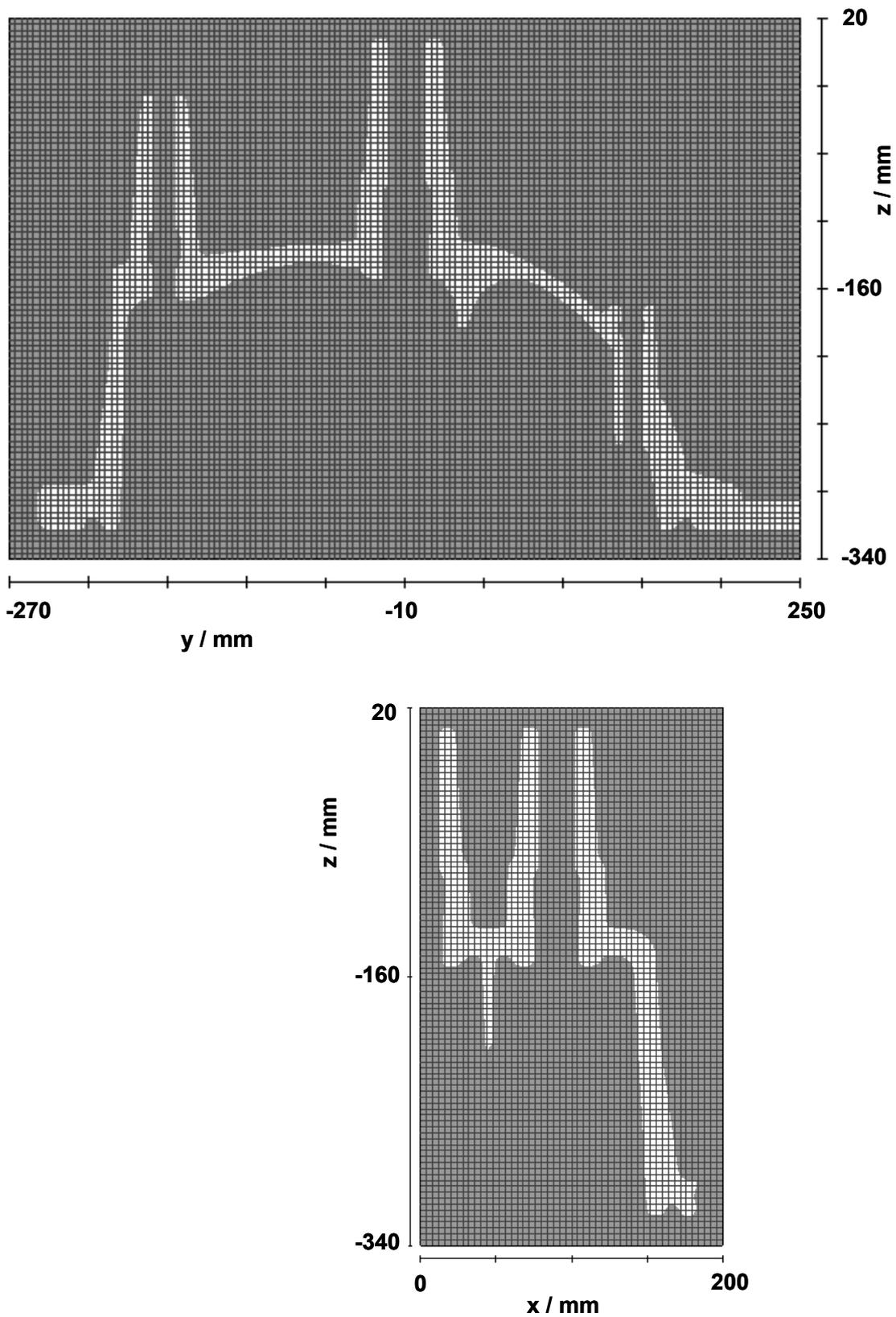


Bild 3.12: Volumenelemente-Netz der Schalterteil-Form: oben) in der y/z-Ebene bei $x=0$ mm bzw. Formtrennebene und unten) in der x/z-Ebene bei $y=-10$ mm.

3.6 Anfangs- und Randbedingungen

Alle drei zu berechnenden Bauteile und deren jeweiliger Anguss weisen Symmetrien zur Formtrennebene auf. Daher konnten die drei Geometrien als Halbmodelle erstellt werden, wobei die Symmetrieebenen mit der entsprechenden Randbedingung Symmetry Plane belegt wurden.

Die ADG-Formen werden gewöhnlich auf beheiz- und regelbare Platten gespannt. Eine Modellierung von Heizung und Kühlung wäre über Definition von Wärmequellen und Wärmesenken durchführbar, wurde aber einerseits aufgrund des hohen Zeitaufwandes für die Modellerstellung und nachfolgende Berechnung und andererseits aufgrund fehlender Material-Kennwerte nicht durchgeführt. Stattdessen wurden die äusseren Formwände als isolierte Wände betrachtet und damit der Berechnung eine adiabatische Zustandsänderung ohne Wärmeaustausch mit der Umgebung zugrunde gelegt. Die real über die Bauteilhöhe eingestellten Temperaturgradienten können über eine Temperatur-Funktion am Modell als Startbedingung gesetzt werden.

Einfüll- und Temperaturbedingungen der Reaktionsharzmasse werden dort definiert, wo die Angusskontur den äusseren Rand des Berechnungsgebiets schneidet. Die gewünschten Füllzeiten werden über die Definition der entsprechenden Füllgeschwindigkeiten realisiert. Diese lassen sich aus dem Quotienten von Volumenstrom zu errechnetem Querschnitt der Angusskontur am äusseren Berechnungsrand, der sogenannten Open Area, ermitteln. Nach vollständiger Füllung der Formen wird die Berechnung abgebrochen.

Zur Simulation der Nachdruckphase wird schliesslich anstelle der Füllgeschwindigkeit der gewünschte Nachdruck als Druckrandbedingung definiert und die Berechnung neuerlich gestartet. Da während der Nachdruckphase gewöhnlich nur kleine Strömungsgeschwindigkeiten in der Form auftreten, besteht auch die Möglichkeit über geeignete Wahl der Fluid Flow Solver Options ohne Berücksichtigung des Geschwindigkeitsfeldes lediglich Härtungs- und Temperaturverlauf zu berechnen.

Sowohl Füll- als auch Druckrandbedingungen können in Abhängigkeit der Zeit vorgegeben werden. Die in den Berechnungen verwendeten Werte für Formtemperaturen, Mischungstemperaturen, Füllzeiten etc. sind im Kapitel 6.2.1 in den verschiedenen Tabellen angeführt.

4 Ermittlung der Stoffdaten und deren Bewertung

4.1 Kalorimetrie zur Bestimmung der Härtungskinetik

4.1.1 Versuchsstand DSC

Der Kalorimetrie-Versuchsstand besteht aus der Thermischen-Analyse-Messzelle DSC 821^e mit Steuereinheit, einer Kühleinheit und einer Semimikrowaage AT 261 DeltaRange der Firma Mettler Toledo GmbH, Schwerzenbach. Die Eingabe der benötigten Versuchs- und Auswerteparameter, die Messwert-Erfassung und Auswertung erfolgt über einen Personal Computer an dem als Ausgabegerät ein Drucker angeschlossen ist. Als Kommunikationsschnittstelle zwischen PC und Steuereinheit dient ein serielles RS232 Interface. Bild 4.1 zeigt die Geräteeinheiten der DSC-Station.

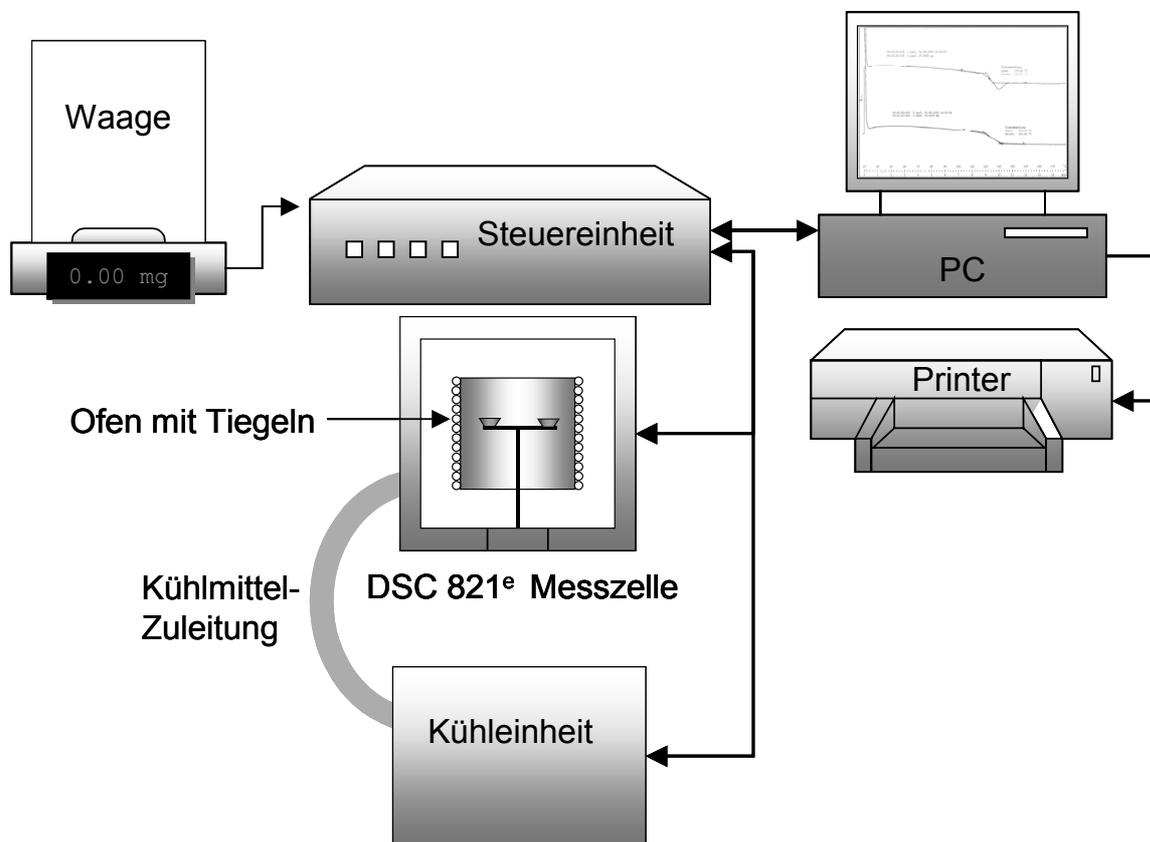


Bild 4.1: Geräteeinheiten der DSC-Station

Die mit der DSC 821^e erhaltenen Messwerte werden von der Steuereinheit nach Ende des Versuches über die RS232 Schnittstelle zum Personal Computer übertragen, mit dem dann weitere Auswertungen erfolgen. Die Einstellungen, die Messdatenerfassung und Auswertung erfolgt mit dem Mettler Toledo Programm STAR^e. Die mit der Semimikrowaage AT 261 gemessenen Proben-Einwaagen liegen zwischen $M=20\div 30$ mg. Der Temperaturbereich der Analysestation erstreckt sich von $T=-65\div 500$ °C mit einer maximalen Heizrate von 20 K/min [75]. Zur Vermeidung frühzeitiger Zersetzungsreaktionen, beispielsweise aufgrund des Luft-sauerstoffs, ist eine Inertgas-Spülung im Kalorimeter-Ofen vorgesehen. Die Kalibrierung der

Temperatur und Wärmestromanzeige erfolgte durch die übliche Indium-Kalibrierroutine. Die kalorische Empfindlichkeit der Meßfühler wurde mit $6 \mu\text{W}$ bestimmt.

Bei einem Versuch ist folgendermassen vorzugehen: Ein Standard-Aluminiumtiegel mit $40 \mu\text{l}$ nach Bild 4.2 wird mit ca. 20÷30 mg der reaktiven Non-Post-Cure-Probe gefüllt und die Einwaage bestimmt. Dabei ist darauf zu achten, dass einerseits die Probe den Tiegelboden gut benetzt und so ein guter Wärmekontakt vorliegt und andererseits die Probe so positioniert ist, dass der Tiegelrand und nach dem Verschliessen auch der Tiegeldeckel nicht berührt werden. Das Verschliessen des Tiegels erfolgt mit Hilfe einer Tiegelpresse mit einem gelochten Tiegeldeckel. Zur Vermeidung von frühzeitigen Zersetzungserscheinungen erfolgt der Einsatz von technischem Stickstoff als Spülgas mit einem Durchsatz von 50 ml/min. Der Proben Tiegel wird nach dem Öffnen der Messzelle auf die linke Messstelle gesetzt, so dass der im Tiegelboden vorhandene Zentrierstift in die von den Thermoelementen umgebene Bohrung versinkt. Der leere Referenztiegel sitzt auf der rechten Messstelle. Sobald der Proben Tiegel eingesetzt ist, wird der Ofendeckel geschlossen. Bei Versuchen unter Umgebungstemperatur ist sicherzustellen, dass für die Kühleinheit ausreichend flüssiger Stickstoff zur Verfügung steht. Nach Eingabe der Versuchsparameter erfolgt der Start der Messung. Je nach Versuchsführung liegt die Dauer eines Experimentes zwischen wenigen Minuten und mehreren Stunden.

4.1.2 Messprinzip

Die Begriffe der thermischen Analyse sind in DIN 51 005 wie folgt definiert:

"Thermische Analyse (TA): Oberbegriff für Methoden, bei denen physikalische und chemische Eigenschaften einer Substanz, eines Substanzgemisches und/oder von Reaktionsgemischen als Funktion der Temperatur oder der Zeit gemessen werden, wobei die Probe einem kontrollierten Temperaturprogramm unterworfen ist".

Der weiterführende Entwurf zur DIN 51 007 vom Juni 1991 klärt in umfassender Weise die Begriffe und Meßprinzipien der Differential-Thermoanalyse (DTA). Demnach werden unter der Temperatur-Differenz-Thermoanalyse und der Dynamischen-Wärmestrom-Differenz-Kalorimetrie Meßverfahren verstanden, in denen die bei einer Aufheizung oder einem anderen Temperaturprogramm an Probe und Referenzsubstanz auftretende Wärmeströme über eine Temperaturdifferenz ΔT als Funktion der Temperatur T oder der Zeit gemessen werden. Aus dieser ΔT - T - bzw. ΔT - t -Funktion kann bei der Temperatur-Differenz-Thermoanalyse auf charakteristische Temperaturen geschlossen werden, bei der Wärmestrom-Differenz-Kalorimetrie können darüber hinaus kalorimetrische Werte indirekt ermittelt werden.

Demgegenüber bezeichnet die Dynamische-Leistungs-Differenz-Kalorimetrie (DDK) ein Meßprinzip, nach dem die bei einer Aufheizung oder einem anderen Temperaturprogramm zwischen Probe und Referenzsubstanz auftretende Temperaturdifferenz durch eine zusätzliche Heizung auf nahezu Null geregelt wird. Die dafür notwendige Leistung wird in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Die Dynamische Leistungs-Differenz-Kalorimetrie ermöglicht ebenso die Messung von charakteristischen Temperaturen und kalorimetrischen Werten. Anstelle des wenig anschaulichen Begriffes der "Dynamischen-Leistungs-Differenz-Kalorimetrie" hat sich auch im deutschen Sprachraum die Bezeichnung DSC ("Differential Scanning Calorimetry") eingebürgert.

Typisch für jede Änderung der chemischen oder physikalischen Eigenschaften einer Substanz durch eine Reaktion ist die damit verbundene Änderung der inneren Energie. Diese ist bei konstantem Umgebungsdruck gleich der zugeführten (endotherme Reaktion) oder der ab-

geführten (exotherme Reaktion) Wärmemenge, welche mit Hilfe der DSC gemessen werden kann [76, 77]. Aufgrund der kleinen Probenmengen und des geringen Versuchsaufwandes ist die DSC eine häufig verwendete Methode zur Untersuchung des Härtingsverlaufes von Epoxidharzen. Bild 4.2 zeigt den prinzipiellen Aufbau eines Dynamischen-Wärmestrom-Differenz-Kalorimeters.

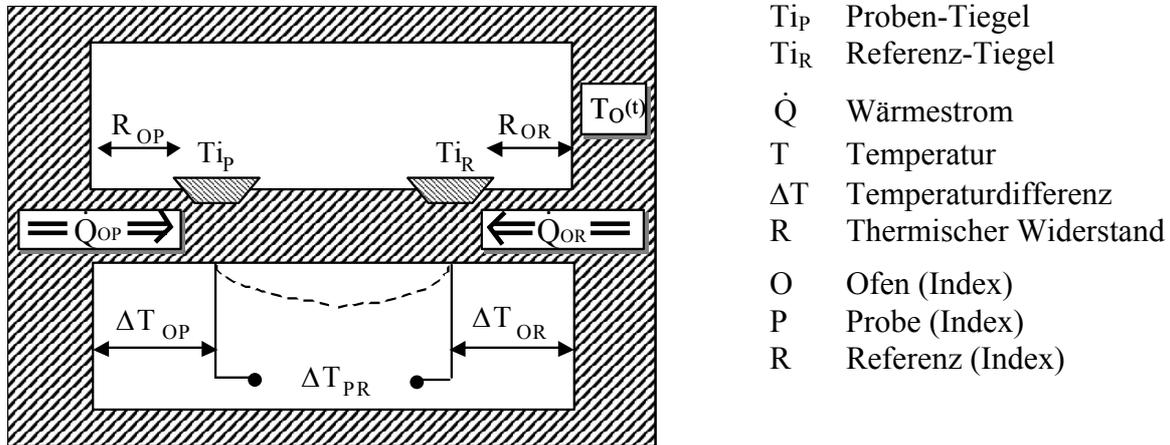


Bild 4.2: Prinzipieller Aufbau eines Dynamischen-Wärmestrom-Differenz-Kalorimeters [76].

Der Ofenraum eines Kalorimeters enthält 2 Probetiegel, welche einzeln beheizt werden können. Beide Tiegel, der eine enthält die Probe, der andere eine inerte Referenzprobe, besitzen eine eigene Temperaturmessung. Bei konstanter Heizrate fließen Wärmeströme vom Ofen in die Probe und in die Referenzprobe, die im Falle thermischer Symmetrie (gleiche Probe und Referenzprobe bzw. gleiche Wärmekapazitäten) ident sind. In diesem Fall ist die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenzprobe ΔT_{PR} daher null.

Aufgrund der Wärmekapazität, physikalischer Umwandlungen oder einer Reaktion in der Probe ändert sich der Wärmefluß zwischen Ofen und Probe, wodurch eine Differenz zwischen den Temperaturen der Probe und der Referenz gemessen werden kann. Im thermisch stationären Zustand ist diese Temperaturdifferenz ΔT_{PR} dem aufgenommenen bzw. abgegebenen Wärmestrom \dot{Q} proportional wie in Gleichung (4.1) dargestellt, wobei $K(T)$ einen Proportionalitäts- oder Kalibrierungsfaktor darstellt.

$$\dot{Q} = -K(T) \cdot \Delta T_{PR}(T) \quad (4.1)$$

Aus dem Wärmestrom \dot{Q} berechnet sich die gesamt freiwerdende Reaktionswärme ΔQ oder Reaktionsenthalpie ΔH aus der Fläche zwischen Wärmestrom \dot{Q} und einer frei wählbaren Basislinie B , so dass folgt

$$\Delta Q = \int_{t_0}^{t_{\infty}} (\dot{Q} - B) dt = \int_{t_0}^t (\dot{Q} - B) dt + \int_t^{t_{\infty}} (\dot{Q} - B) dt = \Delta Q_{\text{part}} + \Delta Q_{\text{rest}} \quad (4.2)$$

ΔQ setzt sich zusammen aus einer von den Zeitpunkten t_0 bis t freiwerdenden Reaktionswärme ΔQ_{part} und ab dem Zeitpunkt t bis zum Zeitpunkt t_∞ noch freiwerdenden Reaktionswärme ΔQ_{rest} . Die Basislinie stellt hier die lineare Verbindung der Punkte des Wärmestroms für die Zeit t_0 und t_∞ dar. Ein Aushärtegrad α im Sinne des Verschwindens aller reaktiven Moleküle unter Einschluss der sekundär gebildeten Gruppen lässt sich dann definieren aus dem Quotienten der Reaktionswärmen ΔQ_{part} und ΔQ , so dass gilt

$$\alpha = \frac{\int_{t_0}^t (\dot{Q} - B) dt}{\int_{t_0}^{t_\infty} (\dot{Q} - B) dt} = \frac{\Delta Q_{\text{part}}}{\Delta Q} = 1 - \frac{\Delta Q_{\text{rest}}}{\Delta Q} \quad (4.3)$$

4.1.3 Versuchsführungsarten

Mit der DSC sind isotherme Versuche, Temperatur-Rampenversuche oder eine Kombination beider realisierbar. Bild 4.3 zeigt die Versuchsparameter einer dynamischen Temperaturführung. Die Probe wird mit verschiedenen Heizraten \dot{T} aufgeheizt und der zum Nullabgleich der Temperaturdifferenz ΔT_{PR} zwischen Referenz-Tiegel- und Proben-Tiegel-Temperatur benötigte Wärmestrom \dot{Q} gemessen.

Mit grösserer Heizrate machen sich die physikalischen oder chemischen Vorgänge in der DSC-Analyse stärker bemerkbar. Damit verbunden ist ebenfalls ein Verschieben der im Wärmestrom-Verlauf typischen Antwortsignale, z.B. der Stufe in der Messkurve bei Durchlaufen des Glasüberganges, hin zu höheren Temperaturen.

Die Auswertung isothermer Versuche an hochreaktiven vernetzenden Systemen bereitet vorallem bei hohen Temperaturen im Start-Bereich Schwierigkeiten, da die Vernetzungsreaktion sofort einsetzt, bis zum Erreichen isothermer Bedingungen jedoch eine gewisse Zeit benötigt wird. Im vorliegenden Fall wird das NPC-Epoxidharz-System daher lediglich bis zu einer Temperatur von $T=140$ °C isotherm in der DSC untersucht. Bild 4.4 zeigt die Versuchsparameter für die isotherme Temperaturführung.

Bei der in der Ergebnisdarstellung an der Abszisse angegebenen Temperatur T handelt es sich gewöhnlich um die Temperatur des Referenz-Tiegels.

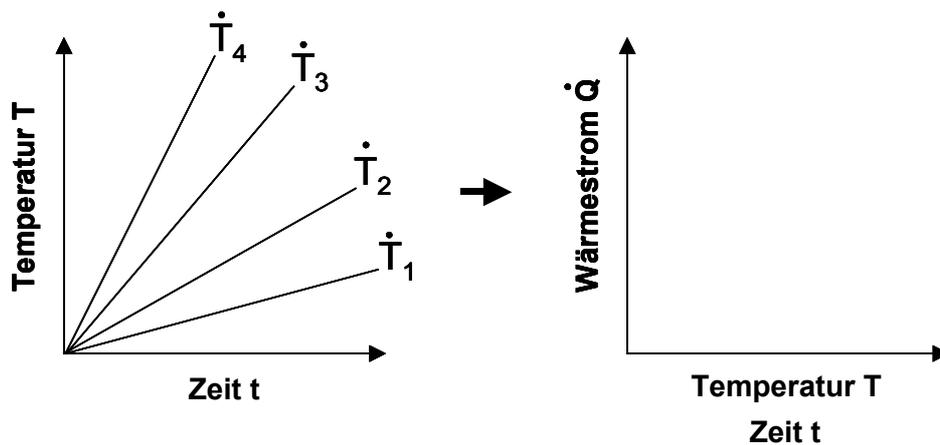


Bild 4.3: Versuchsparmter und Ergebnisdarstellung bei dynamischen Temperatur-Versuchen.

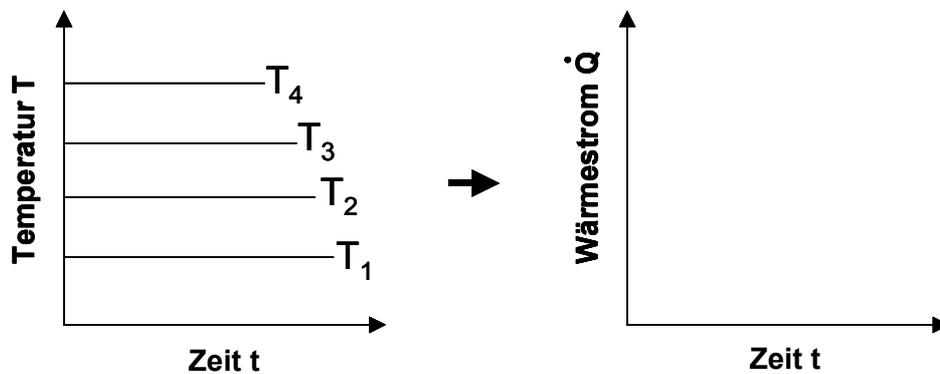


Bild 4.4: Versuchsparmter und Ergebnisdarstellung bei isothermen Temperatur-Versuchen.

4.1.4 Herstellung der Probe

Die Probenherstellung für die DSC Experimente erfolgt aufgrund der geringen benötigten Probenmenge bei Raumtemperatur in einem Kunststoffbecher. Nach Einwaage einer entsprechenden Menge an Epoxidharz, erfolgt die Zugabe des in einem Umluftofen bei 110 °C vorgetrockneten Füllstoffes im richtigen Masseverhältnis. Der Füllstoff wird durch Rühren per Hand mit einem Glasstab homogen im Epoxidharz verteilt, ohne dass eine Reaktion einsetzt. Nach der Einwaage des Härterers und ausreichendem Vermischen wird die fertige Mischung in einem Exsikkator während $t=10$ min bei Raumtemperatur und bei einem Vakuum von 1 mbar entgast, um die durch das Rühren eingebrachte Luft wieder zu entfernen. Die reaktive Probe wird dann mittels Pipette als zusammenhängender Tropfen in die Mitte des DSC-Tiegels eingebracht.

Zur Herstellung der Probe der Reaktionsharzmasse sind Harz XB 5990, Härter XB 5991 und Füllstoff Quarzmehl W12 im Masseverhältnis von 100 / 82 / 340 Teilen zu mischen.

4.1.5 Parameter-Variation bei den DSC-Experimenten

Zur Bestimmung der kinetischen Parameter werden insgesamt zwölf DSC-Messungen durchgeführt. Den Versuchsplan zur Ermittlung der Parameter der modifizierten Härtungskinetik mit Diffusionskontrolle nach Gl. (2.10) enthält Tabelle 4.1.

Tab.4.1: Experimente zur Ermittlung der Parameter der modifizierten Härtungskinetik mit Diffusionskontrolle nach Gl. (2.10).

Nr.	Messgerät	Modus	Temperatur	Ergebnisse
1	DSC	isotherm	80 °C	Wärmestrom über Zeit
2	DSC	isotherm	100 °C	
3	DSC	isotherm	120 °C	
4	DSC	isotherm	140 °C	
Nr.	Messgerät	Modus	Heizrate	Ergebnisse
5	DSC	dynamisch	1 K/min	Wärmestrom über Zeit
6	DSC	dynamisch	2 K/min	
7	DSC	dynamisch	5 K/min	
8	DSC	dynamisch	10 K/min	
Nr.	Messgerät	Modus	Zyklus	Ergebnisse
9	DSC	dynamisch	-40°C auf 230°C mit 5K/min & 230°C auf 0°C mit 10K/min & 0°C auf 230°C mit 10K/min	Tg bei $\alpha=0$ % Tg bei $\alpha=100$ %
10	DSC	dynamisch	-40°C auf 115°C mit 5K/min & 2 min bei 115°C & 115°C auf -40°C mit 10K/min & -40°C auf 230°C mit 10K/min	Tg bei $\alpha = x_1$ %
11	DSC	dynamisch	-40°C auf 130°C mit 5K/min & 2 min bei 130°C & 130°C auf -40°C mit 10K/min & -40°C auf 230°C mit 10K/min	Tg bei $\alpha = x_2$ %
12	DSC	dynamisch	-40°C auf 140°C mit 5K/min & 2 min bei 140°C & 140°C auf -40°C mit 10K/min & -40°C auf 230°C mit 10K/min	Tg bei $\alpha = x_3$ %

Zur weiteren Verifizierung der gefitteten Parameter werden nach Tabelle 4.2 unterschiedlich isotherm gehärtete DSC-Proben hergestellt und deren erreichter Reaktionsumsatz α bestimmt.

Tab.4.2: Experimente zur Verifizierung berechneter DSC Reaktionsumsatzkurven durch Ermittlung des Reaktionsumsatzes α verschiedener isotherm gehärteter DSC-Proben.

Nr.	Messgerät	Modus	isoth. Härten & Kühlen & Heizen		Ergebnisse
13	DSC	dyn.	300min @ 60°C	rasches Abkühlen von 60°C auf -20°C & -20°C auf 230°C mit 10K/min	Umsatzgrad α
14	DSC	dyn.	600min @ 60°C		
15	DSC	dyn.	900min @ 60°C		
16	DSC	dyn.	180min @ 70°C	rasches Abkühlen von 70°C auf -20°C & -20°C auf 230°C mit 10K/min	Umsatzgrad α
17	DSC	dyn.	300min @ 70°C		
18	DSC	dyn.	600min @ 70°C		
19	DSC	dyn.	900min @ 70°C		
20	DSC	dyn.	120min @ 80°C	rasches Abkühlen von 80°C auf -20°C & -20°C auf 230°C mit 10K/min	Umsatzgrad α
21	DSC	dyn.	180min @ 80°C		
22	DSC	dyn.	300min @ 80°C		
23	DSC	dyn.	600min @ 80°C		
24	DSC	dyn.	900min @ 80°C		
25	DSC	dyn.	30min @ 100°C	rasches Abkühlen von 100°C auf -20°C & -20°C auf 230°C mit 10K/min	Umsatzgrad α
26	DSC	dyn.	60min @ 100°C		
27	DSC	dyn.	180min @ 100°C		
28	DSC	dyn.	10min @ 120°C	rasches Abkühlen von 120°C auf -20°C & -20°C auf 230°C mit 10K/min	Umsatzgrad α
29	DSC	dyn.	30min @ 120°C		
30	DSC	dyn.	60min @ 120°C		

4.1.6 Ergebnisse

Ziel der Kalorimetrie ist es die entsprechende Reaktionskinetik zu ermitteln. Die Kinetik dient dem Zweck den Aushärtegrad α in Abhängigkeit von der Zeit t und der Temperatur T richtig wiederzugeben. Die verwendete Kinetik mit Diffusionskontrolle beinhaltet auch die vom Aushärtegrad α abhängige Glasübergangstemperatur $T_g(\alpha)$. Daher muss ebenfalls ein funktioneller Zusammenhang zwischen Umsatzgrad α und Glasübergangstemperatur T_g bestimmt werden.

Das Kinetik-Modell kann als ausreichend betrachtet werden, wenn die berechneten zeit- und temperaturabhängigen Wärmeströme \dot{Q} für verschiedene Temperaturfunktionen gut mit den Wärmestrom-Messwerten übereinstimmen. Die hier vorgestellte formalkinetische Auswertung der DSC Experimente erlaubt nur begrenzt Rückschlüsse auf den wahren auftretenden Reaktionsmechanismus.

Der Härungsverlauf des NPC-Systems XB 5990 / XB 5991 / Quarzmehl W12 = 100 / 82 / 340 (zu 65 % gefüllt) wird thermoanalytisch untersucht, um die Parameter der modifizierten Härungskinetik mit Diffusionskontrolle, entsprechend den Gln. (2.10) bis (2.19), zu bestimmen. Mehrere isotherme DSC Versuche mit verschiedenen konstanten Temperaturen und dynamische DSC Versuche mit unterschiedlichen konstanten Heizraten werden durchgeführt. Durch diese Kombination von isothermen und dynamischen Versuchen gelingt es einen grossen Bereich an Temperaturen und Aufheizraten, wie sie auch in der Praxis bei Reaktionen in den Formen auftreten, oder anders ausgedrückt einen grossen Bereich des zugänglich Zeit-Temperatur-Feldes, abzudecken. Dadurch erhalten Vorhersagen zu isothermen Versuchführungen oder Temperaturprogrammen, an denen die Technik interessiert ist, die erforderliche Schätztreue.

Experimentelle Befunde

Bild 4.5 zeigt eine DSC-Analyse an einer unvernetzten Probe der NPC-Reaktionsharzmasse in einem Temperaturbereich von $-40 \div 230$ °C bei einer Aufheizrate von $\dot{T} = 10$ K/min. Die nach der Anfahrauslenkung bei $T = -28$ °C auftretende Endothermie spiegelt den Glasübergangsbereich wider, der sich mit fortschreitender Vernetzung zu höheren Temperaturen verschiebt. Der Glasübergangsbereich charakterisiert den Übergang vom glasigen, hartelastischen in den flüssigen und gummielastischen Zustand. Dieser Übergang ist bedingt durch physikalische Umlagerungsprozesse, sogenannte Brownsche Bewegungen längerer Kettensegmente, die mit Erreichen eines bestimmten Energieniveaus, welches sich bei der Temperatur T_g des Glasübergangs einstellt, ablaufen [78]. Die ab $T = 80$ °C sich darstellende Exothermie gibt die einsetzende Vernetzungsreaktion wieder. Die bei der Vernetzung freiwerdende Reaktionswärme ΔQ bestimmt sich aus der Fläche zwischen der DSC-Kurve zu der extrapolierten Basislinie. Als Basislinie bezeichnet man die Teile einer thermoanalytischen Kurve, bei denen keine Umwandlung in der Probe stattfinden [79]. Die extrapolierte Basislinie stellt somit den Teil der thermoanalytischen Kurve dar, der sich ergibt, wenn die Vernetzungsreaktion nicht eintritt. Die eingeschlossene Fläche zwischen Wärmestrom \dot{Q} und Basislinie B entspricht der Reaktionswärme ΔQ . Die schliesslich bei höheren Temperaturen erfolgende Zersetzung des NPC-Harzes, die sich in einem exothermen Verlauf widerspiegelt, wird in der vorliegenden Kurve nicht ersichtlich, da das Experiment bereits bei 230 °C endet.

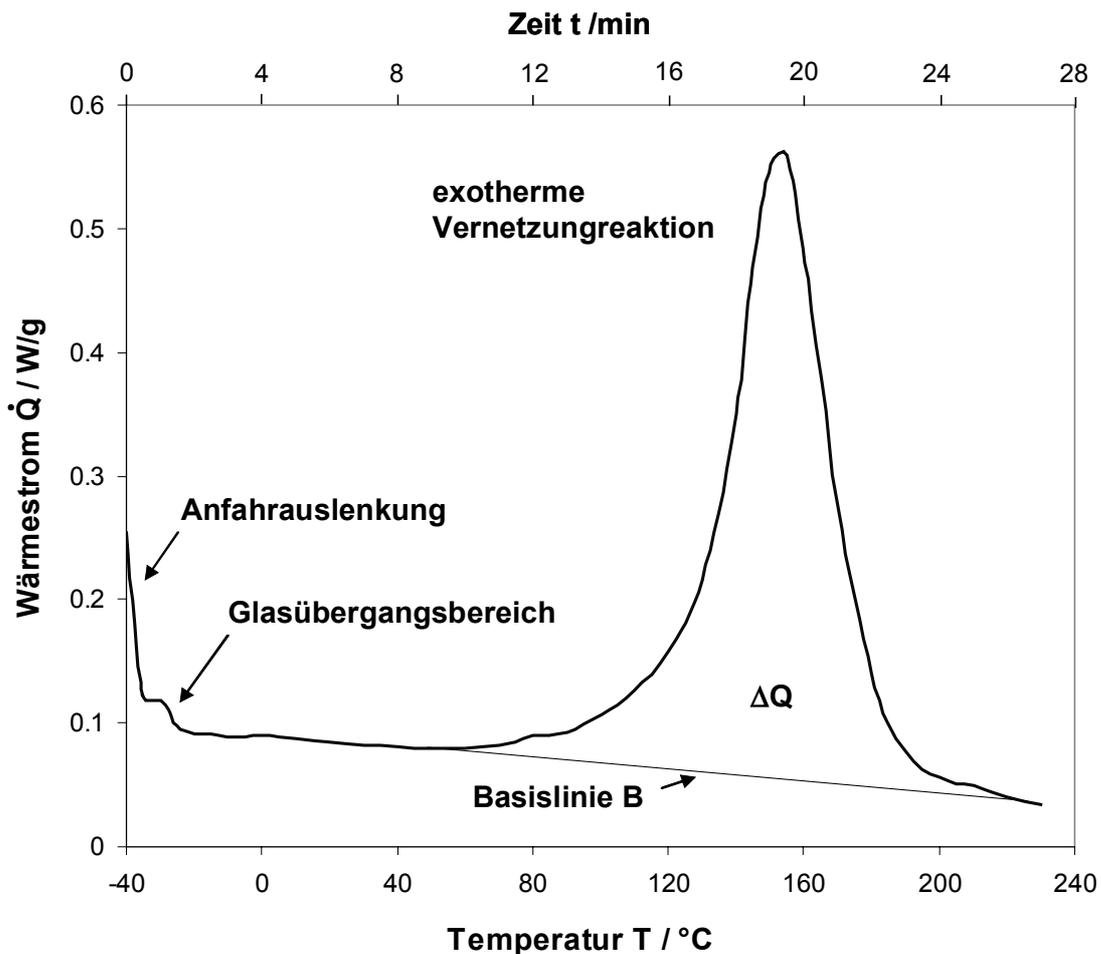


Bild 4.5: Dynamische DSC-Analyse mit einer Heizrate $\dot{T}=10$ K/min an einer unvernetzten Probe der NPC-Reaktionsharzmasse.

Bild 4.6 zeigt die DSC-Analysen an dem zu Beginn unvernetzten NPC-Epoxidharz-System für verschiedene dynamische und isotherme Versuchsführungen. Bei den DSC-Analysen sind die Absolutwerte des Wärmestroms praktisch nebensächlich, da für die Auswertung der Kurven die Differenz der Absolutwerte entscheidend ist. Bei gleichzeitiger Darstellung mehrerer DSC-Kurven in einem Diagramm ist die gewählte Darstellung übersichtlicher, da auf diese Weise keine Überschneidung der Kurven auftritt.

Es wurden vier dynamische DSC Versuche mit konstanten Heizraten 10 K/min, 5 K/min, 2 K/min und 1 K/min in einem Temperaturbereich von 0÷300 °C und vier isotherme Versuche bei den Temperaturen 80 °C, 100 °C, 120 °C und 140 °C durchgeführt. Aus Bild 4.6a wird ein Verschieben der Peak-Temperatur zu höheren Temperaturen mit steigender Heizrate ersichtlich. Die bei den verschiedenen Heizraten freiwerdende Reaktionswärme mit $\Delta Q=110\div 113$ J/g ist unabhängig von der Heizrate. Dieser Eindruck entsteht in Bild 4.6a nicht, da die DSC Analysen in Abhängigkeit von der Temperatur und nicht von der Zeit dargestellt sind. Aufgrund dieser Darstellung erscheinen auch die in den isothermen Versuchen gemessenen Wärmeströme als vertikale Linien.

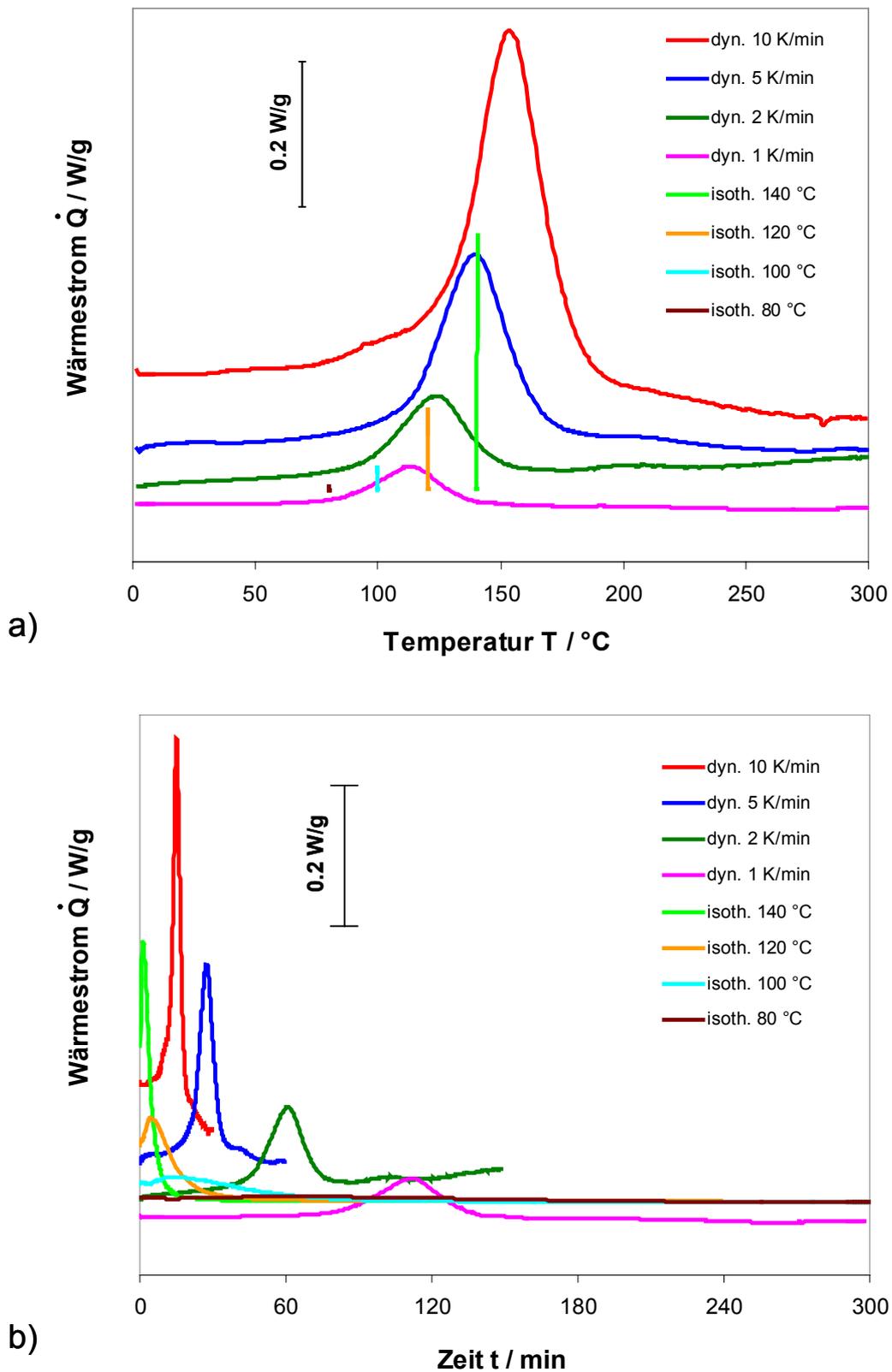


Bild 4.6: Verschiedene dynamische und isotherme DSC-Analysen an dem NPC-Epoxidharz-System. Ergebnisdarstellung: Wärmeströme \dot{Q} über der a) Temperatur T und b) Zeit t .

Schliesslich stellt Bild 4.6b die DSC Analysen in Abhängigkeit von der Zeit dar. Die Wärmeströme der vier isothermen Messungen setzen bei Versuchsbeginn sprunghaft ein. Der jeweilige Anfangswerte ist umso grösser, je höher die gewählte Temperatur ist. Danach erreichen die isotherm gemessene Wärmestrom-Kurven ihre Maxima. Der Wärmestrom-Peak verschiebt sich mit steigender Versuchstemperatur zu höheren Werten und zu kürzeren Zeiten. Die isotherme Versuchsführung bereitet insbesondere bei hohen Temperaturen bei Versuchsbeginn Probleme, da der Reaktionsfortgang bis zum Erhalt der isothermen Temperatur in der Probe nicht eindeutig bestimmbar ist. Bei einer Temperatur von $T=140\text{ °C}$ war für das NPC-Epoxidharz-System die Messung jedoch noch problemlos möglich. Wie zuvor erwähnt, ist die bei den verschiedenen Heizraten freiwerdende Reaktionswärme unabhängig von der Heizrate. Dies wird in Bild 4.6b, welches die DSC Analysen nun in Abhängigkeit von der Zeit darstellt, bestätigt. Der Wärmestrom-Peak verschiebt sich mit steigender Heizrate zu höheren Werten und zu kürzeren Zeiten, die Breite der Reaktionswärme-Fläche wird jedoch geringer.

Tab.4.3: Reaktionswärme ΔQ des Non-Post-Cure-Epoxidharz-Systems.

Isothermer DSC-Versuche am NPC System		
Temperatur [°C]	Probenmenge [mg]	Reaktionswärme ΔQ [J/g]
80	25,56	79
100	28,67	102
120	26,32	113
140	23,67	111
Dynamische DSC-Versuche am NPC System		
Aufheizrate [K/min]	Probenmenge [mg]	Reaktionswärme ΔQ [J/g]
1.0	29,28	113
2.0	24,08	110
5.0	26,05	113
10.0	28,22	109
mittlere Reaktionswärme $\overline{\Delta Q}$ der dyn. DSC Analysen:		111

In Tabelle 4.3 werden die durch Integration der Wärmeströme über der Zeit berechneten Reaktionswärmen ΔQ zusammengefasst. Der für die 3D-Simulation für das Non-Post-Cure-System verwendete Wert der mittleren Reaktionswärme $\overline{\Delta Q}=111\text{ J/g}$. Dieser entspricht dem mit Standard-Systemen üblicherweise erreichten Wert. Auffallend sind die geringeren Werte der gemessenen Reaktionswärmen ΔQ bei den beiden isothermen Läufen mit Reaktionstemperaturen von 80 °C und 100 °C . Hier liegen die Reaktionstemperaturen unter der maximal erreichbaren Glasübergangstemperatur T_g von 115 °C . In diesen Fällen werden die Reaktionen gegen Ende diffusionskontrolliert. Mit der Härtung steigt der Umsatzgrad α und entsprechend auch die Glasübergangstemperatur T_g der reagierenden Reaktionsharzmasse stetig an. Nähert sich die Glasübergangstemperatur T_g schliesslich der isothermen Reaktionstemperatur verringert sich die Reaktionsgeschwindigkeit und schliesslich friert die Reaktion vor Erreichen

der vollen Vernetzung ein, womit auch nicht die gesamte Reaktionswärme freigesetzt wird. Die Unterschiede in den ermittelte Reaktionswärmen der vier dynamischen Versuchen und der zwei bei 120 °C und 140 °C isothermen DSC-Analysen ergeben sich aus der jeweiligen Wahl der Basislinie B bei der Auswertung der Mess-Signale. Eine geringe Verschiebung der Basislinie hat Auswirkungen auf den Flächeninhalt zwischen DSC-Kurve und Basislinie.

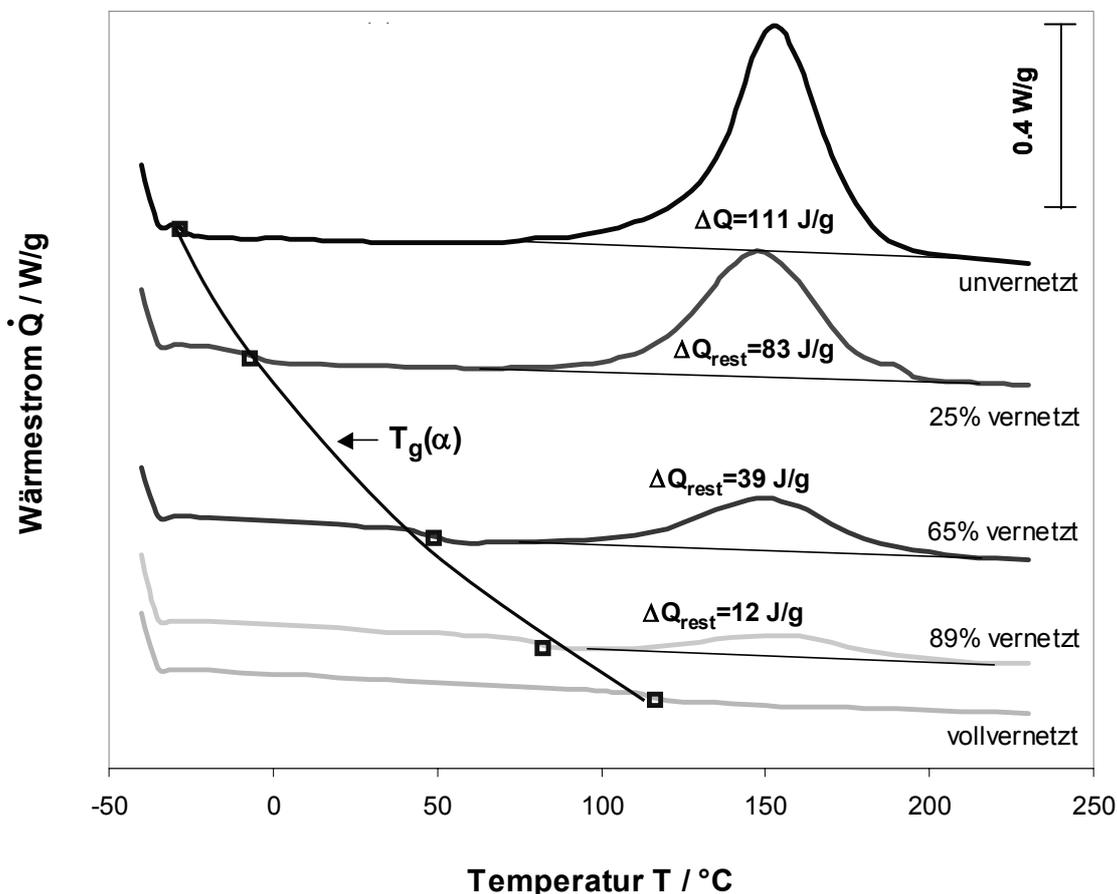


Bild 4.7: Dynamische DSC-Analysen mit einer Heizrate von 10 K/min an den zuvor unvernetzten, verschieden teilvernetzten und vollvernetzten NPC-Epoxidharz Proben.

Das Bild 4.7 zeigt DSC-Analysen an den zuvor unvernetzten, verschieden teilvernetzten und vollvernetzten NPC-Epoxidharz Proben. Der Verlauf der vom Aushärtegrad abhängigen Glasübergangstemperatur $T_g(\alpha)$ ist als dünne blaue Linie dargestellt und die verschiedenen erzielten Glasübergangstemperaturen T_g sind als blaue Vierecke eingezeichnet. Das Fortschreiten der Reaktion ist deutlich an der Verschiebung des Glasübergangsbereichs hin zu höheren Temperaturen zu erkennen. Mit der ansteigenden Glasübergangstemperatur bzw. dem Fortschreiten der Reaktion ist eine Abnahme der Fläche zwischen Basislinie und DSC-Kurve sowie der daraus resultierenden Rest-Reaktionswärme verbunden.

Beispielhaft wird hier die Herstellung der zu 65 % teilvernetzten Probe des NPC-Epoxidharz-Systems und die Auswertung des erreichten Aushärtegrades α über die DSC-Analyse erläutert. So wurde die frisch angesetzte Reaktionsharzmasse in der DSC auf -40 °C abgekühlt, um in der Folge mit 5 K/min bis auf 130 °C aufgeheizt zu werden. Nach kurzem isothermen Halten bei 130 °C für zwei Minuten wurde die nun teilvernetzte Probe wieder auf -40 °C mit 10 K/min abgekühlt. Danach erfolgte wiederum ein Aufheizen auf 230 °C .

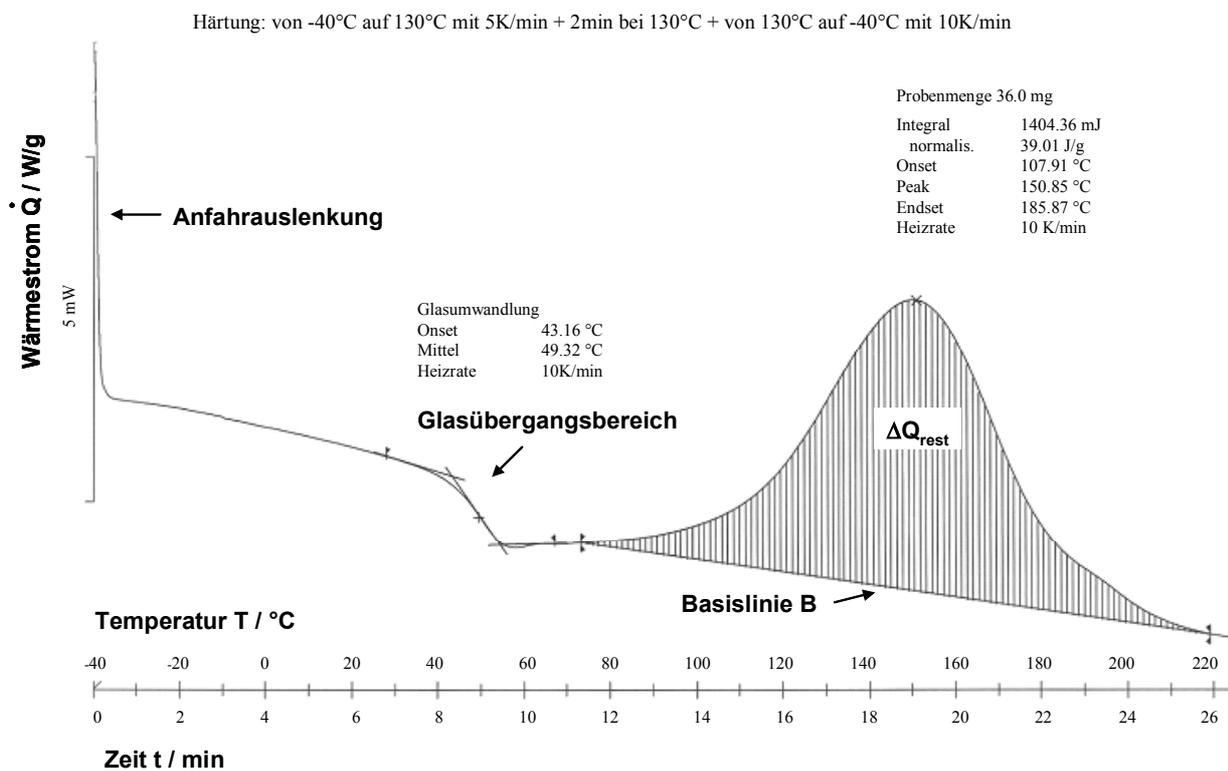


Bild 4.8: Plot DSC: Glasübergangstemperatur T_g und Rest-Reaktionswärme ΔQ_{rest} für die teilweise ausgehärtete Probe Nr. 3 des NPC Epoxidharz-Systems.

Bild 4.8 zeigt die Ergebnisse dieser anschließenden DSC-Messung an der vorvernetzten NPC-Probe, welche beim Aufheizen mit $\dot{T}=10\text{ K/min}$ in einem Temperaturbereich von $-40\div 230\text{ °C}$ erzielt wurden. Die nach der Anfahrauslenkung auftretende Endothermie spiegelt den Glasübergangsbereich mit einer ermittelten Glasübergangstemperatur $T_g=49\text{ °C}$ wider. Die ab ca. $T=80\text{ °C}$ sich darstellende Exothermie gibt die einsetzende Vernetzungsreaktion wieder. Schliesslich bestimmt sich die bei der Vernetzung freiwerdende Rest-Reaktionswärme ΔQ_{rest} aus der Fläche zwischen der DSC-Kurve und der extrapolierten Basislinie. Diese Fläche entspricht einer Rest-Reaktionswärme $\Delta Q_{\text{rest}}=39\text{ J/g}$. Nach Gl. (4.3) konnte ein erzielter Umsatzgrad $\alpha=65\%$ ausgewertet werden.

Insgesamt wurden nach dem unten beschriebenen Ablauf mittels DSC Versuchen fünf Proben unterschiedlicher Aushärtung hergestellt und deren Glasübergangstemperaturen T_g bei den jeweiligen Umsatzgraden α bestimmt.

Algorithmus:

1) Bestimmung der Glasübergangstemperatur für das unreaktierte Ausgangsmaterial ($\alpha=0$) und für das völlig ausgehärtete Material ($\alpha=1$)

- a) Start der DSC-Messung genügend weit unterhalb der Glasübergangstemperatur des Ausgangsmaterials
- b) dynamische Messung (mit 10 K/min) bis zur vollen Aushärtung bis 230 °C
- c) Abkühlung mit 10 K/min genügend weit unterhalb der Glastemperatur des vollständig ausgehärteten Materials
- d) dynamische Messung (mit 10 K/min) bis zur Temperatur der vollen Aushärtung zur nochmaligen Überprüfung, dass vollständig ausgehärtet wurde.
- e) Bestimmung der Glasübergangstemperatur für das Ausgangsmaterial (Reaktionsgrad $\alpha=0$) aus der Messung b) und für das ausgehärtete Material ($\alpha=1$) aus der Messung d)

2) Bestimmung der Glasübergangstemperatur für teilweise Aushärtung ($0<\alpha<1$)

- a) Start der DSC-Messung genügend weit unterhalb der Glasübergangstemperatur des Ausgangsmaterials
- b) dynamische Messung (mit 5 K/min) bis zur angegebenen Temperatur T_α und isothermes Halten über 2 min
- c) Abkühlung mit 10 K/min genügend weit unterhalb der Glasübergangstemperatur T_g des teilweise ausgehärteten Materials
- d) dynamische Messung (mit 10 K/min) bis zur Temperatur der vollen Aushärtung
- e) aus 2d) Bestimmung der Rest-Reaktionswärme und daraus $\alpha=1-\Delta Q_{\text{rest}}/\Delta Q$
- f) aus 2c) oder 2d) Bestimmung der Glasübergangstemperatur T_g für α

Mit Hilfe der zuvor ermittelten Kamal-Malkin Kinetik (siehe Tabelle 4.6) konnten die für 2b) in Tabelle 4.4 angeführten benötigten Temperaturen T_α abgeschätzt werden:

Tab.4.4: Abschätzung von T_α für verschiedene Umsatzgrade α .

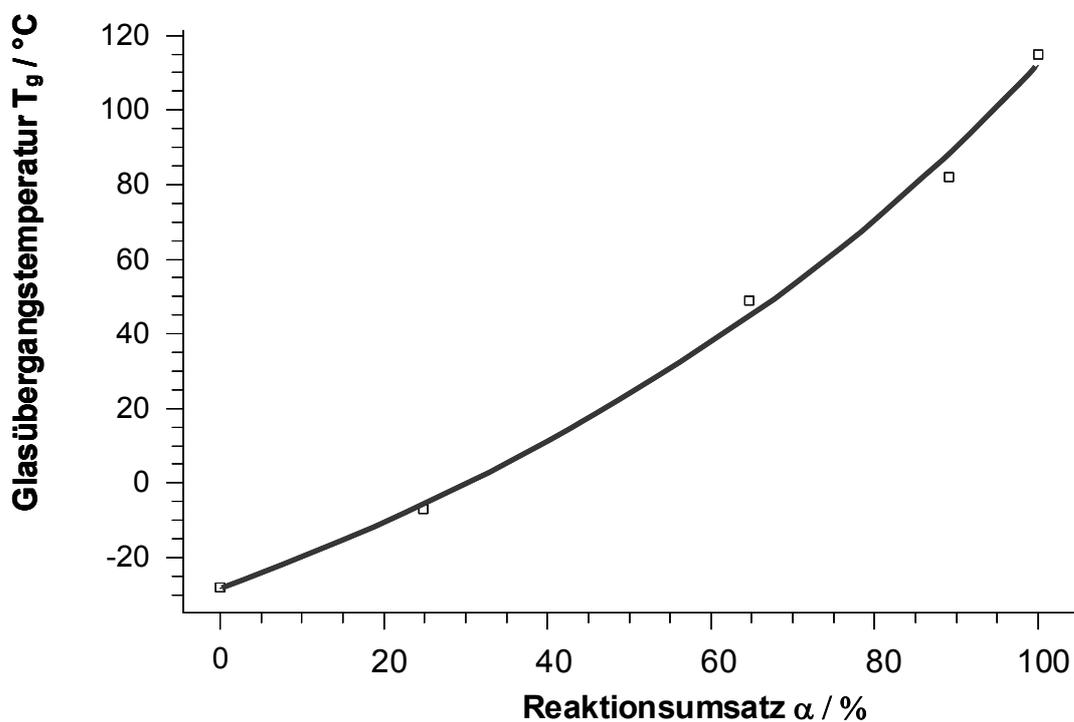
Probe	Reaktionsumsatz α	Haltetemperatur T_α
Nr. 2	ca. 0.3	115 °C
Nr. 3	ca. 0.60	130 °C
Nr. 4	ca. 0.9	140 °C

In Tabelle 4.5 werden die Ergebnisse der Messungen für diese fünf durchgeführten DSC Experimente zusammengestellt und die gefitteten Parameter der Gl. (2.17) zur Beschreibung von der Funktion $T_g(\alpha)$ angeführt. Bild 4.9 zeigt den erreichten Fit mit Gl. (2.17) an die T_g -Messungen.

Tab.4.5: Glasübergangstemperatur T_g in Abhängigkeit vom Umsatzgrad α für das Non-Post-Cure-Epoxidharz-System.

DSC Messung	Rest-Reaktionswärme ΔQ_{rest} [J/g]	Reaktionswärme ΔQ [J/g]	Umsatzgrad α [%]	Glasübergangstemperatur T_g [°C]
Nr. 1	111	111	0	-28
Nr. 2	83	111	25	-7
Nr. 3	39	111	65	49
Nr. 4	12	111	89	82
Nr. 5	0	111	100	115

Parameter der gefitteten Gl. 2.17:	
$T_g(0)$ [°C]	-28
G1	1,324
G2	3,925

Bild 4.9: Glasübergangstemperatur T_g in Abhängigkeit vom Umsatzgrad α für das NPC-Epoxidharz-System. Anpassung der Gl. 2.17 an die T_g -Messungen (Symbole).

Härtungskinetik

Nachdem alle benötigten DSC-Messungen vorliegen, werden die gemessenen Wärmeströme als ASCII Dateien exportiert und in das Analyseprogramm NETZSCH Thermokinetics der Firma Netzsch Gerätebau GmbH, Selb, eingelesen und entsprechend einer Mehrkurven-Analyse, die auch als multivariate kinetischen Analyse bezeichnet wird, ausgewertet: Es wird von der Prämisse ausgegangen, dass die Parameter des Modells a priori identisch für alle Messungen sind. Dies wird dadurch erzwungen, indem die Parameter in einer gemeinsamen Analyse aller Messungen bestimmt werden.

Tab.4.6: Reaktionskinetische Parameter verschiedener Härtungskinetiken für das Non-Post-Cure-Epoxidharz System.

Parameter	Kinetik n-ter Ordnung (Gl. 2.4)	Kinetik nach Kamal/Malkin (Gl. 2.6)	mod. Kinetik inkl. Diffusionskontrolle (Gl. 2.10)
A ₁ [1/s]	3'345'029	13'016'673	17'579'236
E ₁ [J/mol]	70'962	76'955	77'772
n ₁ -	0.659	1.262	0.984
A ₂ [1/s]	-	202'488	83'080
E ₂ [J/mol]	-	59'415	56'362
n ₂ -	-	n1=n2=n	1.479
m -	-	0.994	1.108
K _{2diff} (T _g) [1/s]	-	-	0.8947
c ₁ [*] -	-	-	12.21
c ₂ [*] [K]	-	-	24.41
T _g (0) [K]	-	-	245.15
G ₁ -	-	-	1.324
G ₂ -	-	-	3.925
Summe gewichteter Abweichungsquadrate	15.38	2.52	2.45
Korrelationskoeffizient	0.9814	0.9949	0.9950
Mittlere quadratische Abweichung	6.379E-03	3.046E-03	2.999E-03

Die in NETZSCH Thermokinetics zum Einsatz kommende multivariate nichtlineare Regression verwendet in einem zur Minimierung der Summe der Abweichungsquadrate LSQ (Least Squares) modifizierten Marquardt-Verfahren ein Runge-Kutta Verfahren 6. Grades zur Lösung eines Differentialgleichungssystems, das sich aus den zu den jeweiligen Reaktionstypen gehörigen Differentialgleichungen und ihren Verknüpfungen aufbaut. Mehrstufige Prozesse sind prinzipiell nur über die nichtlineare Regression analysierbar. Da in allen Auswertungen die Zeit und nicht die Temperatur als unabhängige Basisvariable dient,

sind die Auswertungen korrekt für beliebige Temperaturführungen. Deshalb können auch in einer Analyse dynamische und isotherme Messungen miteinander verknüpft werden [80].

Dieser kinetischen Auswertung können Modelle zugrunde gelegt werden, die ein-, zwei-, drei- oder vierstufige Prozesse beinhalten und in der die Einzelschritte als unabhängig, parallel, konkurrierend oder aufeinanderfolgend verknüpft sind. Jedem Reaktionsschritt kann wiederum wahlweise eine Reihe von unterschiedlichen Reaktionstypen zugeordnet werden. So können einzelne Reaktionsschritte in vielfältiger Weise zu komplexe Modellen verknüpft werden, um mehrstufige Reaktionsabläufe darzustellen. Im Falle der hier durchgeführten Auswertungen werden folgende Modelle zugrunde gelegt: bei der Kinetik n-ter Ordnung (Gl. 2.4) wird eine einstufige Reaktion angenommen, bei der Kinetik nach Kamal-Malkin (Gl. 2.6) eine zweistufige Parallelreaktion und für die modifizierte Kinetik mit Diffusionskontrolle (Gln. 2.10 bis 2.19) eine zweistufige Parallelreaktion mit Diffusionskontrolle im zweiten Reaktionsschritt.

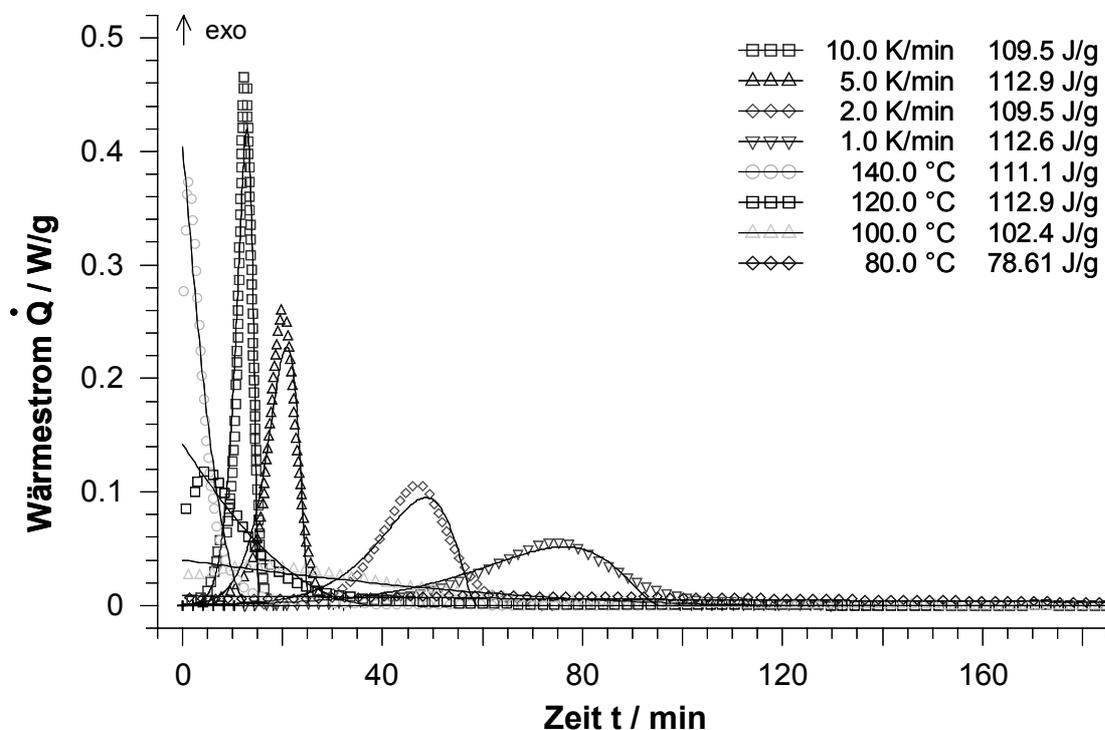


Bild 4.10: Gemessene (Symbole) und berechnete (Linien) Wärmeströme \dot{Q} über der Zeit t für dynamische und isotherme DSC Messungen am NPC-Epoxydharz-System. Anpassung der Kinetik n-ter Ordnung nach Gl. (2.4) an alle acht DSC Messungen.

In einem ersten und zweiten Schritt wird mit NETZSCH Thermokinetics eine Auswertung der thermischen Messungen unternommen und die Parameter für die Kinetik n-ter Ordnung und die Kamal-Malkin Kinetik mittels oben erwähnter Methode bestimmt. Die gefitteten kinetischen Parameter sind in Tabelle 4.6 zusammengefasst. Eine aussagekräftige Überprüfung der Kinetik-Parameter ermöglicht ein Vergleich des experimentell ermittelten und des mit den Kinetik-Parametern und den entsprechenden Gleichungen berechneten Wärmestroms \dot{Q} in Abhängigkeit von der Zeit t .

Bild 4.10 zeigt dazu den gemessenen Wärmestrom \dot{Q} für die Heizraten $\dot{T}=1; 2; 5; 10$ K/min und für isotherme Versuche bei $T=80; 100; 120; 140$ °C im Vergleich zum simulierten DSC-Signal für die einstufige Reaktion n-ter Ordnung. Deutlich ist die Abweichung zwischen Berechnung und Messwerten sowohl für die vier Heizraten als auch die isothermen Experimente zu erkennen. Ein Vergleich der isothermen Wärmeströme zeigt eine Schwäche des Modells, nämlich für den Beginn der chemischen Reaktion ein Maximum an Reaktionsgeschwindigkeit anzunehmen und damit ein Maximum an Wärmestrom zur Zeit $t=0$ zu berechnen. Der Vergleich der gemessenen und simulierten dynamischen DSC-Signale für die einfachere Kinetik n-ter Ordnung zeigt ebenfalls erkennbaren Ungenauigkeiten des Fits.

In Bild 4.11 wird ein Vergleich der gemessenen und der simulierten DSC Signale für das eine zweistufige Parallelreaktion beschreibende Kamal-Malkin Modell dargestellt. Experiment und Messung weisen nun bereits ein gute Übereinstimmung auf. Dieser Verbesserung der Genauigkeit wird ebenfalls von den in Tabelle 4.6 angegebenen statistischen Werten bestätigt.

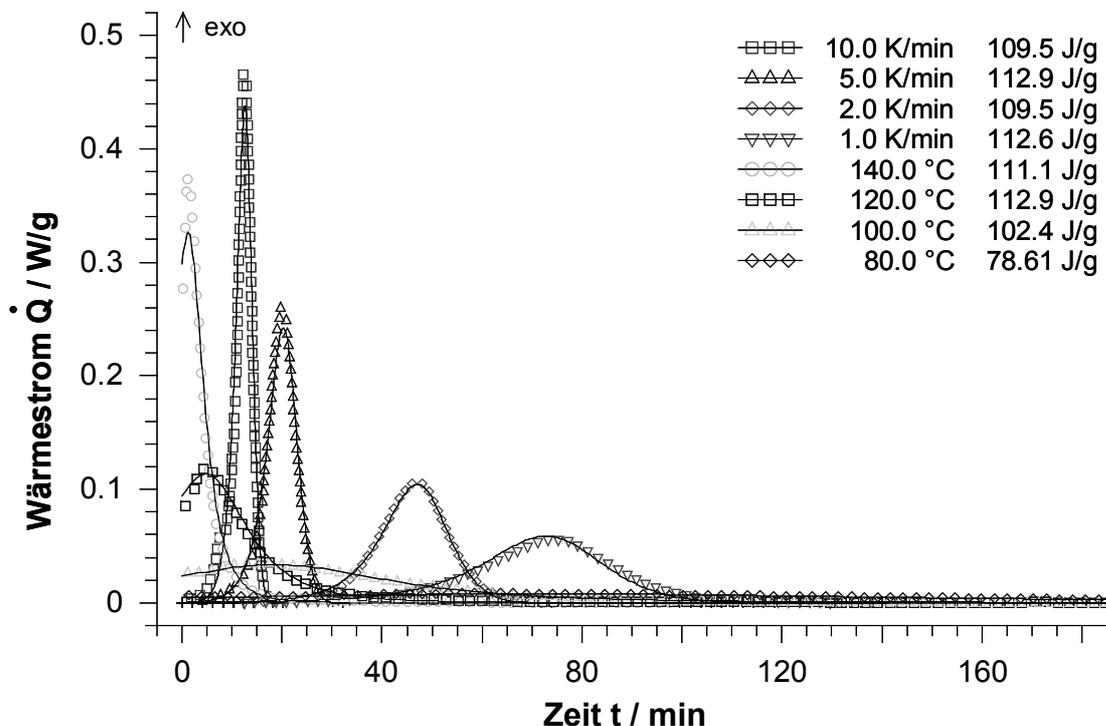


Bild 4.11: Gemessene (Symbole) und berechnete (Linien) Wärmeströme \dot{Q} über der Zeit t für dynamische und isotherme DSC Läufe am NPC-Epoxidharz-System. Anpassung der Kamal-Malkin-Kinetik nach Gl. (2.6) an alle acht DSC Messungen.

Mit der Kenntnis des Verlaufs der Glasübergangstemperatur T_g in Abhängigkeit vom Umsatzgrad α für das NPC-Epoxidharz, liegen alle benötigten Messdaten vor, um schliesslich wiederum mit dem Programm NETZSCH Thermokinetics die Parameter für die modifizierte Kinetik mit Diffusionskontrolle zu ermitteln. Als Startwerte für die Berechnung wurde der

Parameter-Satz des Kamal-Malkin Modells herangezogen. Die so erzielten Parameterwerte für die diffusionskontrollierte Kinetik sind ebenfalls in Tabelle 4.6 angeführt. Bild 4.12 zeigt den Vergleich der gemessenen und simulierten DSC Signale für diese optimierte Kinetik mit sehr guter Übereinstimmung.

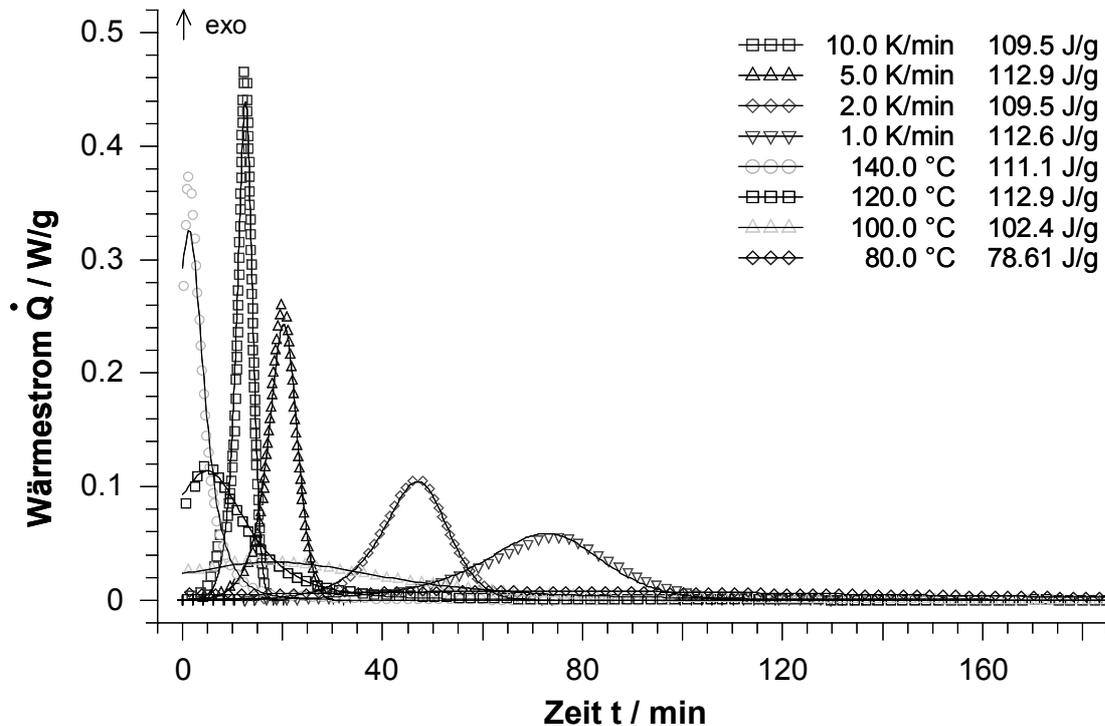


Bild 4.12: Gemessene (Symbole) und berechnete (Linien) Wärmeströme \dot{Q} über der Zeit t für dynamische und isotherme DSC-Messung am NPC-Epoxidharz-System. Anpassung der Kinetik mit Diffusionskontrolle nach Gl. (2.10) an alle acht DSC Messungen.

Die Änderung in den statistischen Werten in Tabelle 4.6 lassen eine Verbesserung zwar erkennen, diese ist aber nicht mehr so klar ersichtlich wie beim Wechsel von der einstufigen Reaktion zur zweistufigen Parallelreaktion zuvor. Um die Unterschiede der drei angesprochenen Modelle deutlicher zu machen, werden die Verläufe der Umsatzgrade α für isothermes Härten bei unterschiedlichen Temperaturen mit jedem Modell berechnet und in Bild 4.13 mit experimentell ermittelten Ergebnissen verglichen. Hierbei zeigt sich, dass nur mit dem modifizierten Modell mit Diffusionskontrolle im betrachteten Temperaturbereich eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Berechnung für die gesamte Härtereaktion erzielt werden kann.

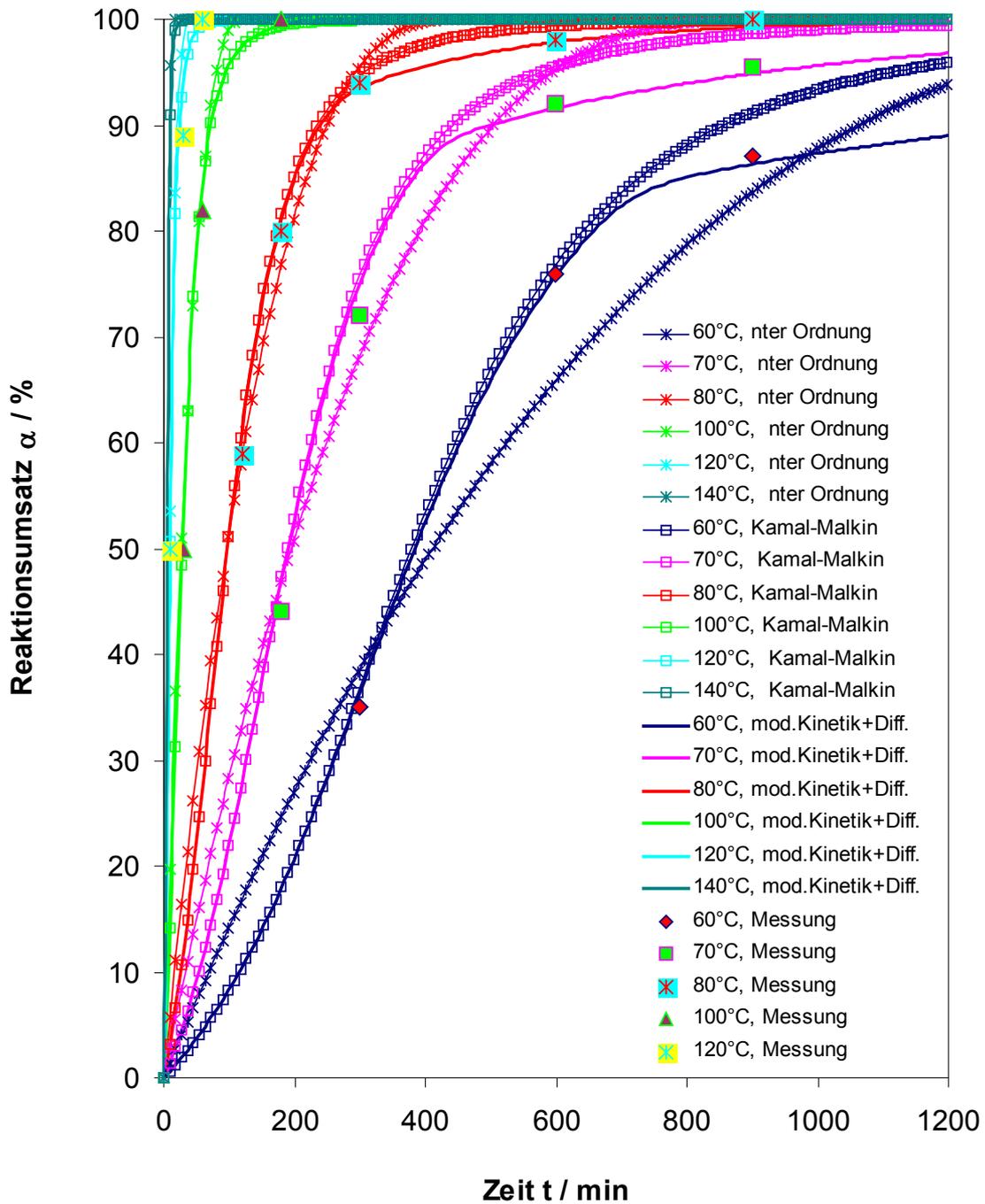


Bild 4.13: Gemessene (Symbole) und berechnete (Linien) Umsatzgrade α über der Zeit t für isothermes Härten bei verschiedenen Temperaturen des NPC-Epoxidharz-Systems. Vergleich der berechneten Ergebnisse mit den Anpassungen aus Gl. (2.4) der Kinetik n -ter Ordnung, Gl. (2.6) der Kamal-Malkin-Kinetik und Gl. (2.10) der modifizierte Kinetik mit Diffusionskontrolle mit experimentell ermittelten Ergebnissen.

Mit der einfachen Kinetik n-ter Ordnung steigt der Umsatzgrad zu Beginn stärker an, als mit dem Kamal-Malkin Modell. Dieser Anstieg nimmt mit der Zeit kontinuierlich ab. Beim Kamal-Malkin Modell, nimmt die Kurve hingegen einen s-förmigen Verlauf, die Steigung ist am Anfang der Reaktion geringer, nimmt dann zu, um schliesslich wieder kleiner zu werden. So weisen die Kurven der beiden Modelle im Temperaturbereich 60÷100 °C zwei Schnittpunkte auf, den ersten bei einem Umsatzgrad von ca. 40÷65 % und den zweiten bei ca. 87÷92 %. Bei den höheren Temperaturen 120 °C und 140 °C schneiden sich die Kurven jedoch nicht. Der berechnete Umsatzgrad der modifizierte Kinetik mit Diffusion verläuft bis zum Einsetzen der Diffusionskontrolle wie jener der Kamal-Malkin-Kinetik, steigt dann aber weniger stark an. Aus dem Vergleich wird ebenfalls ersichtlich, dass der Diffusionseinfluss nur für Temperaturen bis in den Bereich der Glasübergangstemperatur T_g des vollvernetzten Systems wirken kann. So zeigen Berechnungen für Kamal-Malkin-Kinetik und modifizierte Kinetik mit Diffusion bei den Temperaturen 120 °C und 140 °C, die über T_g des vollvernetzten Systems liegen, keine erkennbaren Unterschiede.

Tab.4.7: Ermittelter Reaktionsumsatz α verschiedener isotherm ausgehärteter Proben des Non-Post-Cure-Epoxidharz-Systems.

Temperatur [°C]	Rest-Reaktionswärme ΔQ_{Rest} [J/g]							
	Aushärtezeit [min]							
	10	30	60	120	180	300	600	900
60	-	-	-	-	-	72	27	15
70	-	-	-	-	62	31	9	5
80	-	-	-	46	22	7	2	0
100	-	56	20	-	0	-	-	-
120	56	12	0	-	-	-	-	-
Temperatur [°C]	Reaktionsumsatz α [%]							
	Aushärtezeit [min]							
	10	30	60	120	180	300	600	900
60	-	-	-	-	-	35	76	87
70	-	-	-	-	44	72	92	95
80	-	-	-	59	80	94	98	100
100	-	50	82	-	100	-	-	-
120	50	89	100	-	-	-	-	-

Die Messdaten der vergleichenden isothermen DSC Experimente sind in Tabelle 4.7 zusammengefasst. Zu ihrer Bestimmung wurden die reaktiven Mischungen im DSC Versuch bei mehreren Temperaturen zwischen 60 °C und 120 °C unterschiedlich lange einer isothermen Aushärtung unterzogen. Die jeweiligen Temperaturen und ihre dazugehörigen Zeiten sind aus der Tabelle 4.5 ersichtlich. Über die nachfolgende Messung der Rest-Reaktionswärme konnte der erreichte Reaktionsumsatz ermittelt werden.

So wurde beispielsweise im isothermen DSC Versuch bei 80 °C nach Erreichen der Aushärtezeit von 120 min rasch gekühlt. Danach erfolgte ein Aufheizen von -20÷230 °C mit 10 K/min, wobei nun nach Bestimmung der Restenthalpie von 46 J/g nach Gl. (4.3) mit $\Delta \bar{Q} = 111$ J/g ein Reaktionsumsatz $\alpha = 59$ % ausgewertet werden konnten.

4.2 Rheometrie zur Bestimmung der Viskositätsgleichung

4.2.1 Versuchsstand Schwingrheometer

Das Dynamical Spectrometer RDS II der Firma Rheometrics Inc., Piscataway, arbeitet nach dem Couette-Prinzip mit verschiedenen Kegel/Platte- und Platte/Platte-Mess-Systemen. Mit diesem Gerät können stationäre Scherversuche mit einer Drehfrequenz $n=10^{-3}\div 100$ rad/s und Oszillationsversuche in einem Kreisfrequenzbereich von $\omega=6\times 10^{-3}\div 500$ Hz durchgeführt werden. Bild 4.14 zeigt den Aufbau des Gerätes.

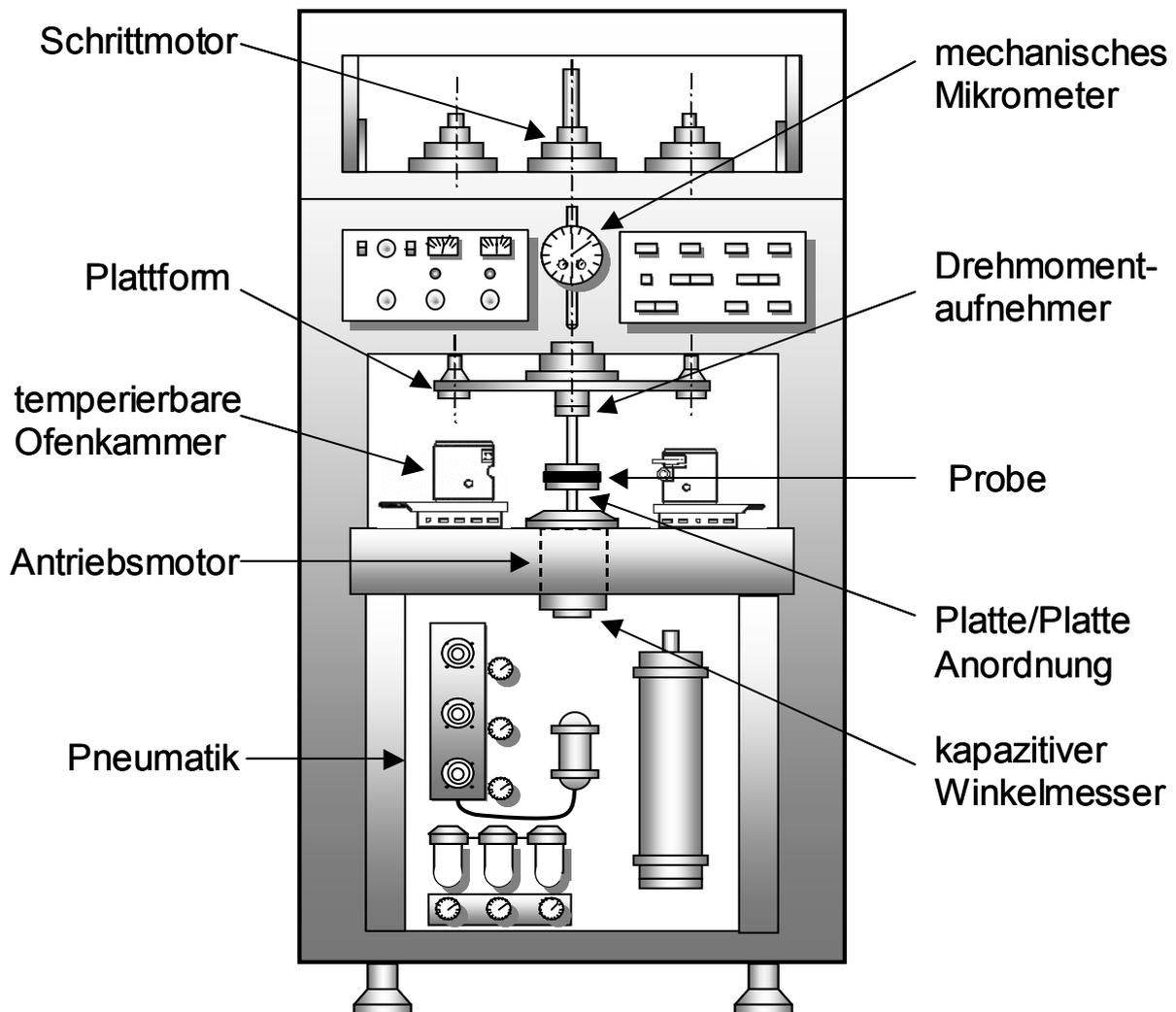


Bild 4.14: Schwingrheometer RDS II der Firma Rheometrics Inc., Piscataway.

Das Schwingrheometer besteht im wesentlichen aus einer Pneumatikeinheit zur Aufbereitung der Druckluft für die temperierbare Probenkammer, einer durch einen Schrittmotor verfahrbaren Plattform mit angeflanschem mechanischen Mikrometer zur Ermittlung des Plattenabstandes, dem Antriebsmotor mit kapazitivem Winkelmesser und dem kombinierten Drehmoment- und Axialkraftaufnehmer. Die Messwerterfassung erfolgt im kombinierten Drehmoment- und Normalkraftaufnehmer und eignet sich zur Messung von Drehmomenten

$M=2 \times 10^{-4} \div 0,2$ Nm und Axialkräften $F=0.02 \div 20$ N. Die temperierbare Probenkammer erlaubt Temperaturen von $T=-150 \div 600$ °C [81].

Bei einem Versuch geht man wie folgt vor: Das in Bild 4.15 gezeigte Platte/Platte-Mess-System wird über jeweils drei Rändelschrauben am Drehmomentaufnehmer und an der Antriebsmotorwelle befestigt. Die Temperaturmessung erfolgt an einem aus der Antriebswelle herausragenden Thermoelement, welches in direktem Kontakt mit der Unterseite der unteren Platte liegt. Beim Anbringen des unteren Mess-Systems ist deshalb darauf zu achten, dass das aus der Motorwelle herausragende Thermoelement in die dafür vorgesehene Bohrung des unteren Mess-Systems gelangt. Damit die zur Temperierung aufbereitete Druckluft nicht ungehindert am Schaft des Mess-Systems entlang in die Umgebung strömt, ist der Sitz der Isolierschilder so einzustellen, dass sie sich in den im Ofen vorgesehenen Führungen befinden. Zur Ermittlung des Plattenabstandes wird ein Mikrometer verwendet, dessen Referenzpunkt der Plattenabstand Null ist. Dieser wird durch ein Zusammenfahren der Mess-Systeme ermittelt, das solange erfolgt, bis der Axialkraft-Aufnehmer einen Ausschlag anzeigt. Vor Erreichen des gewünschten Plattenabstandes muss das aus dem Scherspalt heraustretende überflüssige Probenmaterial entfernt werden. Dies erfolgt ca. 50 µm vor Endlage, so sind Randeinflüsse durch das Entfernen des überschüssigen Materials gering.

Bild 4.15 zeigt die geometrischen Verhältnisse der Platte/Platte-Prüfanordnung. Der gewählte Plattendurchmesser beträgt 50 mm und die Spaltweite wird einheitlich auf 0,5 mm eingestellt. Für die maximale Scherung der Probensubstanz am äußeren Rand der Platte wird 15 % gewählt. Für diese Größe wird auch die englische Bezeichnung "strain" verwendet.

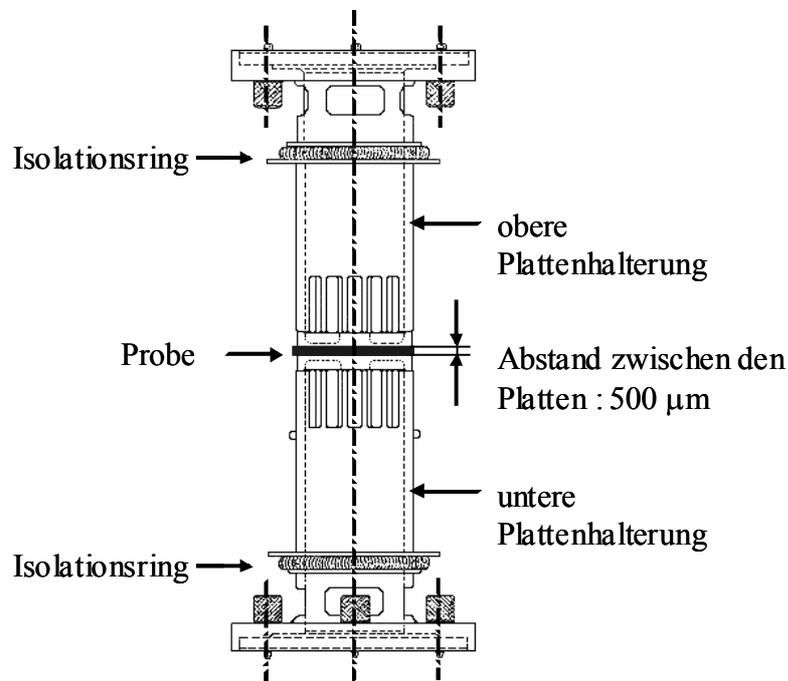


Bild 4.15: Probenträger des Schwingrheometers RDS II in Parallelplattenanordnung [81].

In Gl. (4.4) ist der Zusammenhang zwischen dem Verdrehwinkel θ der Antriebsmotorwelle und der im Probenmaterial erzeugten Scherung γ angegeben. Bei der Platte/Platte-Anordnung

ist die Scherung am Rand maximal und nimmt zur Mitte hin linear bis auf den Wert Null ab. Für die Scherdeformation γ gilt

$$\gamma(r) = \frac{\theta \times r}{h} \quad (4.4)$$

mit der Laufvariablen Radius r , dem Verdrehwinkel θ und der Spalthöhe h .

Bei den Aushärteversuchen mit Temperaturprofil dehnen sich die Mess-Systeme aus. Bei der Platte/Platte-Geometrie bleibt der parallele Spalt erhalten und die Änderung wird in den Auswertgleichungen berücksichtigt. Die problematische Reinigung der Mess-Systeme vom ausgehärteten NPC-Epoxidharz-System führt zu einer Verwendung von wegwerfbaren Platte/Platte-Adaptergeometrien aus Aluminium.

4.2.2 Messprinzip

Zur Messung der rheologischen Eigenschaften ist es erforderlich, das zu untersuchende Material mit vorgegebener Geschwindigkeit zu deformieren und die zur Deformation notwendigen Kräfte zu messen. Mit den entsprechenden Scherspaltabmessungen lassen sich aus den beiden Größen die Schergeschwindigkeit, die Schubspannung und die dynamische Viskosität berechnen [82].

Bei oszillierender Scherung wird das Material einer sinusförmig veränderlichen Deformation γ^* mit der Amplitude γ_A und der Kreisfrequenz ω ausgesetzt. Zur Beschreibung der Schwingungsvorgänge bedient man sich der komplexen Zahlenebene.

$$\gamma^* = \gamma_A \cdot e^{i\omega t} = \gamma_A \cdot [\cos(\omega \cdot t) + i \cdot \sin(\omega \cdot t)] \quad (4.5)$$

Der Realteil der komplexen Größe ergibt sich zu:

$$\gamma' = \gamma_A \cdot \cos(\omega \cdot t) \quad (4.6)$$

Bei linear-viskoelastischem Materialverhalten reagiert der Stoff ebenfalls mit einem sinusförmigen Spannungsverlauf der gleichen Frequenz, der um den Winkel δ phasenverschoben vorausseilt:

$$\tau^* = \tau_A \cdot e^{i(\omega t + \delta)} = \tau_A \cdot [\cos(\omega \cdot t + \delta) + i \cdot \sin(\omega \cdot t + \delta)] \quad (4.7)$$

Der Quotient aus Spannung τ^* und Scherdeformation γ^* liefert einen komplexen Schubmodul G^* , dessen Realteil als Speichermodul G' und dessen Imaginärteil als Verlustmodul G'' bezeichnet wird.

$$G^* = \frac{\tau^*}{\gamma^*} = \frac{\tau_A}{\gamma_A} \cdot e^{i \cdot \delta} = \frac{\tau_A}{\gamma_A} \cdot \cos \delta + i \cdot \frac{\tau_A}{\gamma_A} \cdot \sin \delta = G' + i \cdot G'' \quad (4.8)$$

Der Speichermodul G' ist ein Mass für die reversibel elastisch im Material gespeicherte Deformationsenergie. Je grösser der Speichermodul, umso effizienter kann die in einem Stoff eingebrachte mechanische Energie zurückgewonnen werden. Der Verlustmodul G'' kennzeichnet das Mass an eingebrachter Energie, die bei mechanischer Belastung durch viskoses Fliessen irreversibel in Wärme umgewandelt (dissipiert) wird. Der Quotient aus Verlust- und Speichermodul ist der Verlustfaktor $\tan \delta$:

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (4.9)$$

Analog zum komplexen Modul lässt sich eine komplexe Viskosität η^* definieren als Quotient aus Schubspannung τ^* und Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}^*$

$$\eta^* = \frac{\tau^*}{\dot{\gamma}^*} = \frac{\tau_A}{i \cdot \omega \cdot \gamma_A} \cdot e^{i \cdot \delta} = \frac{\tau_A}{\omega \cdot \gamma_A} \cdot \sin \delta - i \cdot \frac{\tau_A}{\omega \cdot \gamma_A} \cdot \cos \delta = \eta' - i \cdot \eta'' \quad (4.10)$$

mit der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}^*$ aus der Ableitung der Scherung γ^* in Gl. (4.5).

$$\dot{\gamma}^* = i \cdot \omega \cdot \gamma_A \cdot e^{i \cdot \omega \cdot t} \quad (4.11)$$

Der Realteil η' ist ein Mass für das rein viskose Fliessen, der Imaginärteil η'' ist phasengleich zur Scherdeformation und entspricht dem rein elastischen Anteil. Ist η' und damit G'' null, so verlaufen Spannung und Scherdeformation phasengleich, und es liegt ein rein elastischer Körper vor. Ist η'' und damit G' null, so verlaufen Spannung und Scherdeformation um 90° phasenverschoben, und es liegt ein rein viskoser Körper vor. Eilt die Schubspannung der Deformation mit einer Phasenverschiebung $0 < \delta < 90^\circ$ voraus, handelt es sich um einen viskoelastischen Stoff.

Zur Charakterisierung des Materialverhaltens wird der Betrag der komplexen Viskosität $|\eta^*|$ bzw. des komplexen Schubmoduls $|G^*|$ herangezogen.

$$|\eta^*| = \sqrt{\eta'^2 + \eta''^2} = \frac{1}{\omega} \sqrt{G'^2 + G''^2} = \frac{|G^*|}{\omega} \quad (4.12)$$

Der Betrag der komplexen Viskosität $|\eta^*|$ ist nach Cox und Merz für einige Materialien mit der stationären Scherviskosität η gleichzusetzen [45, 83]. Wie später noch ausgeführt wird, kann diese Beziehung auch für gefüllte Epoxidharz-Systeme angewendet werden.

Aus den Vorgaben für die Kreisfrequenz ω und den Meßwerten für das Drehmoment M werden der Speichermodul G' und der Verlustmodul G'' berechnet nach

$$G' = \frac{\frac{2}{\pi \times R^3} \times M}{\frac{R}{h} \times \theta} \times \cos \delta \quad (4.13)$$

$$G'' = \frac{\frac{2}{\pi \times R^3} \times M}{\frac{R}{h} \times \theta} \times \sin \delta \quad (4.14)$$

mit dem Plattenradius R , dem Plattenabstand h , der Auslenkung θ und dem Phasenwinkel δ .

4.2.3 Versuchsführungsarten

Zur Untersuchung des NPC-Epoxidharz-Systems werden folgende Versuchsführungsarten mit oszillatorischer Scherung angewandt: Time-Sweep (Zeitstabilitätsmessung), Frequency-Sweep (Frequenz-Programm) und Time/Cure-Sweep (Zeit/Temperature-Rampen-Programm). Das durch das Material übertragene Drehmoment wird gemessen und daraus unter Berücksichtigung der verwendete Geometrie des Mess-Systems die Viskosität berechnet.

Time-Sweep:

Bild 4.16 zeigt für den Time-Sweep den vorgegebenen Verlauf der Temperatur T , der Kreisfrequenz ω und der Scheramplitude γ_A über der Versuchszeit t . Das Material wird bei konstanten Grössen der Temperatur T , der Kreisfrequenz ω und der Amplitude der Scherdeformation γ_A untersucht.

Strukturelle Veränderungen beispielsweise aufgrund einer chemischen Vernetzung, die eine Änderung der Viskosität bzw. eines Moduls verursachen, lassen sich so messen und verfolgen

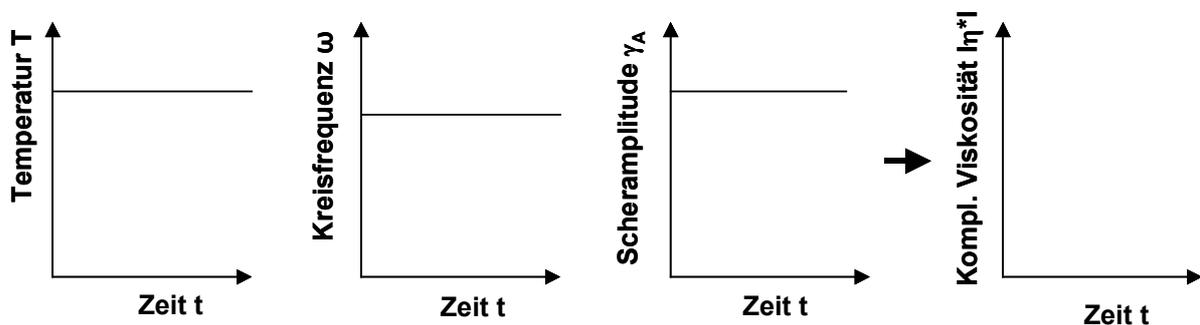


Bild 4.16: Versuchsparameter und Ergebnisdarstellung bei einem Time-Sweep.

Frequency-Sweep:

Bild 4.17 zeigt für den Frequency-Sweep den vorgegebenen Verlauf der Temperatur T , der Kreisfrequenz ω und der Scheramplitude γ_A über der Versuchszeit t . Das Material wird bei konstanten Grössen der Temperatur T und der Amplitude der Scherdeformation γ_A bei variierender Kreisfrequenz ω untersucht. Die Viskosität wird gewöhnlich in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz aufgetragen.

Die Versuche dienen hier der Bestimmung der rheologischen Grössen, die das viskose und elastische Verhalten beschreiben.

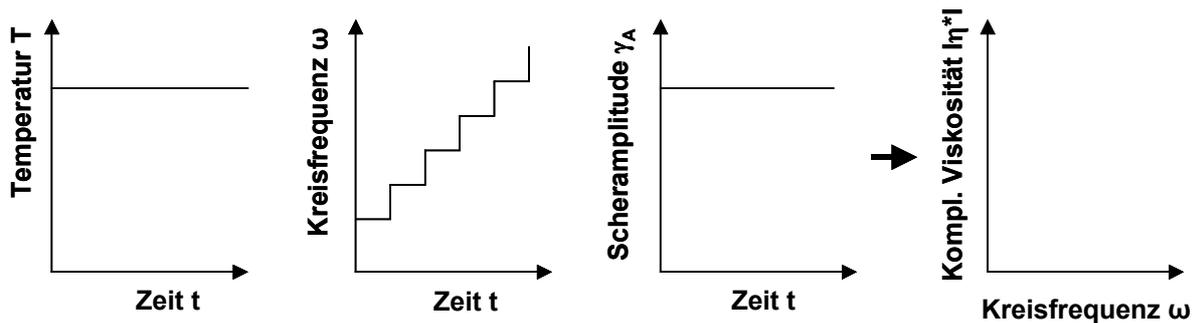


Bild 4.17: Versuchsp Parameter und Ergebnisdarstellung bei einem Frequency-Sweep.

Time/Cure-Sweep:

Bild 4.18 zeigt für den Time/Cure-Sweep den vorgegebenen Verlauf der Temperatur T , der Kreisfrequenz ω und der Scheramplitude γ_A über der Versuchszeit t . Das Material wird bei konstanten Grössen der Amplitude der Scherdeformation γ_A und der Kreisfrequenz ω bei verschiedenen Aufheizraten untersucht.

Mit dieser Versuchsführung wird z.B. der Einfluss der Aufheizrate oder einer Temperaturfunktion auf den Viskositäts- oder Modul-Verlauf erfasst.

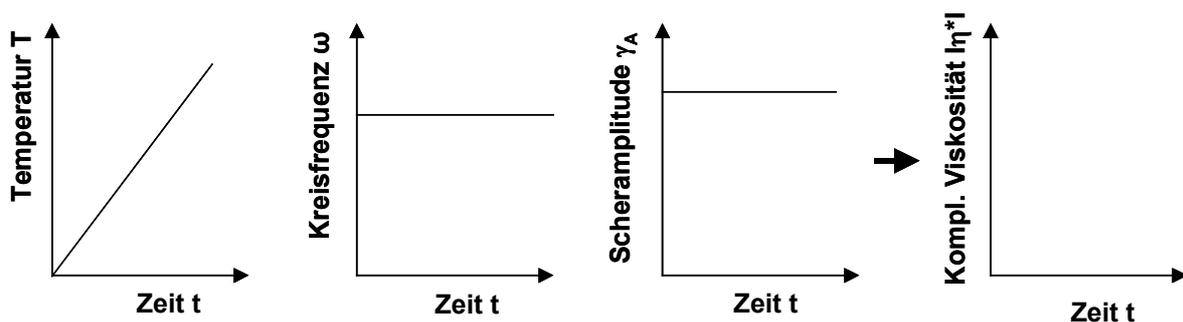


Bild 4.18: Versuchsp Parameter und Ergebnisdarstellung bei einem Time/Cure-Sweep.

Eine ausführlichere Beschreibung weiterer Möglichkeiten der Versuchsdurchführung und –auswertung, die hier nicht angewendet werden und Erläuterungen zur Parametereinstellungen und Sonderfunktionen erfolgt in [45, 84].

4.2.4 Herstellung der Probe

Da für die rheometrischen Experimente etwas grössere Probenmengen benötigt werden als für die DSC Experimente, erfolgt nun die Herstellung der Proben des NPC-Epoxidharz-Systems mit der Rühranlage gemäss Bild 4.19. Nach der Einwaage des Epoxidharzes in ein Becherglas, wird dieses in einem Temperierbad mit $T=23\text{ °C}$ für $t=10\text{ min}$ temperiert. Danach erfolgt die Zugabe des in einem Umluftofen bei 110 °C vorgetrockneten Füllstoffes mit Hilfe eines Trichters am Rührerschaft. Der Füllstoff kann nun durch Rühren homogen im Epoxidharz verteilt werden, ohne dass eine Reaktion einsetzen kann. Nach der Einwaage des Härterers und des restlichen Füllers wird die Drehfrequenz des Rührers so gewählt, dass eine ausreichende Mischwirkung erzielt wird. Schliesslich wird die fertige Mischung in einem Exsikkator während $t=10\text{ min}$ bei einem Vakuum von 1 mbar und Raumtemperatur entgast, um die durch das Rühren eingebrachte Luft wieder zu entfernen. Die reaktive Probe wird dann mittels Pipette in ausreichender Menge in die Mitte der unteren Platte eingebracht.

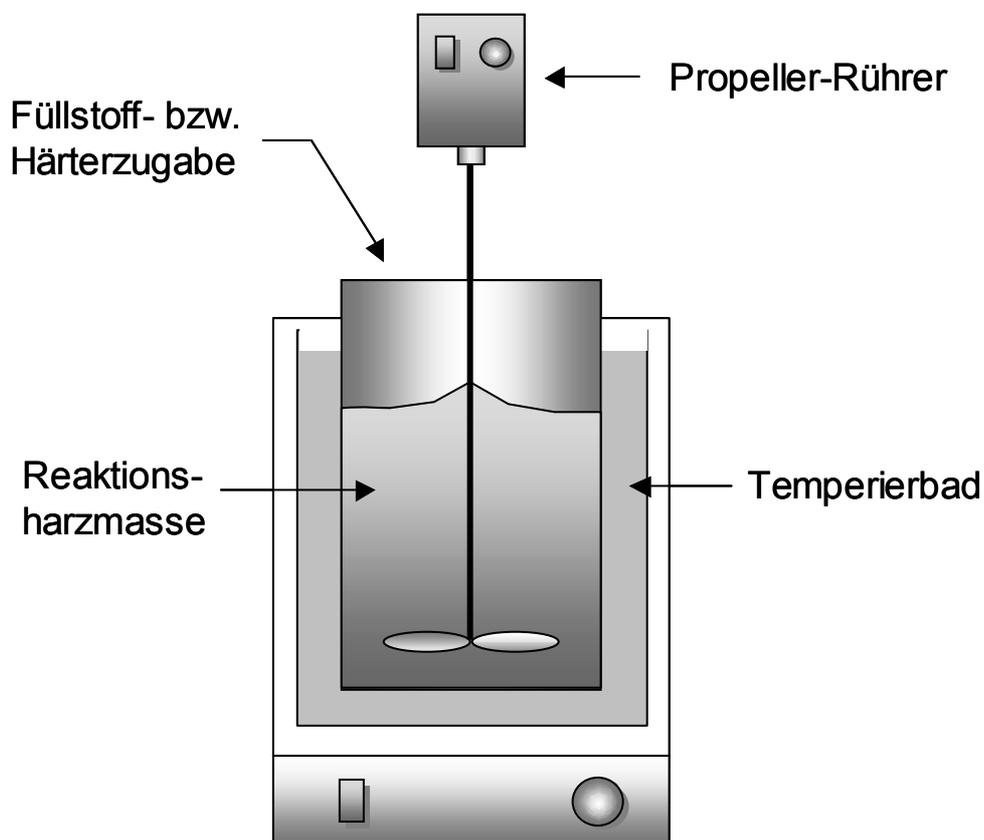


Bild 4.19: Rühranlage zur Herstellung der NPC-Epoxidharz Probe.

Zur Herstellung der Probe sind Harz XB 5990, Härter XB 5991 und Füllstoff Quarzmehl W12 im Masseverhältnis von $100 / 82 / 340$ Teilen zu mischen.

4.2.5 Parameter-Variation bei den Rheometer-Experimenten

Zur Bestimmung der rheometrischen Parameter werden insgesamt elf Rheometer-Messungen durchgeführt. Den Versuchsplan zur Ermittlung der Parameter des Viskositätsmodells nach Gl. (2.35) enthält Tabelle 4.8.

Tab.4.8: Experimente zur Bestimmung der Parameter des Viskositätsmodells nach Gl. (2.35).

Nr.	Messgerät	Modus	Temperatur	Ergebnisse
31	Rheometer	Frequency Sweep	40 °C	kompl. Viskosität über der Frequenz
32	Rheometer	Frequency Sweep	50 °C	
Nr.	Messgerät	Modus	Temperatur	Ergebnisse
33	Rheometer	Time Sweep	80 °C	kompl. Viskosität über der Zeit
34	Rheometer	Time Sweep	100 °C	
35	Rheometer	Time Sweep	120 °C	
36	Rheometer	Time Sweep	140 °C	
Nr.	Messgerät	Modus	Heizrate	Ergebnisse
37	Rheometer	Time/Cure Sweep	1 K/min	kompl. Viskosität über der Zeit
38	Rheometer	Time/Cure Sweep	2 K/min	
39	Rheometer	Time/Cure Sweep	5 K/min	
40	Rheometer	Time/Cure Sweep	10 K/min	

4.2.6 Ergebnisse

Der Viskositätsverlauf des NPC Epoxidharz-Systems wird mittels rheometrischer Messungen untersucht, um die Parameter des Viskositätsmodells, entsprechend den Gln. (2.35) bis (2.38), zu bestimmen. Es kommen die zuvor erwähnten Versuchsarten bei oszillierender Scherung zur Anwendung.

Schwingversuche mit geringer Vernetzung: Temperatur/Frequenz-Abhängigkeit

Ein Frequenz-Programm (Frequency-Sweep) bei Temperaturen, bei welchen die Reaktion sehr langsam fortschreitet, wird zur Bestimmung des frequenzabhängigen Verhaltens der Viskosität des Epoxidharz-Systems eingesetzt. Mit dem Schwingrheometer werden die Viskositäten bei den Temperaturen 40°C und 50°C mit Frequenzen von 0.1÷400 1/s gemessen. Die Beziehung von Cox und Merz [83],

$$\eta(\dot{\gamma}) = \left| \eta^*(\omega) \right|_{\omega=\dot{\gamma}} \quad (4.15)$$

welche die von der Kreisfrequenz ω abhängige komplexe Viskosität $|\eta^*|$ mit der von der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ abhängigen dynamischen Viskosität η verknüpft, wird herangezogen. Die Gültigkeit dieser Beziehung, welche gewöhnlich bei Polymer-Schmelzen angewendet wird, wurde in [85, 86, 45] auch für mit Quarzmehl gefüllte Epoxidharz-Systeme nachgewiesen.

Nicht-Newtonsche Flüssigkeiten zeigen eine Abhängigkeit der Viskosität von der Schergeschwindigkeit. Strukturviskose Flüssigkeiten erniedrigen mit zunehmender Schergeschwindigkeit ihre Viskosität. Die viskositätserniedrigenden Effekte sind jedoch nicht über den ganzen Schergeschwindigkeitsbereich gleich stark ausgeprägt. Bei unvernetzten Materialien ist die komplexe Viskosität im niederfrequenten Bereich konstant, im höherfrequenten Bereich hingegen liegt in der Regel eine Frequenzabhängigkeit vor. Bei sehr hohen Frequenzen schliesslich erreicht die komplexe Viskosität asymptotisch einen konstanten Endwert. In den sehr niedrigen und den sehr hohen Bereichen der Schergeschwindigkeit, sie werden als erster und zweiter Newtonschen Bereich bezeichnet, kann demnach die Viskosität als unabhängig von der Schergeschwindigkeit angesehen werden und die strukturviskose verhält sich hier wie eine Newtonsche Flüssigkeit.

Eine hohe Füllstoffzugabe hingegen erzeugt oft ein plastisches Verhalten. Man bezeichnet solche Substanzen als plastische Flüssigkeiten oder strukturviskose Flüssigkeiten, die zusätzlich durch eine Fließgrenze gekennzeichnet sind. Sie bauen im Ruhezustand ein intermolekulares Netz von Bindungskräften auf (z.B. polare Bindungen, van der Waalsche Kräfte, usw.) die einen Ortswechsel von Volumenelementen verhindern und der Substanz einen Feststoffcharakter mit fast unendlich hoher Viskosität geben. Sind die von aussen wirkenden Kräfte kleiner als die, die das dreidimensionale Gerüst oder Netz bilden, so erfolgt eine rein elastische Verformung. Werden die äusseren Kräfte so gross, dass die Bindungskräfte im Netz überwunden werden können, bricht die Gerüststruktur zusammen, die Fließgrenze wird überschritten. Nun können die Volumenelemente ihre Plätze irreversibel verändern, die Substanz beginnt zu fließen. Die Füllstoffe können somit für ein Auftreten von plastischen Eigenschaften verantwortlich sein oder bei aktiven Füllstoffen für die Bildung einer Überstruktur [87].

Bild 4.20 zeigt die Viskosität in Abhängigkeit von der Frequenz für das NPC-Epoxidharzsystem bei Temperaturen von 40 °C und 50 °C. Eine Erhöhung der Temperatur ist mit einer Erniedrigung der Viskosität verbunden. Die Viskositäten nehmen bei einer doppelt-logarithmischen Auftragung im Bereich kleiner Kreisfrequenzen ω von 0.1÷1 1/s zuerst stärker ab, es folgt dann ein grösserer Frequenzbereich mit geringerer Abnahme der komplexen Viskosität bei zunehmender Kreisfrequenz. Das NPC-Epoxidharz-System zeigt demnach das zuvor beschriebene Verhalten einer plastischen Flüssigkeit. Auf die Bestimmung der Fließgrenze wird jedoch verzichtet, da für die Simulation der Formfüllung angenommen werden kann, dass die beim Formfüllen auftretenden minimalen Schergeschwindigkeitsbereiche mit dem gewählten Messbereich erfasst werden.

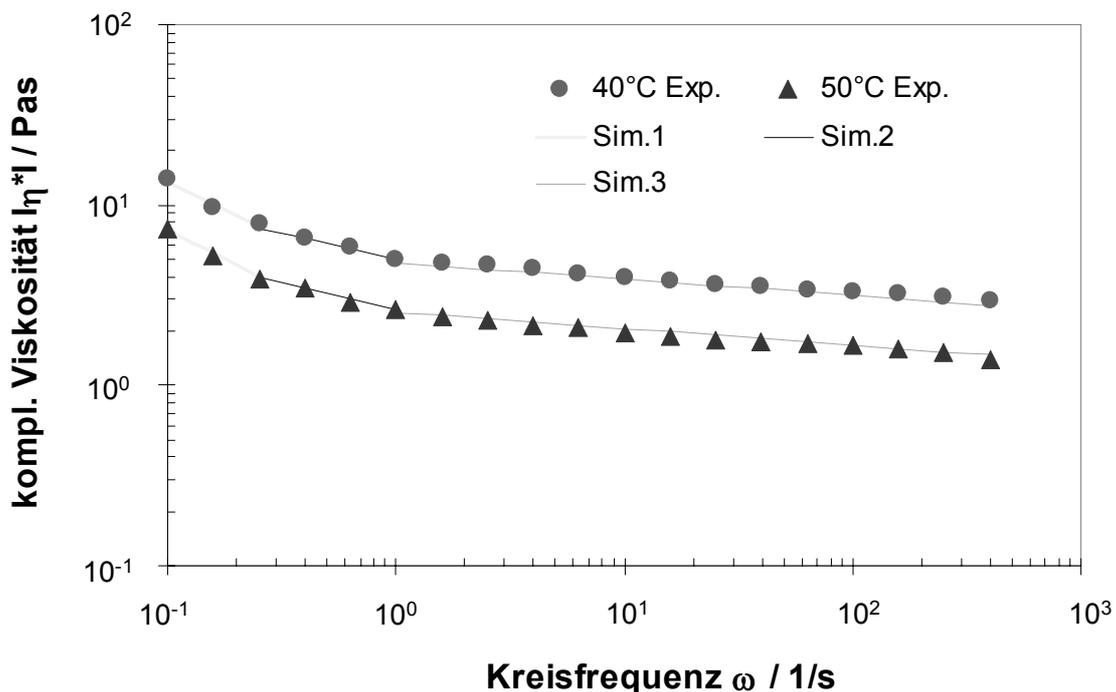


Bild 4.20: Komplexe Viskosität $|\eta^*|$ über der Kreisfrequenz ω für das NPC Epoxidharz. Fit des Viskositätsmodells nach Gl. (2.36) an die Viskositätsmessungen.

In Bild 4.20 dargestellt ist auch ein Vergleich der gemessenen Viskositäten mit den mit der gefitteten Gl. (2.36) berechneten Resultaten. Um eine gute Übereinstimmung von Berechnung und Messung auch im Bereich kleiner Frequenzen zu erzielen, wurden insgesamt drei Parametersätze n und τ^* für die Bereiche $0 < \dot{\gamma} \leq 0.25$ 1/s, $0.25 < \dot{\gamma} < 1.0$ 1/s und $1.0 \leq \dot{\gamma} < 400$ 1/s bestimmt, auf welche in der Legende mit Sim.1, Sim.2 und Sim.3 hingewiesen wird.

Die Ermittlung der in Gl. (2.36) enthaltenen Parameter erfolgt mittels Tabellenkalkulation und mit Hilfe des Excel-Solvers von Microsoft nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Variiert werden dabei lediglich die beiden Parameter n und τ^* . Die beiden anderen Cross-Modell Konstante B und T_b werden aus dem nachfolgend beschriebenen Fit der Gl. (2.35) übernommen und bei der Regressionsrechnung der Gl. (2.36) konstant gehalten. Tabelle 4.9 fasst die gefitteten Parameter zur Beschreibung des frequenzabhängigen Verhaltens zusammen.

Tab.4.9: Parameter des Viskositätsmodells nach Gl. (2.36) für das NPC-Epoxidharz-System zur Erfassung der Frequenzabhängigkeit.

Parameter		Viskositätsmodell nach Gl. (2.36)		
		Bereich der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ / 1/s		
		$0 < \dot{\gamma} \leq 0.25$	$0.25 < \dot{\gamma} < 1.0$	$1.0 \leq \dot{\gamma} < 400$
n	-	0.0	0.6289	0.8952
τ^*	[Pa]	2.5341	4.267E-01	6.094E-06
B	[Pas]	4.087E-08		
T_b	[K]	6378		

Schwingversuche mit Vernetzung: Temperatur/Reaktionsumsatz-Abhängigkeit

Zeitstabilitätsmessungen (Time-Sweeps) bei mehreren isothermen Temperaturen bzw. Temperatur-Rampen-Programme (Time/Cure Sweeps) bei dynamischer Temperaturführung mit unterschiedlichen Heizraten kommen zur Ermittlung der Abhängigkeit der Viskosität von Temperatur und Reaktionsumsatz zum Einsatz.

Für eine Heizrate von $\dot{T}=10$ K/min verläuft die komplexe Viskosität $|\eta^*|$ für das NPC-Epoxidharzsystem wie in Bild 4.21 dargestellt. Aufgrund der Temperaturerhöhung fällt die Viskosität zu Beginn ab. Die durch die Temperaturerhöhung bedingte Abnahme der Viskosität wird infolge der zunehmenden Vernetzung des Systems nach der Zeit $t=656$ s kompensiert. Die Viskosität nimmt nun stark zu.

Bild 4.22 zeigt den zu Bild 4.21 zugehörigen Verlauf des Speichermoduls G' , des Verlustmoduls G'' und der Phasenverschiebung δ in Abhängigkeit von der Zeit t . Zu Beginn des Versuchs liegt der Verlustmodul G'' oberhalb des Speichermoduls G' . Die Phasenverschiebung liegt in diesem Bereich zwischen $\delta=80 \div 90^\circ$, deshalb macht sich eine kleine Änderung in der Phasenverschiebung deutlicher beim Speichermodul bemerkbar, da die Steigung der zur Berechnung des Speichermoduls auftretenden Kosinusfunktion (siehe Gl. (4.8) bzw. (4.13)) in diesem Bereich maximal ist. Gegenüber dem Verlustmodul G'' resultiert daraus ein weniger glatter Verlauf des Speichermoduls G' . Der Grund für die Schwankung der Phasenverschiebung und des daraus schwankenden Speichermoduls sind die an der unteren Spezifikationsgrenze des Rheometers gemessenen Drehmomente im niederviskosen Bereich.

Nach der Zeit $t=811$ s kommt es zu einem Schnittpunkt zwischen G' und G'' , den sogenannten Crossover Point, der oft mit dem Gelpunkt in Zusammenhang gebracht wird (auf den Begriff der Gelierung wird in der Folge noch genauer eingegangen). Da G' im Schnittpunkt gleich G'' ist, gilt für die Phasenverschiebung $\delta=\arctan(G''/G')=\arctan(1)=45^\circ$. Damit sind die elastischen und viskosen Anteile des Materials im Schnittpunkt gleich gross. Nach dem Crossover Point weist die NPC-Mischung mehr Festkörperverhalten auf, da nun der Speichermodul G' grösser ist als der Verlustmodul G'' .

Der zeit-, temperatur- und schergeschwindigkeitsabhängige Viskositätsverlauf nach Gl. (2.35) kann bis zu diesem Phasenwechsel von flüssig zu fest berechnet werden.

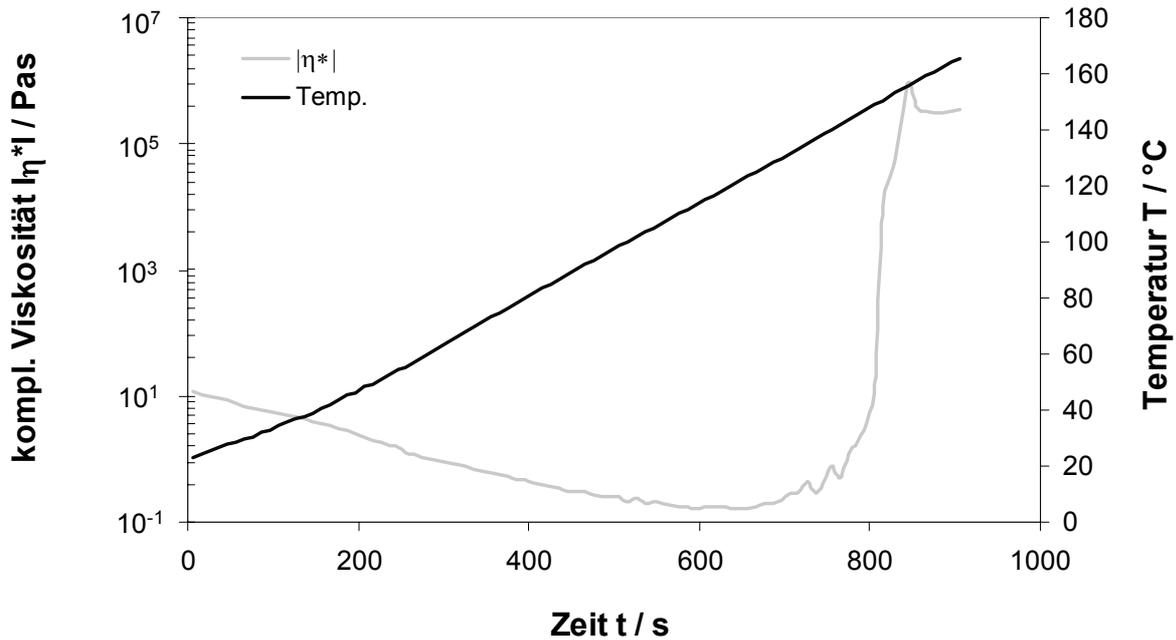


Bild 4.21: Komplexe Viskosität $|\eta^*|$ und Temperatur T über der Zeit t für das NPC-Epoxidharzsystem bei der Kreisfrequenz $\omega=1$ 1/s und der Aufheizrate $\dot{T}=10$ K/min.

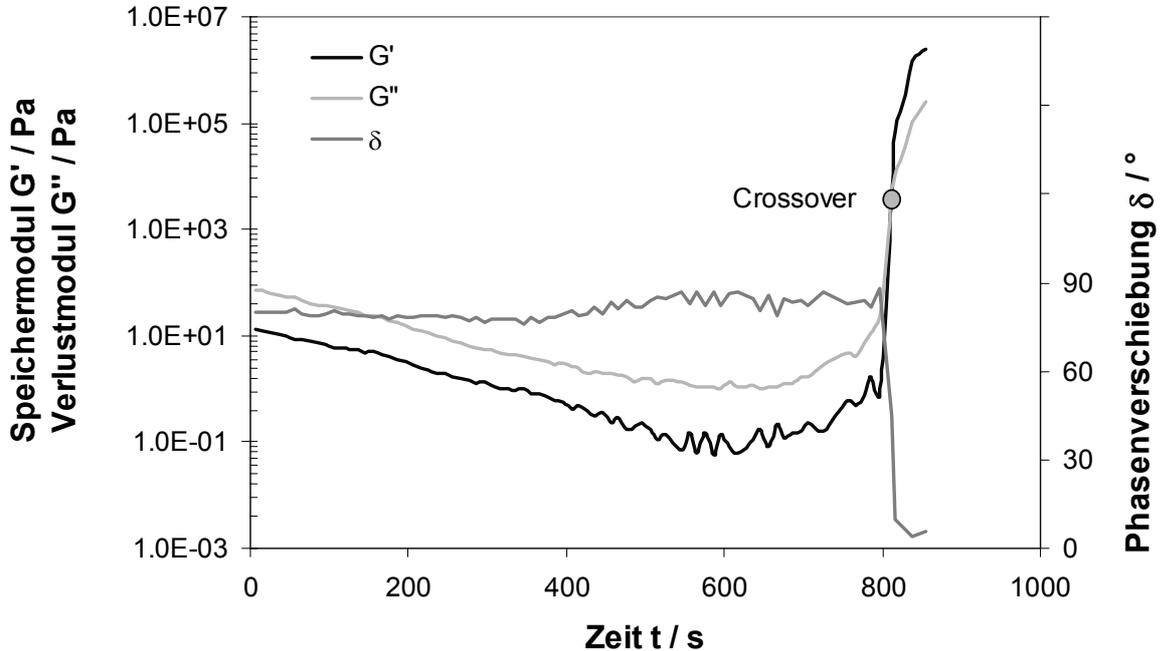


Bild 4.22: Speichermodul G' , Verlustmodul G'' und Phasenverschiebung δ über der Zeit t für das NPC-Epoxidharzsystem bei der Kreisfrequenz $\omega=1$ 1/s und der Aufheizrate $\dot{T}=10$ K/min.

Insgesamt werden vier Temperatur-Rampen-Programme mit Heizraten von $\dot{T}=1; 2; 5; 10$ K/min und vier Zeitstabilitätsmessungen bei isothermen Temperaturen von $T=80; 100; 120; 140$ °C durchgeführt. Bild 4.23 zeigt den zeitabhängigen Verlauf der komplexen Viskosität $|\eta^*|$ des NPC-Systems für alle acht Experimente. Für die Temperaturrampen fällt die Viskosität aufgrund der Temperaturerhöhung zu Beginn ab. Die durch die Temperaturerhöhung bedingte Abnahme der Viskosität wird infolge der zunehmenden Vernetzung des Systems kompensiert und schliesslich nimmt die Viskosität stark zu. Je höher die Heizrate, umso geringere Minimumviskositäten werden erreicht und umso schneller erfolgt die Aushärtung. Für die Zeitstabilitätsmessungen ist die Viskosität zu Beginn der Messung umso geringer, je höher die isotherme Härtungstemperatur ist. Die gemessenen Viskositäten fallen im Start-Bereich bis zum Erhalt isothermer Bedingungen leicht ab, um dann kontinuierlich mit zunehmender Vernetzung anzusteigen. Je höher die isotherme Härtungstemperatur ist, umso schneller erfolgt die Aushärtung.

Die mit dem Schwingrheometer gemessenen Ergebnisse werden als ASCII Dateien exportiert und in das Analyseprogramm NETZSCH ChemRheo der Firma Netzsch Gerätebau GmbH., Selb, eingelesen. Der Bezug zur Aushärtekinetik in Gl. (2.36) wird über den Reaktionsgrad α hergestellt. Dieser wird mit der zuvor bestimmten modifizierten Härtungskinetik mit Diffusionskontrolle nach Gl. (2.10) und den dazugehörigen gefitteten Parametern aus Tabelle 4.2 berechnet. Schliesslich wird entsprechend einer multivariaten Analyse ausgewertet. Dabei wird wie bei der Ermittlung der Härtungskinetik von der Prämisse ausgegangen, dass die Parameter des Viskositätsmodells a priori identisch für alle Messungen sind. Alle Parameter werden in einer gemeinsamen Analyse aller Messungen bestimmt. Da in den Auswertungen die Zeit und nicht die Temperatur als unabhängige Basisvariable dient, sind die Auswertungen korrekt für beliebige Temperaturführungen. Deshalb können in einer Analyse dynamische und isotherme Messungen miteinander verknüpft werden [88]. Es wird somit auch für die Bestimmung des Viskositätsmodells ein grossen Bereich an Temperaturen und Aufheizraten abgedeckt. Die gefitteten Parameterwerte für das verwendete Viskositätsmodell sind in Tabelle 4.10 angeführt.

Tab.4.10: Parameter des Viskositätsmodells nach Gl. (2.35) für das NPC-Epoxidharz-System.

Parameter		Viskositätsmodell nach Gl. (2.35)		
		Bereich der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ / 1/s		
		$0 < \dot{\gamma} \leq 0.25$	$0.25 < \dot{\gamma} < 1.0$	$1.0 \leq \dot{\gamma} < 400$
n	-	0.0	0.6289	0.8952
τ^*	[Pa]	2.5341	4.267E-01	6.094E-06
B	[Pas]	4.087E-08		
T_b	[K]	6378		
C1	-	4.6525		
C2	-	2.1473		
α_{gel}	-	0.69		

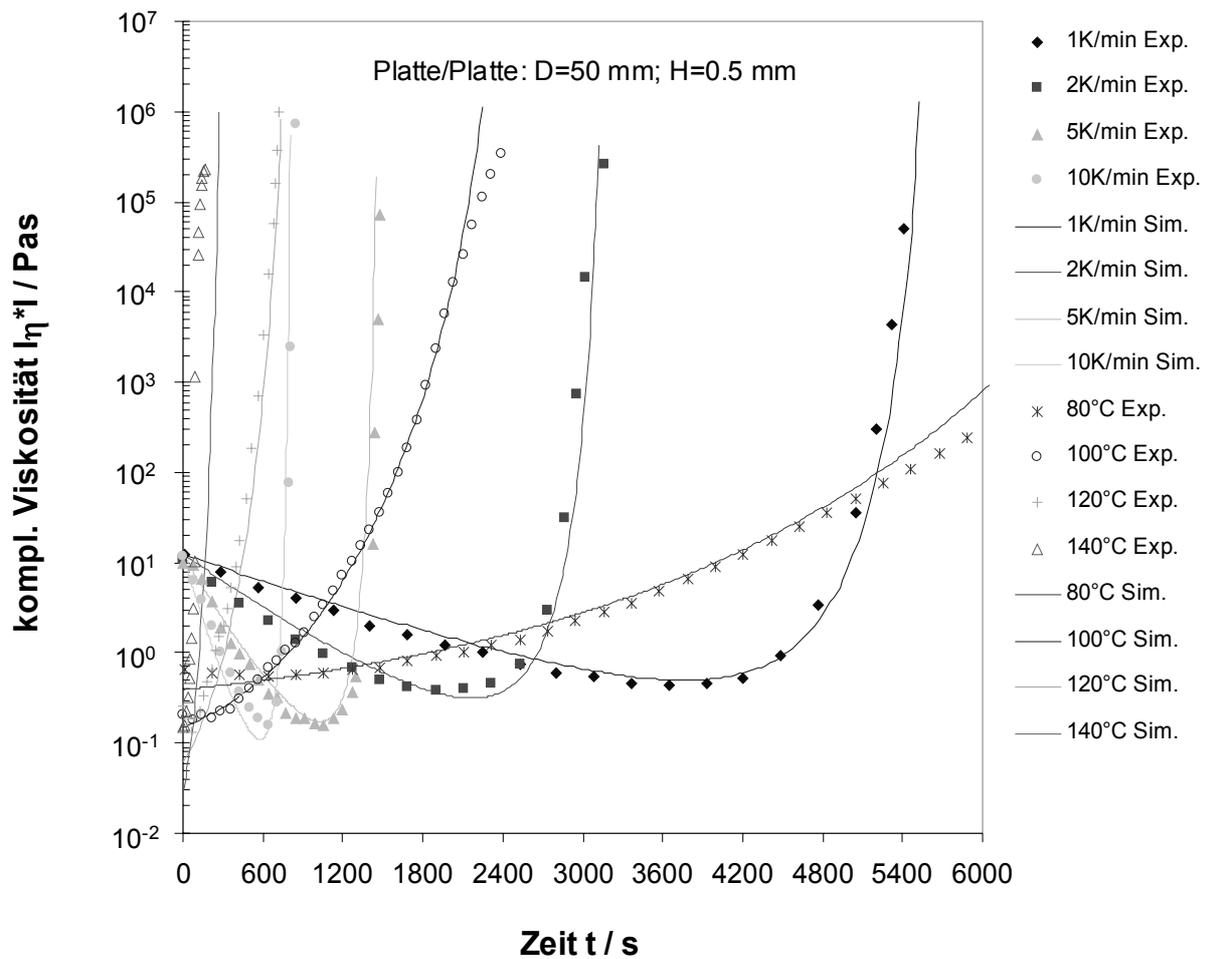


Bild 4.23: Komplexe Viskositäten $|\eta^*|$ über der Zeit t für verschiedene Temperaturrampen und isotherme Temperaturen für das NPC-Epoxidharz-System bei der Kreisfrequenz $\omega=1$ 1/s. Anpassung des Viskositätsmodells nach Gl. (2.35) an alle acht Viskositätsmessungen.

Bild 4.23 zeigt auch den Vergleich der mit Gl. (2.35) und den Viskositätsparametern aus Tabelle 4.7 berechneten mit den gemessenen komplexen Viskositäten $|\eta^*|$. Der Vernetzungsgrad α wird mit der Härtungskinetik nach Gl. (2.10) und den Kinetikparametern aus Tabelle 4.2 berechnet. Auffällig ist die geringe Übereinstimmung bei der hohen Temperatur $T=140$ °C. Aufgrund der Reaktivität des Systems schreitet die Vernetzungsreaktion in der zur Probenapplikation benötigten Zeit rasch fort und der gemessene Anstieg der Viskosität erfolgt im Vergleich zum Fit früher. Bei der Temperaturrampe mit $\dot{T}=10$ K/min wird das Minimum der Viskosität ebenfalls etwas früher erreicht und der berechnete Viskositätswert liegt unter dem gemessenen Wert. Die von der Berechnung abweichenden Messpunkte bei $T=100$ °C liegen nach dem Crossover Point zur Zeit $t=1925$ s. Insgesamt stimmen gemessene und berechnete Viskositätsverläufe hinreichend gut überein.

Gelierung

Während der Reaktion findet ein Übergang des Duromeren von einer viskosen Flüssigkeit zu einem dreidimensionalen vernetzten Festkörper statt. Dieser Übergang gehört zur Klasse der Sol-Gel-Übergänge. Der Zeitpunkt der Gelierung legt fest, ab wann das Material Festkörpereigenschaften besitzt.

In der Literatur existieren verschiedene Definition des Begriffes „Gel“ [89, 90], wobei eine weitgehend anerkannte Definition von Hermans [91] stammt: Ein Gel ist ein kohärentes System aus mindestens zwei Komponenten, das die charakteristischen Eigenschaften eines Festkörpers zeigt, wobei sich sowohl die dispergierte Komponente als auch das Dispersionsmedium kontinuierlich über das gesamte System erstrecken. Der Übergang von der polymeren Lösung zum Gel wird als Sol-Gel Übergang bezeichnet, die Phasenumwandlung selbst als Gelierung. Die verschiedenen Prozesse, die zur Gelierung führen können, lassen sich in reversible und irreversible unterteilen. Dabei sind irreversible Prozesse in der Regel chemischer und reversible physikalischer Natur.

Im Falle der Epoxidharzhärtung führt eine chemische Reaktion zu einem dreidimensionalen Netzwerk. Dabei muss eine der Netzwerkkomponenten zumindest trifunktional sein. Gelierung tritt dann auf, wenn ein makroskopisches, durchgehendes Netzwerk vorliegt, das einen endlichen Schubmodul besitzt. Zur Beschreibung des Übergangs Sol-Gel bietet sich für chemisch vernetzte Systeme der Umsatz α an. Ausgehend von einer Monomermischung der Komponenten bilden sich unterhalb des Gelpunktes Netzwerkcluster mit endlicher Ausdehnung. Am Gelpunkt liegt dann ein den gesamten Reaktionsraum ausfüllendes dreidimensionales Netzwerk bzw. Makromolekül vor und ein Gemisch aus löslichen Netzwerkfragmenten und Monomeren. Am Gelpunkt besteht die Matrix somit mindestens aus einem Riesenmolekül, das System verliert seine völlige Löslichkeit und die Molmasse und damit die Viskosität gehen gegen unendlich. Die Formgebung des Harzes bei der Verarbeitung muss damit vor Erreichen des Gelpunktes abgeschlossen sein. Der Gelpunkt beeinflusst die Reaktionsgeschwindigkeit nicht [92].

Einen Ansatz zur Beschreibung des Phänomens der Gelierung für polymere Netzwerke stellen Verzweigungstheorien dar. Flory und Stockmayer [89, 90] benutzen einen kombinatorischen Ansatz zur Bestimmung des kritischen Umsatzes α_c , bei dem Gelierung auftritt und das Molekulargewicht divergiert ($M_w \rightarrow \infty$). Grundlage ihres Modells, das als klassische Theorie bekannt ist, stellt das baumartige Wachstum f-funktionaler Monomere auf einem sogenannten Bethe-Gitter dar. Daraus ergibt sich zum Beispiel für die Reaktion eines Harzes mit der chemischen Funktionalität $f = 4$ und eines Härter mit der chemischen Funktionalität $f = 2$ im stöchiometrischen Verhältnis ein kritischer Umsatz von $\alpha_c = 0.58$.

Da sich der Gelpunkt durch ein Divergieren der Viskosität auszeichnet, liegt es nahe Methoden zur Viskositätsmessung für die Gelpunktbestimmung von härtenden Polymernetzwerken zu verwenden [93, 94]. Zur Bestimmung der Gelzeit wird die gemessene Viskosität gegen unendlich extrapoliert. Es muss dabei beachtet werden, dass auch andere Phänomene, wie beispielsweise Verglasung oder Phasenseparation, zu einem Divergieren der Viskosität führen können.

Verschiedene Autoren [95, 92, 96, 97] bezeichnen den Schnittpunkt zwischen Speichermodul G' und Verlustmodul G'' des komplexen Schubmoduls aus einem dynamischen Scherexperiment, den sogenannten Crossover Point, als Gelpunkt. Vor der Gelierung verhält sich das System wie eine viskose Flüssigkeit, d.h. in das System eingebrachte Energie wird vorwiegend dissipiert ($G'' > G'$). Nach der Gelierung beobachtet man das Verhalten eines elastischen Festkörpers, d.h. die eingebrachte Energie wird vorwiegend im System gespeichert ($G' > G''$). Deshalb liegt es nahe den Punkt, an dem Verlust- und Speicheranteil gleich gross sind ($G' = G''$) zur Bestimmung des Gelpunktes zu verwenden. Winter [98] zeigt, dass diese Definition des Gelpunktes chemisch vernetzender Systeme nur für Stufenreaktionen im stöchiometrischen Verhältnis gilt. Er schlägt eine allgemeinere Methode vor, die darauf basiert, dass der $\tan \delta$ am Gelpunkt frequenzunabhängig wird [99-101].

Zur Bestimmung des im Viskositätsmodell nach Gl. (2.35) als Umsatz am Gelpunkt α_{gel} bezeichneten Parameters wird zunächst das Kriterium des Kreuzungspunktes von Speichermodul G' und Verlustmodul G'' angewendet. Für die verschiedenen Temperatur-Rampen-Programme mit Heizraten von $\dot{T}=1; 2; 5; 10$ K/min wird der Umsatzgrad α_{gel} zum jeweiligen Zeitpunkt des Schnittpunktes t_{gel} mit der Härtungskinetik nach Gl. (2.10) und den Parametern aus Tabelle 4.2 berechnet und in Tabelle 4.11 zusammengefasst.

Tab.4.11: Umsatz am Gelpunkt α_{gel} nach dem Kriterium des Kreuzungspunktes von G' und G'' und nach dem Kriterium der divergierenden Viskosität.

Temperatur-Rampe	Kriterium			
	Crossover Point		divergierende Viskosität	
	t_{gel}	α_{gel}	t_{gel}	α_{gel}
10 K/min	13.5 min	0.68	13.5 min	0.68
5 K/min	23.8 min	0.62	24 min	0.64
2 K/min	49.3 min	0.50	52.3 min	0.67
1 K/min	86.6 min	0.49	93.5 min	0.69

Wie bereits erwähnt und diskutiert wurde, zeigen Bild 4.21 und Bild 4.22 den Verlauf der komplexe Viskosität $|\eta^*|$, des Speichermoduls G' , des Verlustmoduls G'' und der Phasenverschiebung δ in Abhängigkeit von der Zeit t bei einer Heizrate von $\dot{T}=10$ K/min für das NPC-Epoxidharz-System. Hingewiesen werden soll, dass der Schnittpunktes von G' und G'' hierbei zeitgleich mit dem divergierenden Anstieg der Viskosität auftritt. Bei den Heizraten $\dot{T}=1; 2; 5$ K/min zeigt sich jedoch, dass die Viskositäten etwas später divergieren. Die Tabelle 4.11 beinhaltet auch die durch Extrapolation der Viskosität gegen unendlich bestimmten Gelzeiten und die daraus errechneten Umsatzgrade α_{gel} .

Beim Fitten des Viskositätsmodells nach Gl. (2.35) wird schliesslich dem Parameter α_{gel} ermöglicht, Werte zwischen $0.45 < \alpha_{\text{gel}} < 0.75$ anzunehmen. Der auf diese Weise erzielte Wert für $\alpha_{\text{gel}}=0.69$ entspricht den Ergebnissen nach dem Kriterium der divergierenden Viskosität.

5 Giessteile-Fertigung zur Verifizierung der Simulation

5.1 Aufbau des Versuchsstandes

Der Versuchsstand in Bild 5.1 besteht aus zwei Vormischern mit Dünnschicht-Entgasungseinheiten, einem Mischer mit Anker-Rührorgan, einer pneumatischen Förderleitung, zwei Schliessmaschinen mit Steuerschrank, beheizbaren Aufspannplatten und beweglichem Giesskopf, den beiden Formen und den Datenerfassungssystemen zur Temperaturmessung und zur dielektrischen Analyse.

Zunächst werden die Giessformhälften in die Giessmaschinen eingebaut und mittels Spanneisen auf den Aufspannplatten fixiert. Als Giessformen stehen die beiden Werkzeuge nach Bild 3.5 und Bild 3.8 zur Verfügung. Die gewünschten Form-Temperaturen werden über den Steuerschrank für beide Formhälften festgelegt. Das Temperieren der Formen erfolgt über die geregelt beheizbaren Aufspannplatten. Dazu werden die Werkzeuge nach der Montage auf der Schliessmaschinen geschlossen und für acht bis zwölf Stunden beheizt.

Zur Herstellung der Vormischungen stehen zwei Vakuum-Mischer mit Dünnschicht-Entgasung der Firma Vogel GmbH, Maisprach, zur Verfügung. In den beiden Mixern werden die nicht-reaktiven Harz-Füllstoff- und Härter-Füllstoff-Vormischungen bei Temperaturen von 50 °C gemischt. Der Füllstoff wird zuvor in einem Umluftofen bei 110 °C vorgetrocknet. Während des 90 minütigen Mischvorganges wird zusätzlich ein Vakuum von 3 mbar appliziert, um die Mischungen möglichst vollständig von Lufteinschlüssen zu befreien. Das Fassungsvermögen eines Mischtopfes bzw. Vorratsbehälters erlaubt es Mengen von ca. 20 kg aufzubereiten. Der Mischtopf ist über eine geregelte Heizplatte von unten beheizt. Als Messwertgeber dient ein PT100 Widerstandsthermometer, welches die Temperatur der Mischung erfasst.

Danach werden die Vormischungen im entsprechendem Verhältnis in einen Vakuum-Mischer mit Anker-Rührorgan der Firma Suter, Basel, überführt und bei einer Temperatur von 50 °C zur Non-Post-Cure-Reaktionsharzmasse vermischt. Während des 20 minütigen Mischvorganges wird ebenfalls ein Vakuum von 3 mbar appliziert. Das Fassungsvermögen des Mischtopfes erlaubt es reaktive Harzmasse von 8÷10 kg aufzubereiten. Der Mischtopf ist ebenfalls über eine Heizplatte von unten beheizt und die Mischungstemperatur wird über ein PT100 Widerstandsthermometer als Messwertgeber erfasst.

Nach erfolgter Homogenisierung und Entgasung wird der Mischtopf mit Hilfe von Pressluft unter einen definierten Fülldruck $p=0.5\div 1.0$ bar gesetzt und damit die Reaktionsharzmasse über einen etwa 1 m langen Druckschlauch als Zuleitung und über den Giesskopf in die heisse Form gedrückt. Die Füllzeit wird visuell durch Beobachtung der an höchster Stelle liegenden Belüftungsspalte bestimmt, indem mit dem Austritt der Reaktionsharzmasse an diesen Stellen die Form als vollständig gefüllt gilt. Danach erfolgt eine Erhöhung des Druckes auf den für den Nachdruck üblichen Wert von 3 bar für insgesamt 30 Minuten. Schliesslich werden die Bauteile entformt. Unterschiedliche Füllzeiten sind bei diesem Versuchsaufbau über eine Variation des applizierten Fülldruckes zu erzielen.

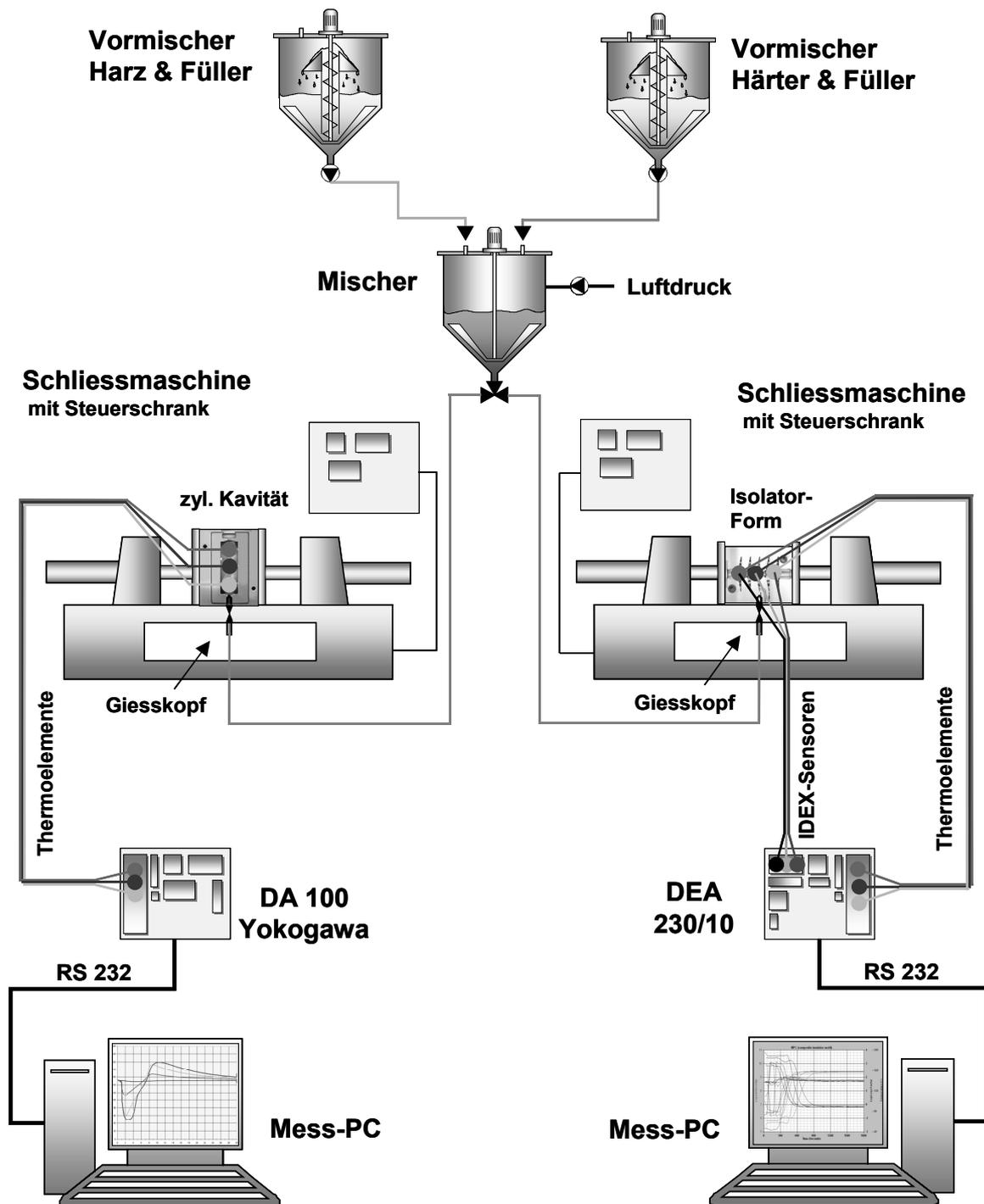


Bild 5.1: Versuchsstand zur Giessteile-Fertigung und Verifizierung der Simulation.

Zur Überprüfung der Simulationsergebnisse werden mehrere Druckgelierversuche durchgeführt. Schwerpunkte der experimentellen Untersuchungen sind zum einen die Verifizierung der in der Simulation berechneten Temperaturverläufe mittels Messungen mit Thermoelementen und Widerstandsthermometern und zum anderen der Vergleich der

berechneten Reaktionsumsatzverläufe mit in dielektrischen Analysen gewonnenen Verläufen der sogenannten Ionenviskosität.

5.1.1 Temperaturmessung mit Thermoelementen

Die Bestimmung der Temperaturverteilung der Reaktionsharzmasse innerhalb der Form erfolgt, indem mit Hilfe von Thermoelementen die Temperaturen in Abhängigkeit von Ort und Zeit gemessen werden. Thermoelemente zeichnen sich durch punktgenaue Messung, geringe Wärmekapazität und somit rasche Anpassung an die Umgebungstemperatur und geringe Beeinflussung des Messmediums aus. Sie sind kostengünstig und der elektronische Aufwand zur Auswertung der gemessenen Signale ist gering. Es werden mit Glasseide isolierte Fe-CuNi Thermoelemente der Firma Degussa AG, Baar, vom Typ L (Durchmesser 2 x 0.2 mm, Temperaturbeständigkeit bis 400 °C) als Messwertaufnehmer eingesetzt. Ferner kommen glasumhüllte Widerstandsthermometer PT100 der Firma Jumo GmbH, Fulda, zum Einsatz, um die Temperaturentwicklung im Werkzeug selbst nahe der Oberfläche der Kavität zu messen.

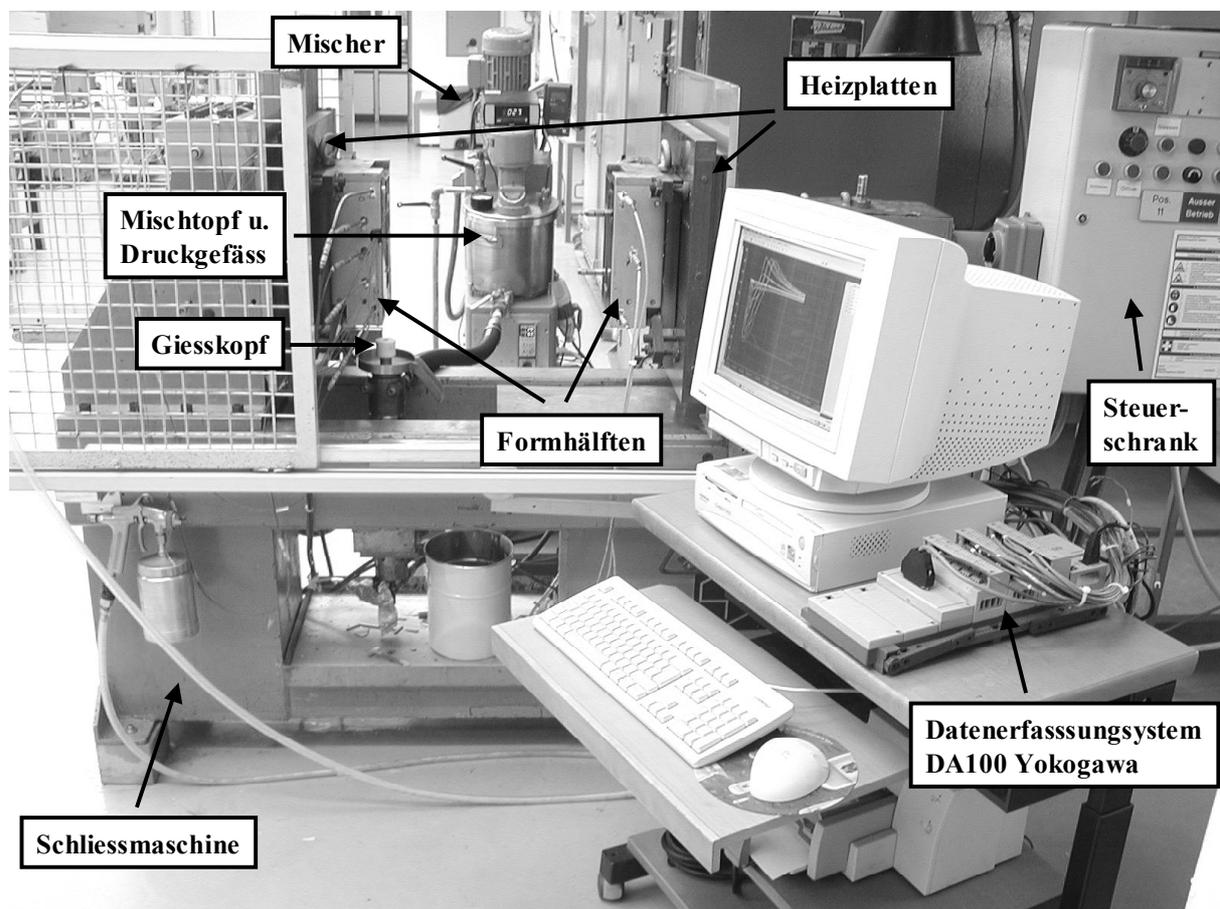


Bild 5.2: Versuchsstand zur Messung der Temperaturverteilung in der Form mit zylindrischer Kavität.

Die Signale der Thermoelemente bzw. der Widerstandsthermometer werden an das Datenerfassungssystem DA100 der Firma Yokogawa-nbn GmbH, Herrsching, weitergeleitet. Das DA100 ist eine Datenerfassungseinheit, welche die PC-gestützte Erfassung der Daten eines kleinen 10-kanaligen Messaufbaues bis hin zu einem dezentralen Multipunkt-System mit bis zu 300 Kanälen ermöglicht. Die Messwerte lassen sich auf dem PC in Echtzeit analysieren, da das DA100 über eine Kommunikationsschnittstelle ansprechbar ist. Die an das DA100 anschliessbaren Eingangsmodule sind für jeweils 10 Kanäle ausgelegt und können entsprechend den Messbedingungen aus einer Reihe unterschiedlicher Varianten gewählt und zusammengestellt werden. Im vorliegenden Fall wurde ein 30-kanaliger Messaufbau zur Temperaturmessung konfiguriert indem drei 10-Kanal-Universal-Eingangsbaugruppen vom Typ DU100-12 angeschlossen wurden.

Bild 5.2 zeigt ein Foto des oben beschriebenen Versuchsstandes mit der Schliessmaschine, dem Vakuum-Mischer mit Ankerrührwerk, der montierter Form mit zylindrischer Kavität, dem Datenerfassungssystem DA100 Yokogawa und dem Mess-PC. Die in dem Werkzeug bzw. der Kavität gesetzten Temperatursensoren und deren exakte Position werden in Bild 3.5 des vorherigen Kapitels dargestellt.

Die Temperaturmessungen können erfolgen, nachdem pro Kanal bei Verwendung von Thermoelementen der Typ des jeweiligen Thermoelements eingestellt und zur Kompensation der Temperatur auf Messgeräteseite auf 0 °C die interne Vergleichstellenkompensation gewählt wurde. Bei Verwendung von Widerstandsthermometern ist der entsprechende Typ des Widerstandsthermometers pro Kanal zu setzen. Die Einstellungen, die Messdatenerfassung und Auswertung erfolgt mit der Software MCPS 5.0 (Multi Channel Process System) der Firma CAD Computer GmbH, Mönchengladbach. Als Kommunikationsschnittstelle zwischen Mess-PC und DA100 dient ein serielles RS-232-C Interface.

5.1.2 Dielektrische Analyse mit dem Dielektrometer DEA 230/10 Epsilon

Die Untersuchung des Vernetzungsverhaltens der Reaktionsharzmasse erfolgt, indem mit Hilfe von dielektrischen Einweg-Sensoren die Änderungen der dielektrischen Eigenschaften in Abhängigkeit von Ort und Zeit gemessen werden. Es wurden IDEX (Interdigitated Electrode) Sensoren der Firma NETZSCH-Gerätebau GmbH, Selb, vom Typ IDEX Sensor Head, Modell 066S, für mittlere Leitfähigkeit verwendet. Diese robusten Standardsensoren bestehen aus Nickel-beschichteten Kammelektroden, die auf einem Polyimid-Substrat appliziert sind. Der Abstand der Elektroden beträgt 115 µm und das elektrische Feld dringt demnach auch ca. 115 µm tief in Probenbereiche des Epoxidharzsystems ein, die mit dem Sensor in direktem Kontakt stehen. Die Einweg-Sensoren zeichnen sich durch eine Temperaturbeständigkeit bis zu 200 °C und eine Druckbeständigkeit bis zu 69 bar aus. Es sind auch IDEX-Sensor Typen erhältlich, die bis zu Temperaturen von 375 °C eingesetzt werden können.

Als dielektrisches Mess-System wird ein 10-kanaliges Dielektrometer vom Typ DEA 230/10 Epsilon der Firma NETZSCH-Gerätebau GmbH, Selb, verwendet. An dieses Gerät können bis zu zehn dielektrische Sensoren für ein Experiment angeschlossen werden. Aufgrund der Möglichkeit des integrierten Multisensor-Einsatzes ist es ideal für die Prozessentwicklung und Prozesskontrolle der meisten duroplastischen Harzsysteme. Multifrequenzmessungen zwischen 0.1 Hz bis 100 kHz können durchgeführt werden. Die minimale Datenerfassungszeit liegt bei 4 s pro Datenpunkt.

Das System ist weiters für den Anschluss von 10 Proben-thermoelementen vom Typ J mit interner Vergleichstellenkompensation (Eispunkt-Referenz) für diesen Thermoelement-Typ ausgelegt. Daher können mit diesem Dielektrometer zusammen mit den dielektrischen Daten auch die jeweiligen Temperaturen erfasst werden. Es werden mit Glasseide isolierte Fe-CuNi Thermoelemente der Firma Degussa AG, Baar, vom Typ J (Durchmesser 2 x 0.2 mm, Temperaturbeständigkeit bis 400 °C) als Temperatursensoren eingesetzt.

Die dielektrischen Messungen erfolgen im Modus ‚Mid Conductivity‘, welcher Messungen der dielektrischen Eigenschaften Dielektrizitätszahl ϵ' (Permittivität) und Verlustziffer ϵ'' an Materialien mit Ionenleitfähigkeiten im Bereich von 10^{-13} bis 10^{-3} Siemens/cm erlaubt und für das Analysieren der Härtung der meisten Epoxidharzsysteme verwendet werden kann. Die Messungen werden bei einer Messfrequenz von 1 kHz durchgeführt. Die Einstellungen, die Messdatenerfassung und Auswertung erfolgt mit dem Programm Eumetric[®] Software der Firma NETZSCH-Gerätebau GmbH, Selb. Als Kommunikationsschnittstelle zwischen Mess-PC und DEA230/10 Epsilon dient auch hier ein serielles RS-232-C Interface.

Die dielektrische Analyse wird in einem Werkzeug zur Herstellung von Verbundisolatoren durchgeführt. Die Positionen der IDEX-Sensoren und Thermoelemente und die geöffnete und mit den Sensoren bestückte Form werden in Bild 3.8 des vorherigen Kapitels dargestellt.

5.2 Messprinzip der dielektrischen Analyse DEA

Die Dielektrische Analyse (DEA) ist eine Methode zur Untersuchung des Verarbeitungs- und Vernetzungsverhaltens sowie der physikalischen und chemischen Struktur von Duroplasten und anderen Polymeren durch Messung der Änderungen der dielektrischen Eigenschaften eines Materials.

Die Bestimmung der Änderungen der dielektrischen Eigenschaften der Probe unter Verarbeitungsbedingungen in Abhängigkeit von der Zeit t und/oder der Temperatur T liefert Informationen zu Fließverhalten, Aushärtungsrate, Aushärtungszustand, Aushärtungszeit, Aushärtungsgrad, Glasübergang und andere Polymerübergänge, Diffusionseigenschaften und Alterungs- und Zersetzungseffekte des Polymers. Demnach ist das Einsatzgebiet der DEA in Forschung, Prozessentwicklung, Prozessüberwachung und Qualitätskontrolle bzw. Qualitätssicherung zu finden.

Wie detailliert in ASTM E 2038 und E 2039 beschrieben, erfolgt mittels Dielektrischer Analyse DEA eine frequenz- und temperaturabhängige Charakterisierung des Polarisations- und Leitfähigkeitsverhaltens von Werkstoffen im elektrischen Wechselfeld über mehrere Frequenzdekaden (z.B. 10^{-3} ... 10^5 Hz). Der Aufbau eines dielektrischen Analysators entspricht dem eines Plattenkondensators. Das Messprinzip zur Bestimmung der Ionenleitfähigkeit beruht auf der Messung des komplexen Widerstandes eines Kondensators, der Impedanz $R(\omega)$, im elektrischen Wechselfeld. In einer typischen Messung wird eine Probe in direkten Kontakt mit zwei als dielektrische Sensoren bezeichneten Elektroden gebracht, wobei an einer Elektrode eine sinusförmige Niederspannung als Anregung angelegt wird. Daraus resultiert ein Stromfluss an der zweiten Elektrode, der als Signal der Messung aufgezeichnet wird. Durch den Einfluss der Probe als Dielektrikum bzw. deren Polarisation ist das Messsignal zum Eingangssignal phasenverschoben und weist eine andere Amplitude auf (siehe Bild 5.3).

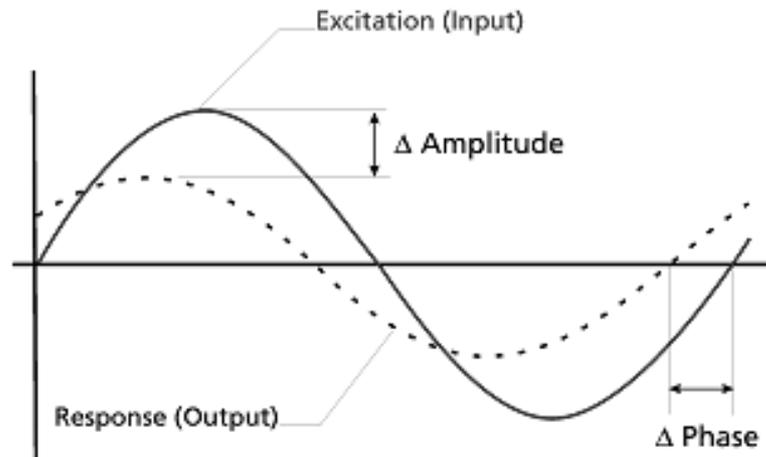


Bild 5.3: Messprinzip der Dielektrischen Analyse DEA [102].

Dies hängt einerseits von der Mobilität der Ionen, in Polymeren niedermolekulare Bestandteile, die als Ladungsträger fungieren und im Herstellungsprozess entstehen, wie Monomerreste, niedermolekulare Reaktionsprodukte, Lösungsmittel, Verunreinigungen, etc. und andererseits von der Ausrichtung der Dipole im Wechselstromfeld ab. Die Dipole im Material versuchen sich nach dem elektrischen Feld auszurichten und vorhandene Ionen wandern zu der Elektrode mit der entgegengesetzten Ladung (siehe Bild 5.4).

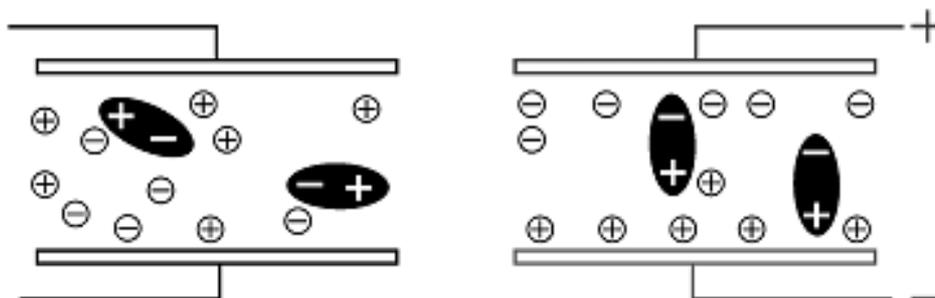


Bild 5.4: Verhalten von Dipolen und Ionen im elektrischen Feld [102].

Da die Werkstoffstruktur der Dipol- und Ionenbeweglichkeit (Ionenleitfähigkeit) einen frequenzabhängigen Widerstand entgegengesetzt, wird ein Teil der Energie des elektrischen Feldes irreversibel als dielektrischer Verlust in Wärme umgesetzt. Während der Aushärtung eines reaktiven Harzsystems nehmen sowohl die Ionenmobilität (Ionenleitfähigkeit) als auch die Ausrichtung der Dipole im Wechselstromfeld ab. Die Änderungen der dielektrischen Eigenschaften Dielektrizitätszahl ϵ' (Permittivität) und Verlustziffer ϵ'' können aus dem Messsignal bzw. aus der gemessenen Amplitude und der Phasenänderung berechnet werden.

In der Praxis hat sich die Darstellung der sogenannten Ionenviskosität η_{Ion} bewährt. Die Ionenviskosität kann im Gegensatz zur dynamischen Viskosität, die ab der Gelbildung mechanisch nicht mehr gemessen werden kann, während der gesamte Aushärtung des Materials bis in den Glaszustand zur Messung herangezogen werden. Diese wird von der Ionenleitfähigkeitskomponente der Verlustziffer ε'' abgeleitet und definiert sich als der reziproke Wert der Ionenleitfähigkeit σ .

$$\eta_{\text{Ion}} = 1/\sigma \quad (5.1)$$

$$\sigma = \varepsilon'' \cdot \omega \cdot \varepsilon_0 \quad (5.2)$$

Die Ionenleitfähigkeit σ ergibt sich aus der dielektrischen Verlustziffer ε'' , der Permittivität im Vakuum ε_0 und der Kreisfrequenz ω .

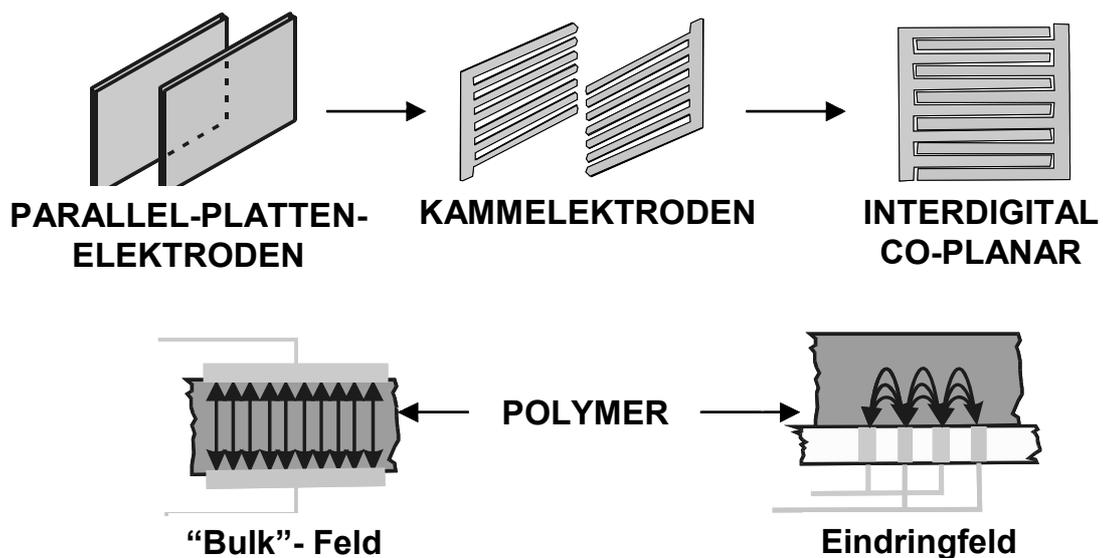


Bild 5.5: Typen von DEA-Sensoren [102].

Für die unterschiedlichen Anwendungsbereiche in der Polymertechnik steht eine Auswahl dielektrischer Sensoren verschiedener Konfigurationen zur Verfügung, die in Einweg- oder wiederverwendbare Systeme eingeteilt werden können. Einweg-Sensoren werden an die gewünschten Stellen beispielsweise in einem Werkzeug gesetzt oder einfach mit dem Probenmaterial beschichtet. Wiederverwendbare Sensoren (Tool Mount-Sensoren TMSTM) sind fest im Werkzeug eingebaut und besitzen praktisch unbegrenzte Lebensdauer. Es sind verschiedene Sensoren für hohe Temperaturen (bis 400 °C) oder hohe Drücke (bis zu 350 bar) verfügbar. Die Sensoren (siehe Bild 5.5) bestehen meist aus zwei ineinandergreifende Kamm-Elektroden auf einem inerten Substrat. Durch das in die Probe eindringende elektrische Feld sind sie zur lokalen Messung der dielektrischen Eigenschaften von Probenbereichen und Probenschichten geeignet, die in direktem Kontakt zu dem Sensor stehen (Eindringfeld).

Ebenfalls sind Sensoren mit paralleler Plattenanordnung erhältlich, mit denen man die Eigenschaften voluminöser Proben messen kann (Bulk-Messung).

Erhältlich sind Gerätesysteme mit einer Auswahl an Messfrequenzen von 0,001 Hz bis 100 kHz zur exakten Bestimmung der Änderungen der dielektrischen Eigenschaften, die während der Aushärtung von Duroplasten auftreten können. Für die schnelle Aushärtung von hochreaktiven Harzsystemen wurden spezielle Geräte mit schneller Datenerfassungszeit (bis zu 55 ms) entwickelt. Außerdem sind Apparaturen erhältlich, an die bis zu 10 dielektrische Sensoren für ein Experiment angeschlossen werden können. Mit einem solchen Gerät mit 10 dielektrische Sensoren, einer DEA 230/10 der Firma NETZSCH-Gerätebau GmbH, Selbst wurden die in der Folge beschriebenen Messungen durchgeführt. Alle Geräte sind zusätzlich für den Anschluss eines oder mehrerer Proben-thermoelemente ausgelegt, um Temperaturdaten zusammen mit den dielektrischen Werten zu erfassen. Einige Messsysteme bieten weitere analoge Eingänge für andere Sensoren wie beispielsweise Drucksensoren.

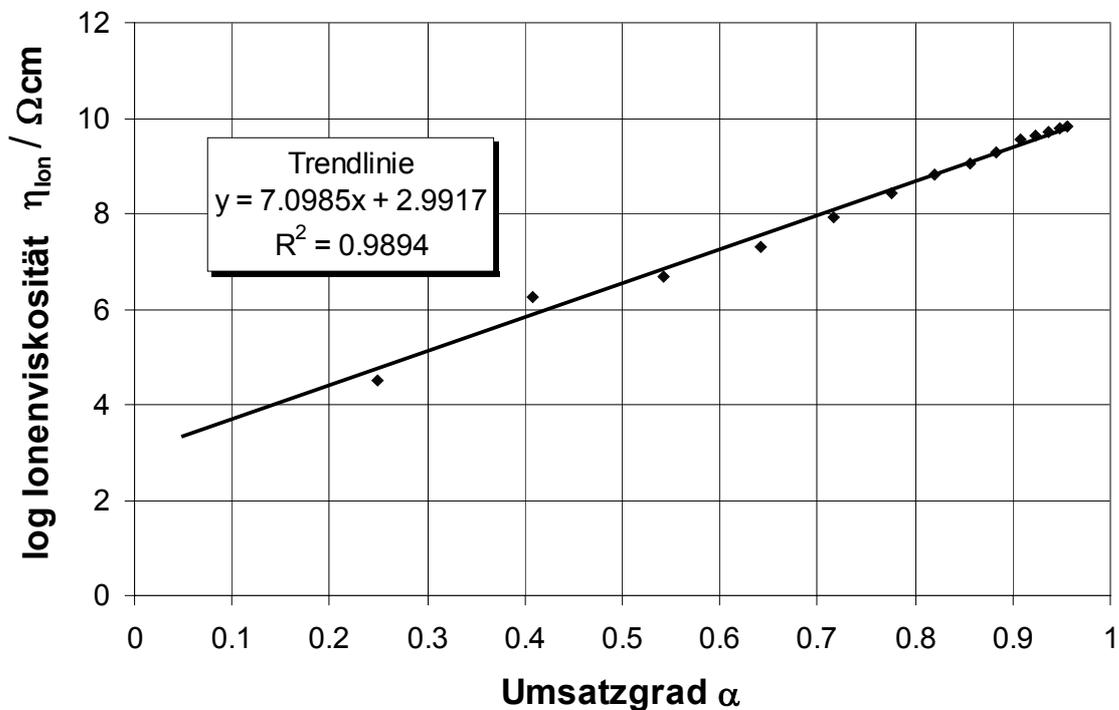


Bild 5.6: Lineare Korrelation zwischen dem Logarithmus der Ionenviskosität η_{Ion} und dem Umsatzgrad α für das NPC-Epoxidharz-System.

Bei isothermer Aushärtung weist der Anstieg des Logarithmus der Ionenviskosität η_{Ion} tendenziell den gleichen Kurvenverlauf auf wie der Anstieg des Reaktionsumsatzgrades α . Wie in Bild 5.6 gezeigt wird, besteht eine lineare Korrelation zwischen diesen beiden Eigenschaften. Zur Bestimmung der Trendlinie wurde ein IDEX-Sensor mit Probenmaterial beschichtet und die Änderung der Ionenviskosität bei einer konstanten Temperatur von 140 °C

gemessen. Der Verlauf des Umsatzgrades ist mit dem isothermen DSC Versuch bei gleicher Temperatur, aus der Reihe der DSC Versuche zur Bestimmung der Härtungskinetik, bekannt. Die gewählte isotherme Härtungstemperatur von 140 °C entspricht der Formtemperatur des nachfolgenden Giessversuches im Werkzeug zur Herstellung von Verbundisolatoren.

5.3 Versuchsplanung zur Giessteile-Fertigung

Zur Validierung der Ergebnisse der Simulation werden verschiedene Giessversuche durchgeführt. Dabei erfolgen, wie zuvor beschrieben, online Temperaturmessungen und dielektrische Analysen an verschiedenen Punkten innerhalb des jeweiligen Werkzeuges bzw. der Reaktionsharzmasse. Zwei Giessversuche mit der zylindrischen Kavität mit unterschiedlichen Füllzeiten und ein Verguss des Werkzeuges zur Herstellung von Verbundisolatoren liefern die gewünschten experimentellen Daten, die zum Vergleich mit der Berechnung herangezogen werden.

Aus Tabelle 5.1 werden die unterschiedlichen Prozessparameter ersichtlich, die bei den Giessversuchen zur Bestimmung der Temperaturverteilung in der zylindrischen Kavität verwendet werden. Tabelle 5.2 stellt die bei den Temperaturmessungen und dielektrischen Analysen in der Verbundisolator-Form angewandten Versuchsparameter zusammen.

Tab.5.1: Experimente an der Form mit der zylindrischer Kavität zur Verifizierung der berechneten Temperaturen.

Nr.	Messung	Sensoren	Form-Temp.	Mix-Temp.	Füllzeit	Ergebnisse
42	Temperatur	TE *	147–152 °C	50 °C	140 s	Temperatur über Zeit
43	Temperatur	TE *	147–152 °C	50 °C	225 s	

* Eisen/Konstantan Thermoelemente

Tab.5.2: Experimente an der Verbundisolator-Form zur Verifizierung der berechneten Temperaturen und Reaktionsumsätze.

Nr.	Messung	Sensoren	Form-Temp.	Mix-Temp.	Füllzeit	Ergebnisse
44	Dielektr. Analyse	IDEX-Sensoren	140-142 °C	50 °C	271 s	Ionenviskosität über Zeit
45	Temperatur	TE *	140-142 °C	50 °C	271 s	Temperatur über Zeit

* Eisen/Konstantan Thermoelemente

6 Simulationen

6.1 Vorhersage von Reaktions- und Viskositätsverläufen

Mit den in den Kapitel 4.1 und 4.2 ermittelten Parametern der Kinetik mit Diffusionskontrolle nach Gl. (2.10) und des Viskositätsmodells nach Gl. (2.35) lassen sich nun erste Vorhersagen von Reaktions- und Viskositätsverläufen berechnen. Hierbei werden vorerst noch keine geometrischen Einflüsse eines Bauteils mitberücksichtigt, sondern lediglich die entsprechenden Gleichungen gelöst. So können für das Aushärten unter isothermer Bedingung, bei dynamischer Temperaturführung mit konstanter Aufheizrate und nach einem beliebig definierbaren Temperaturprogramm, Vorausberechnungen durchgeführt werden.

Bild 6.1 zeigt den berechneten Reaktionsumsatz α über der Zeit t für isotherme Härtung bei unterschiedlichen Temperaturen in einem Zeit-Temperatur-Bereich, welcher zur Mischungsaufbereitung in einem Batch-Mischer bei der chargenweisen Verarbeitung von Standard-Epoxidharz-Systeme üblich ist. Bild 6.2 stellt den dazugehörigen Viskositätsverlauf $|\eta^*|$ über der Zeit t dar. Üblicherweise wird bei Anwendung der Drucktopftechnik eine Topfzeit von mindestens acht bis zehn Stunden vorausgesetzt. Aus Bild 6.1 und Bild 6.2 wird deutlich, dass der Umsatzgrad und die Viskosität für Temperaturen $T=20; 30; 40$ °C relativ langsam mit der Zeit ansteigen, ab der Temperatur $T=50$ °C fällt dieser Anstieg jedoch stärker aus. Nach der Simulation errechnet sich bei der isothermen Temperatur $T=50$ °C zur Zeit $t=10$ h ein Reaktionsumsatz $\alpha=34$ % und eine komplexe Viskosität $|\eta^*|=70$ Pas. Obwohl in dieser Simulation nur die DSC- bzw. Rheometer-Messung nachgebildet wird, kann für die praktische Anwendung bereits die Empfehlung abgegeben werden, im Falle der chargenweisen Verarbeitung von NPC-Systemen die Temperatur der Mischung im Bereich von $T=40$ °C zu wählen, um während einer Gebrauchsdauer von ca. 8 Stunden ähnliche Verarbeitbarkeit vorzufinden bzw. ein Gelieren der Masse im Drucktopf zu vermeiden

Bild 6.3 zeigt den berechneten Reaktionsumsatz α über der Zeit t für isotherme Härtung bei verschiedenen Temperaturen in einem Zeit-Temperatur-Bereich, welcher beim konventionellen Giessen üblich ist. Bild 6.4 stellt den dazugehörigen Viskositätsverlauf $|\eta^*|$ über der Zeit t dar. Demnach wird bei isothermer Härtungstemperatur $T=90$ °C der Gelierumsatz $\alpha_{\text{gel}}=69$ % nach $t=74$ min erreicht und ein Umsatzgrad von 95 % nach $t=170$ min. Die Viskosität steigt bei $T=90$ °C von Beginn an relativ stark an und erreicht $|\eta^*|=75$ Pas nach $t=46.5$ min. Bei den höheren Temperaturen $T=100; 110; 120; 130$ °C steigen die Viskositäten bereits so stark an, dass beispielsweise ein Erzielen einer einwandfreie Durchimprägnierung von Spulenumwicklungen im konventionellen Verguss unter atmosphärischen Druck nicht mehr möglich sein dürfte.

Bild 6.5 zeigt den berechneten Reaktionsumsatz α über der Zeit t für isotherme Härtung bei verschiedenen Temperaturen in einem Zeit-Temperatur-Bereich, welcher beim automatischen Druckgelieren üblich ist. Bild 6.6 stellt den dazugehörigen Viskositätsverlauf $|\eta^*|$ über der Zeit t dar. Bei isothermer Härtung mit der Temperatur $T=150$ °C wird der Gelierumsatz $\alpha_{\text{gel}}=69$ % bereits nach $t=2.9$ min erreicht und ein Umsatzgrad von 99 % nach $t=11.4$ min. Aufgrund des raschen Anstiegs der Viskosität bei $T=150$ °C sind Füllzeiten von ca. $t=3\div 4$ min zu wählen und die vollständig vernetzten Teile nach $12\div 13$ min zu entformen. Bei Formtemperaturen über $T=160$ °C dürften Formen nur mit Füllzeiten unter $t=1$ min ohne vorzeitige Gelierung zu füllen sein.

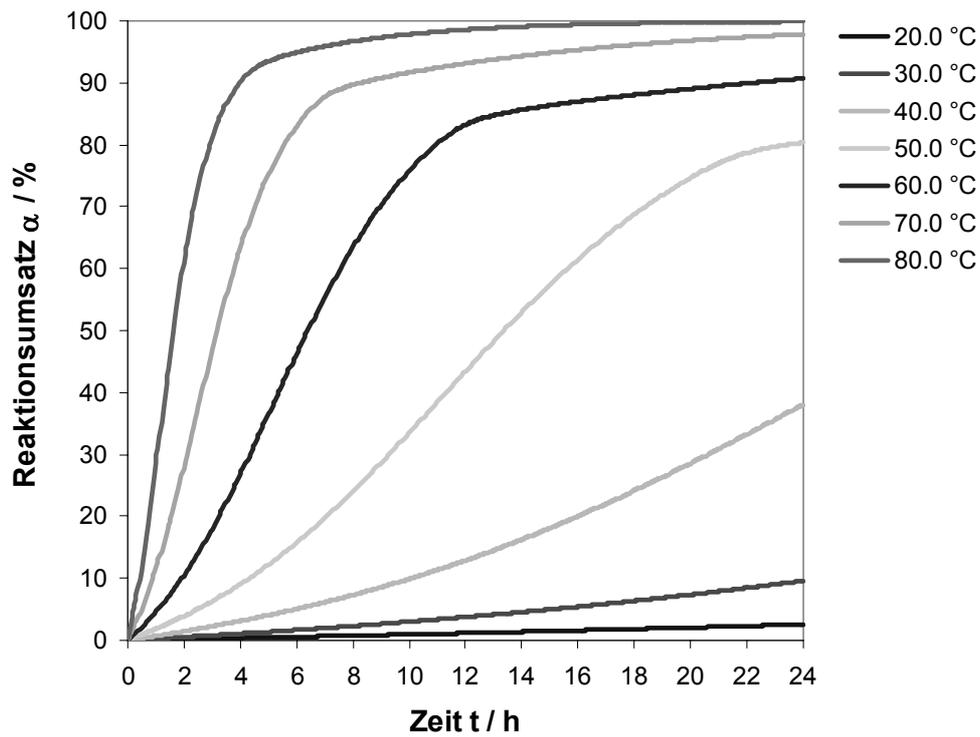


Bild 6.1: Reaktionsumsatz α über der Zeit t für isotherme Härtung bei unterschiedlichen Temperaturen.

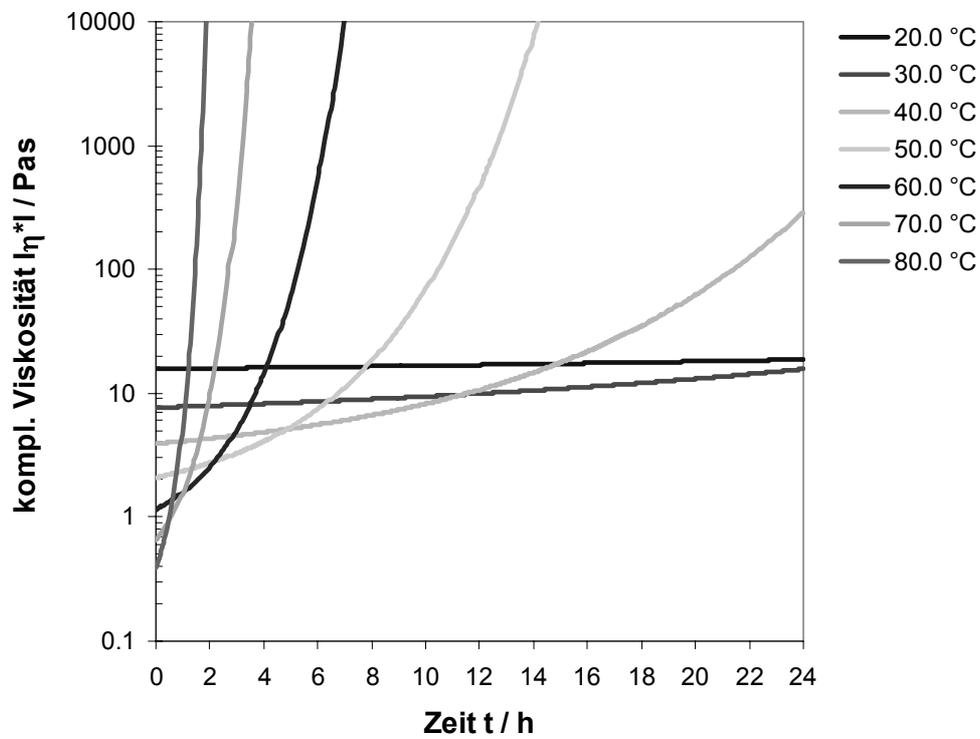


Bild 6.2: Komplexe Viskosität $|\eta^*|$ über der Zeit t für isotherme Härtung bei unterschiedlichen Temperaturen.

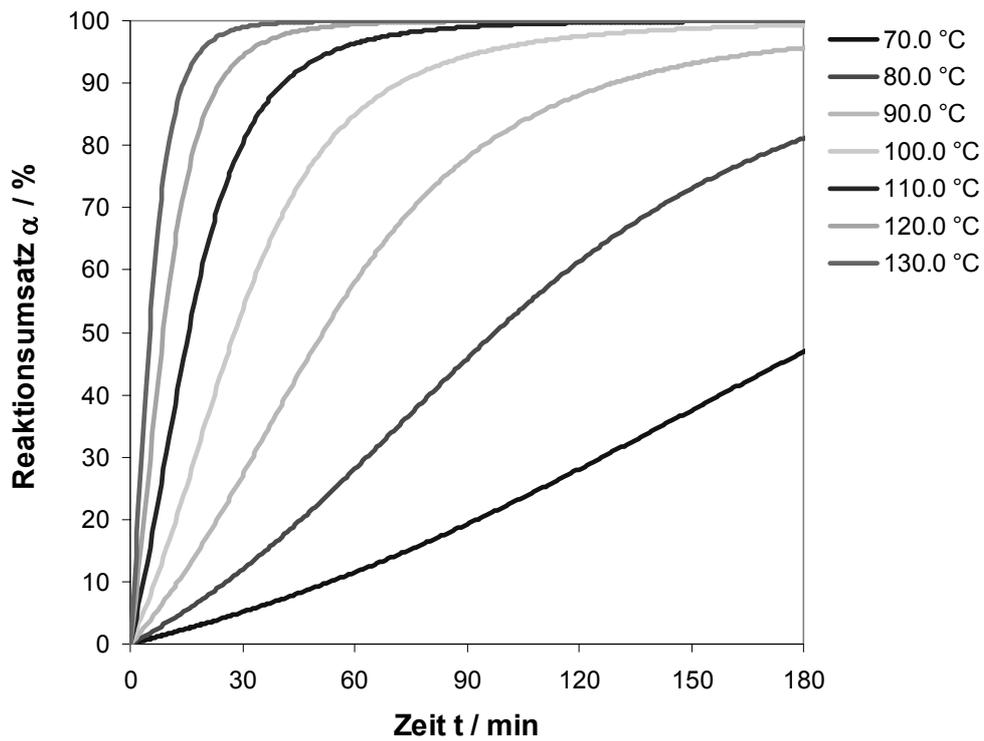


Bild 6.3: Reaktionsumsatz α über der Zeit t für isotherme Härtung bei unterschiedlichen Temperaturen.

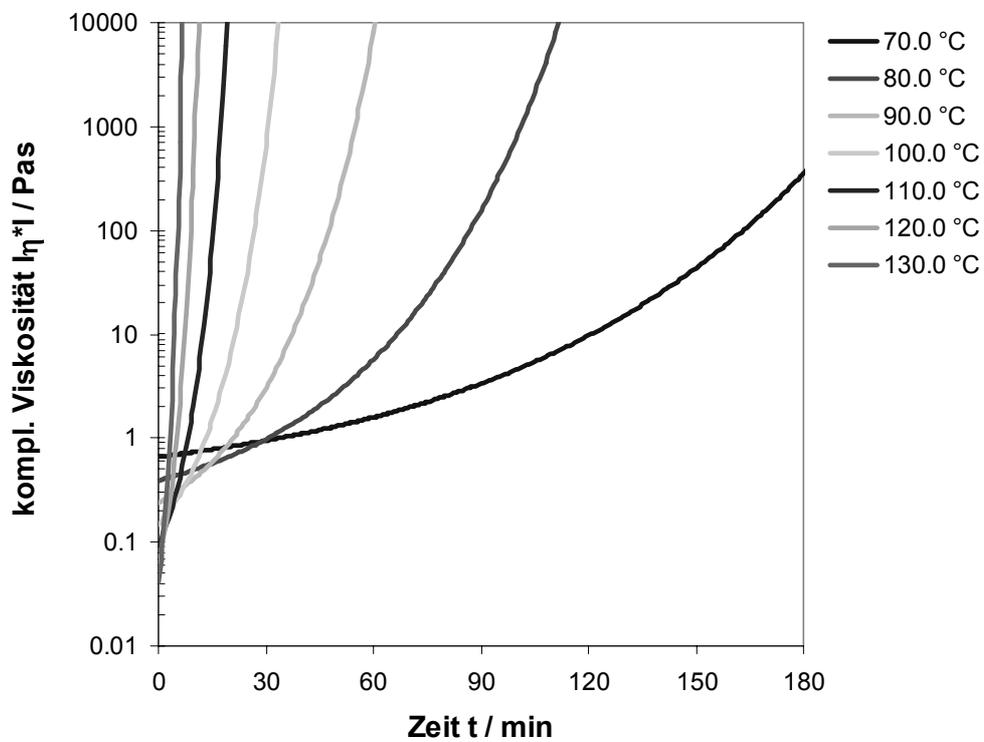


Bild 6.4: Komplexe Viskosität $|\eta^*|$ über der Zeit t für isotherme Härtung bei unterschiedlichen Temperaturen.

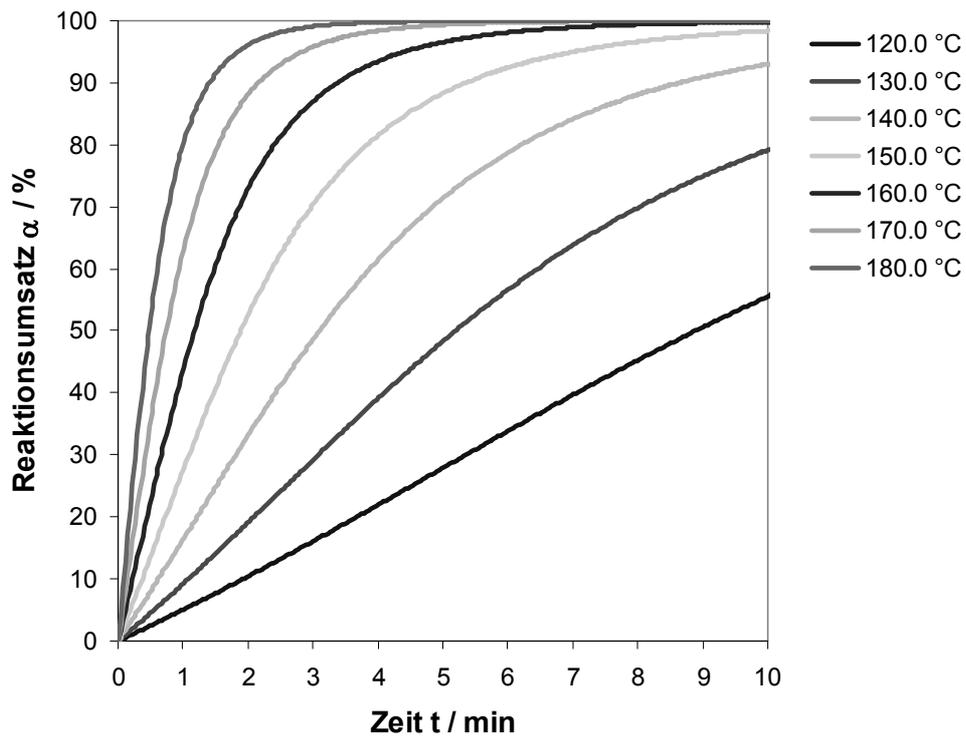


Bild 6.5: Reaktionsumsatz α über der Zeit t für isotherme Härtung bei unterschiedlichen Temperaturen.

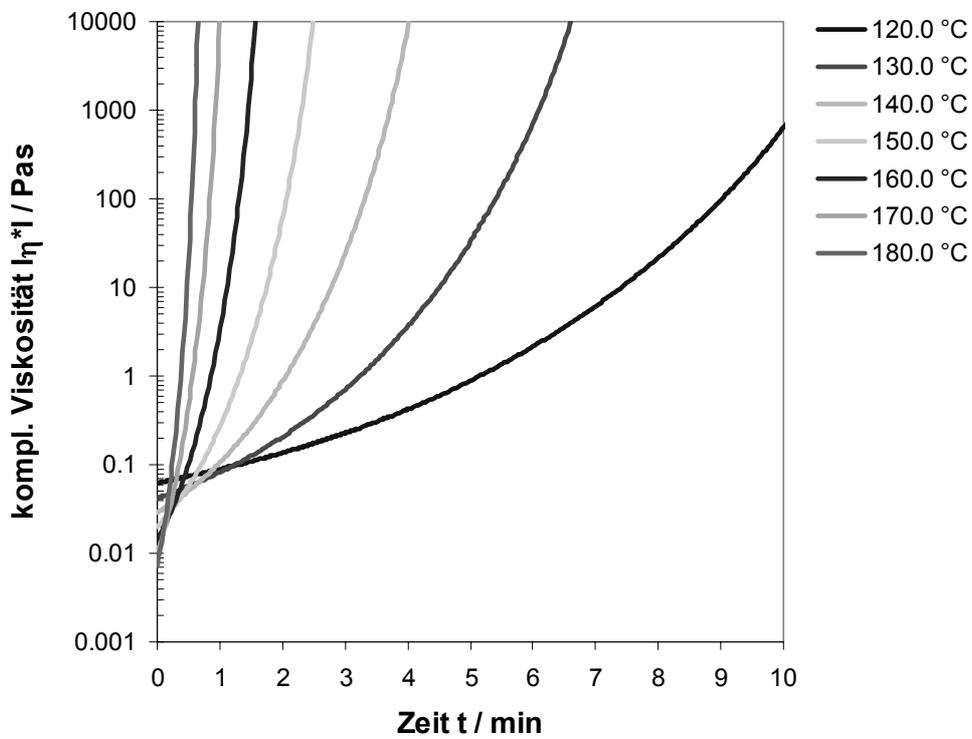


Bild 6.6: Komplexe Viskosität $|\eta^*|$ über der Zeit t für isotherme Härtung bei unterschiedlichen Temperaturen.

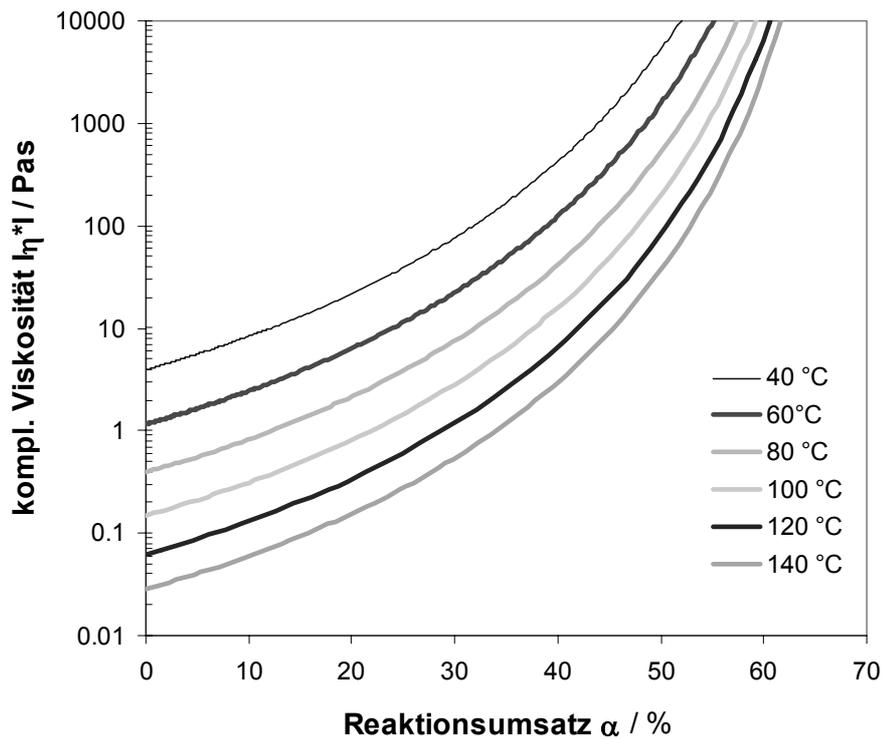


Bild 6.7: Komplexe Viskosität $|\eta^*|$ über dem Reaktionsumsatz α für isotherme Härtung bei unterschiedlichen Temperaturen.

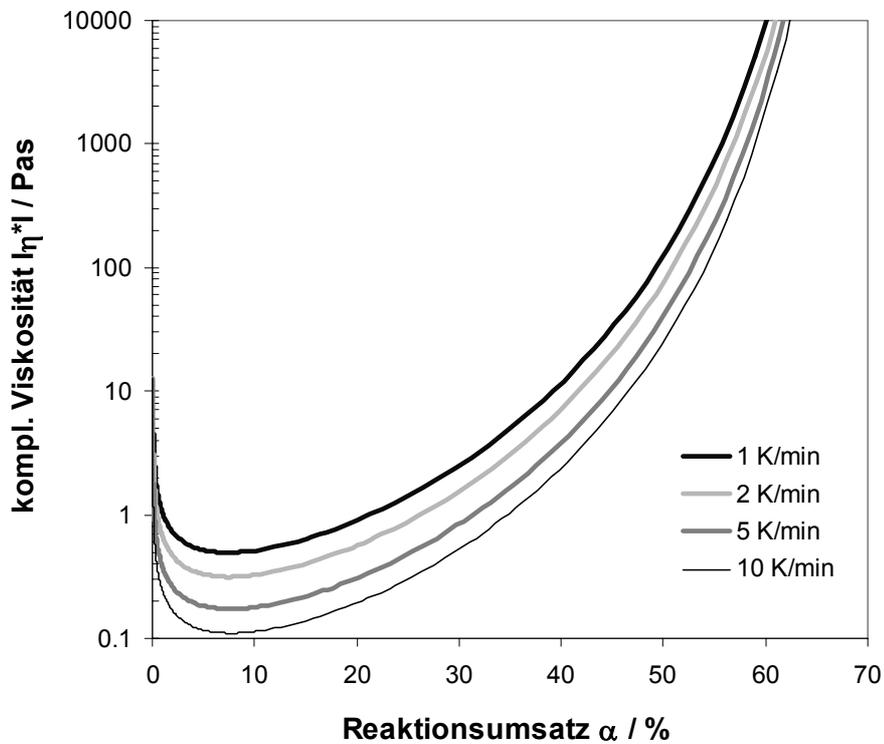


Bild 6.8: Komplexe Viskosität $|\eta^*|$ über dem Reaktionsumsatz α für unterschiedliche Aufheizraten.

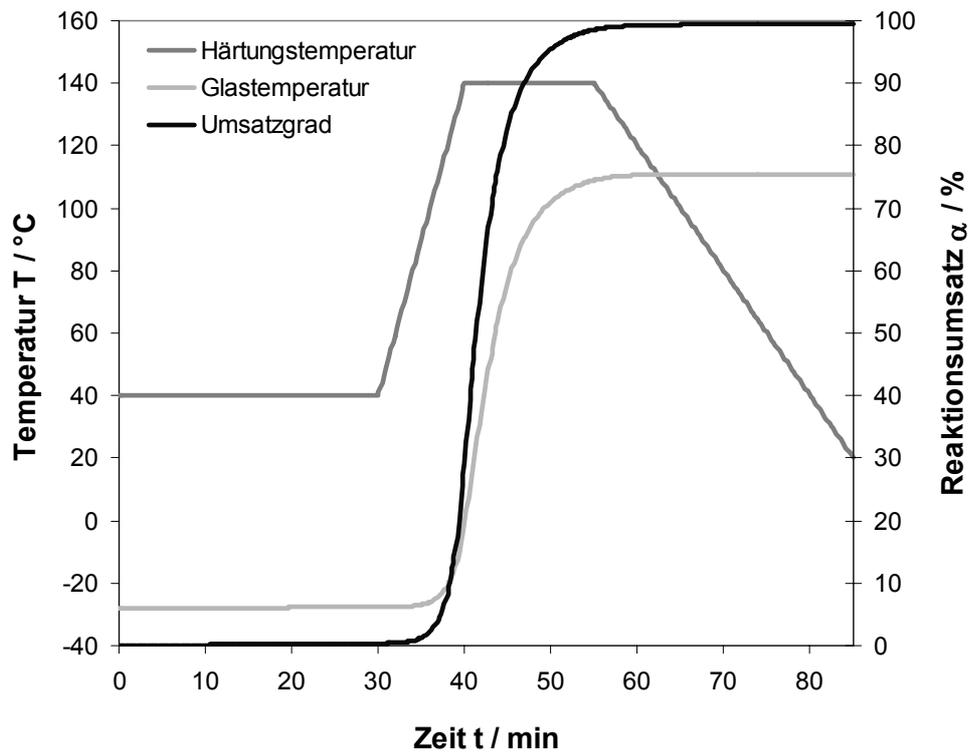


Bild 6.9: Reaktionsumsatz α und Glasübergangstemperatur T_g über der Zeit t berechnet für ein vorgegebenes Temperaturprogramm.

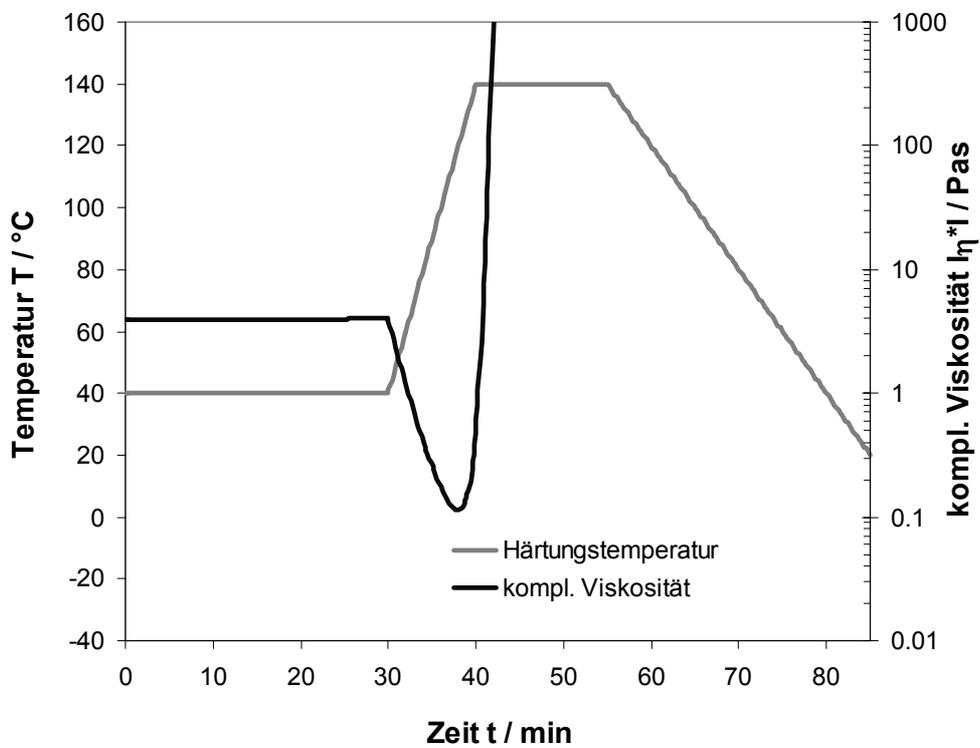


Bild 6.10: Komplexe Viskosität $|\eta^*|$ über der Zeit t berechnet für ein vorgegebenes Temperaturprogramm.

Bild 6.7 zeigt für verschiedene Temperaturen den errechneten Verlauf des Betrages der komplexen Viskositäts $|\eta^*|$ in Abhängigkeit vom Reaktionsumsatz α für die Kreisfrequenz $\omega=1$ 1/s. Mit zunehmendem Aushärtegrad α kommt es zu einer überproportionalen Zunahme der Viskosität. Mit steigender Temperatur nimmt die Abhängigkeit der Viskosität vom Aushärtegrad zu. Die Viskositäten divergieren bei Annäherung an den Gelierumsatzgrad $\alpha_{\text{gel}}=69\%$.

Bild 6.8 zeigt für verschiedene Aufheizraten den errechneten Verlauf des Betrages der komplexen Viskositäts $|\eta^*|$ in Abhängigkeit vom Reaktionsumsatz α für die Kreisfrequenz $\omega=1$ 1/s. Zu Beginn nehmen die Viskositäten mit steigender Temperatur stark ab, durchlaufen ein Minimum zwischen den Umsatzgraden $\alpha=5\div 10\%$ und steigen daraufhin wieder stark an. Mit steigender Heizrate werden niedrigere Viskositätswerte erreicht und die Abhängigkeit der Viskosität vom Aushärtegrad nimmt zu. Die Viskositäten divergieren bei Annäherung an den Gelierumsatzgrad $\alpha_{\text{gel}}=69\%$.

In Bild 6.9 und Bild 6.10 werden die für ein gewähltes Temperaturprogramm simulierten Verläufe von Reaktionsumsatz α , Glasübergangstemperatur T_g und komplexer Viskosität $|\eta^*|$ dargestellt. Das reaktive Material erfährt den folgend definierten Härtingszyklus: nach 30 min bei der Temperatur $T_1=40\text{ °C}$ wird mit einer Heizrate $\dot{T}=10\text{ K/min}$ in 10 min auf die Temperatur $T_2=140\text{ °C}$ aufgeheizt; bei $T_2=140\text{ °C}$ wird 15 min verblieben, um schliesslich in 30 min auf die Temperatur $T_3=20\text{ °C}$ abzukühlen. Umsatzgrad α , Glastemperatur T_g und komplexe Viskositäts $|\eta^*|$ bleiben während $T_1=40\text{ °C}$ nahezu konstant. Mit Einsetzen der Aufheizphase steigen der Reaktionsumsatz und die Glastemperatur stark an. Die Viskosität hingegen sinkt zuerst mit steigender Temperatur, durchläuft kurz vor Erreichen von $T_2=140\text{ °C}$ ihr Minimum und steigt dann ebenfalls stark an. Der Gelierumsatz α_{gel} wird nach 43 min durchlaufen, zu Beginn der Abkühlphase nach 55 min liegt der errechnete Umsatzgrad bei 98.5 %.

In der Praxis haben sich ähnliche Vorausberechnungen von Härtingszyklen bereits für die Optimierung von Prozessen zur Härtung von Automobil-Zündspulen bewährt. Hierbei werden kleine Mengen im Gramm-Bereich des reaktiven Materials in konventioneller Vakuum-Giesstechnik zur Umhüllung von Stabzündspulen verwendet, und diese liegen im Bauteil in geringen Schichtdicken vor. Die gesamte Bauteil-Temperatur folgt nahezu verzögerungslos dem durch den Umluftofen vorgegebenen Härtingszyklus und Temperaturspitzen aufgrund der exotherm verlaufenden Härtingsreaktion treten kaum auf bzw. werden die freiwerdenden Wärmemengen wegen der in den Zündspulen vorliegenden geometrischen Verhältnisse rasch abgeführt. In diesem Fall können auch ohne Berücksichtigung der Zündspulen-Geometrie nach Ermittlung der rheokinetischen Parameter und Gleichungen bereits entscheidende Erkenntnisse zur Prozessoptimierung aus der Simulation erzielt werden.

Schliesslich werden die Zusammenhänge zwischen der Zeit, der Temperatur und dem Aushärteverlauf in einem sogenannten isothermen Zeit-Temperatur-Zustandsdiagramm oder TTT-(Time-Temperature-Transition)-Diagramm in Bild 6.11 dargestellt. TTT-Diagramme werden häufig zur Beschreibung des isothermen Härtingsverhaltens von reaktiven Harzen verwendet. Während der Härtung durchläuft das Epoxidharz drei wesentliche morphologische Zustände: flüssig, gelartig und fest. Bei dieser Umwandlung werden zwei makroskopisch deutlich beobachtbare Veränderungen des Harzsystems durchlaufen: die molekulare Gelbildung, der Übergang vom flüssigen in einen gel- bzw. gummiartigen Zustand, bei der das Harz ein geschlossenes dreidimensionales Netzwerk ausbildet und die Verglasung, der Übergang von einem gel-, gummiartigen Zustand in einen festen glasartigen Formstoff, bei der die

Glasumwandlungstemperatur die Härtungstemperatur erreicht. Am Gelpunkt erreicht die Viskosität des Epoxidharzes so hohe Werte, dass es nicht mehr fließfähig und damit nicht mehr verarbeitbar ist. Am Glasübergang nimmt die Steifigkeit des Harzes sprunghaft zu und die Härtungsreaktion wird diffusionskontrolliert und läuft wesentlich langsamer ab. Während also der Gelpunkt die Grenze der Verarbeitbarkeit kennzeichnet, bestimmt der Glasübergang den beginnenden Einsatzbereich des Fertigteils.

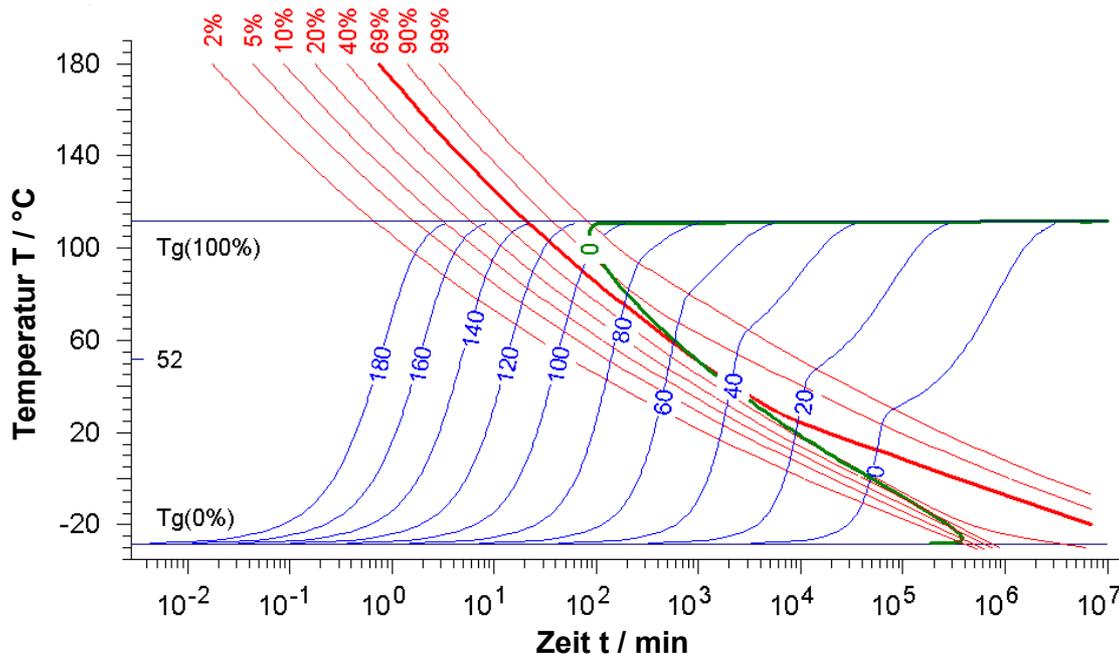


Bild 6.11: TTT-Diagramm (Time-Temperature-Transition) für das NPC-Epoxidharz-System.

Die roten Kurven im TTT-Diagramm in Bild 6.11 geben den Verlauf der Temperatur über der Zeit für einen gegebenen Umsatzgrad wieder. Die dick ausgezogene rote Kurve beschreibt den Verlauf der Temperatur über der Zeit für den Umsatzgrad am Gelpunkt $\alpha_{\text{gel}} = 69\%$. Die dick ausgezogene grüne Kurve hingegen beschreibt den Glasübergang, also den Verlauf der Temperatur über der Zeit für die Temperaturdifferenz von Glasübergangstemperatur und Reaktionstemperatur $T_g - T = 0$. Die blauen Kurven wiederum geben den Verlauf der Glasübergangstemperatur T_g über der Zeit für eine bestimmte Reaktionstemperatur T wieder. $T_g(0\%)$ ist die Glasübergangstemperatur des vollständig ungehärteten Harzes, $T_g(100\%)$ jene des vollständig gehärteten Harzes bzw. die maximal erreichbare Glasübergangstemperatur und $T_g(\text{Gel})$, im Beispiel $52\text{ }^\circ\text{C}$, die Glasübergangstemperatur am Gelpunkt.

Beim Härten des NPC-Epoxidharz-Systems bei einer festen Temperatur kann nun der zeitliche Verlauf der Härtung entlang einer isothermen horizontalen Linie im TTT-Diagramm verfolgt werden. Für Temperaturen unterhalb von $T_g(0\%)$ startet die Härtungsreaktion nicht, die Mischung verharrt in einem völlig unreaktierten Glaszustand. Oberhalb von $T_g(0\%)$ und unterhalb von $T_g(\text{Gel}) = 52\text{ }^\circ\text{C}$, kann das Harz leicht vernetzen, bleibt aber im flüssigen und damit verarbeitbaren Zustand. In diesem Bereich verglast das Material bevor es geliert bei Betrachtung einer grossen Zeitspanne. Von praktischem Interesse ist der Bereich zwischen $T_g(\text{Gel})$ und der Glasübergangstemperatur des ausgehärteten Epoxidharzes $T_g(100\%)$. Hier ergibt der

Schnittpunkt der Isotherme mit der dick ausgezogenen roten Kurve den Gelpunkt, der Schnittpunkt mit der dick ausgezogenen grünen Kurve den Glasübergang.

Bild 6.12 zeigt das TTT-Diagramm mit den verschiedenen Sol-, Sol/Gel- und Gel-Zuständen. Die Sol- und Gel-Zustände sind folgendermassen zu verstehen: Ein Sol ist ein Zweiphasensystem, bei dem neben unvernetzten Flüssigkeitsbereichen vernetzte Bereiche vorliegen, die aber noch nicht für eine Gelierung des NPC-Systems ausreichen. Bei Gelierung ist die Vernetzungsreaktion gerade soweit fortgeschritten, dass mindestens ein zusammenhängendes Makromolekül vorliegt, welches den Reaktionsraum vollständig ausfüllt. In diesem noch nicht vollständig vernetzten Zustand liegen auch noch unvernetzte und wenig vernetzte Bereiche vor, und somit existieren neben dem makroskopischen Gel noch mikroskopische Sol-Bereiche. Wenn die Vernetzung vollständig abgeschlossen ist, liegt ein reines Gel vor.

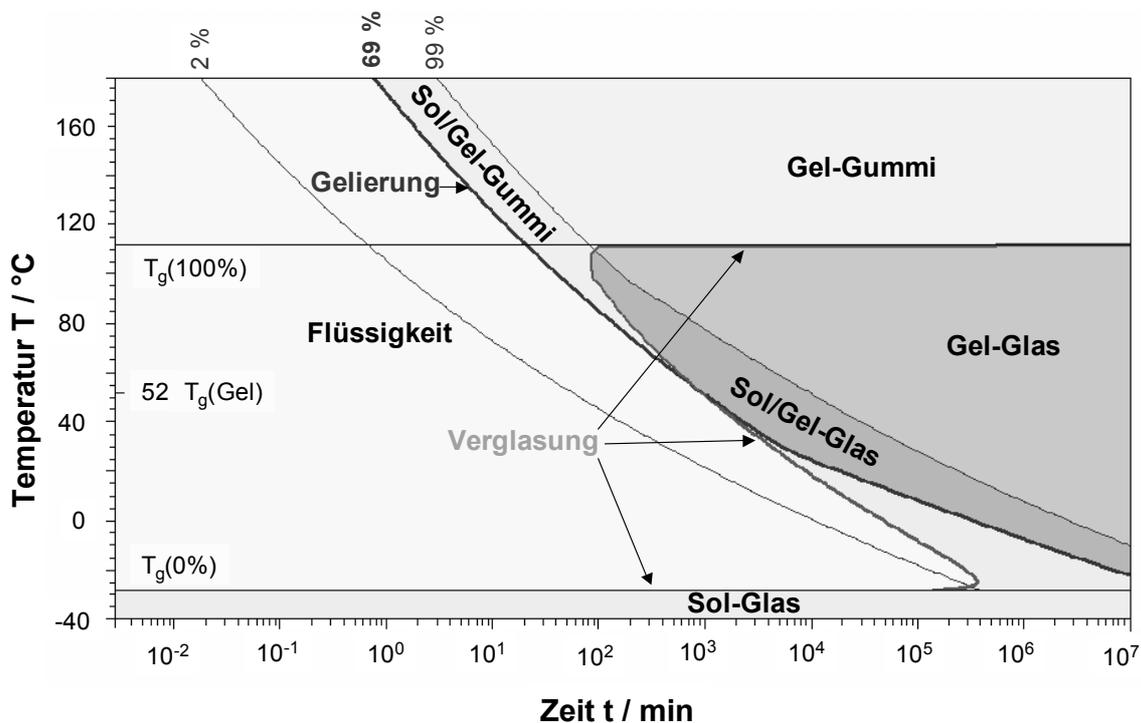


Bild 6.12: TTT-Diagramm (Time-Temperature-Transition) für das NPC-Epoxidharz-System.

Der Sol-Glas-Bereich ist der Bereich der eingefrorenen Flüssigkeit. Im eingefrorenen Bereich verhält sich das NPC-System überwiegend energieelastisch. Im Bereich der Flüssigkeit beginnt das System erste Vernetzungsstellen zu bilden, bleibt aber im gesamten Bereich fließfähig. Im Sol/Gel-Gummi-Bereich sind genügend Vernetzungsstellen gebildet, so dass mindestens ein Makromolekül vorliegt, das System ist geliert. Hier befindet sich das NPC-System im entropieelastischen bzw. gummielastischen Bereich. Im Sol/Gel-Glas-Bereich liegen eingefrorene vernetzte und unvernetzte Strukturen vor. Im Gel-Gummi-Bereich ist die Vernetzung vollständig abgeschlossen. Der Gel-Glas-Bereich spiegelt den vollständig vernetzten, aber eingefrorenen Zustand des Systems wider. Bei sehr hohen Temperaturen kommt es zu einer Zerstörung des NPC-Systems, dieser Bereich ist nicht dargestellt [45, 103].

6.2 Simulation der Giessteile-Fertigung

6.2.1 Parameter-Variation bei der Simulation

Um den Einfluss der Diskretisierung des Geometriemodells auf die Rechenergebnisse abschätzen zu können, werden Berechnungen nach Tabelle 6.1 für das Werkzeug mit zylindrischer Kavität durchgeführt. Dazu wird das Modell durch Variation der Anzahl an Volumenelementen unterschiedlich fein vernetzt. Ferner erfolgt die in den Tabelle 6.2 und Tabelle 6.3 zusammengestellte Parameterstudie, wobei sowohl Prozess- als auch Materialparameter und die Werkzeuggeometrie variiert werden.

Der Einfluss der Diskretisierung des Geometriemodells auf die Rechenergebnisse für die Verbundisolator-Form wird in den Berechnungen nach Tabelle 6.4 überprüft. Ferner erfolgt die in der Tabelle 6.5 zusammengestellte Parameterstudie, wobei in diesem Fall nur Prozessparameter variiert werden.

Schliesslich wird der Verguss der Form zur Schalter-Herstellung mit den Prozessparametern und den zwei unterschiedlichen Positionen des Teils im Werkzeug nach Tabelle 6.6 simuliert.

Tab.6.1: Simulationen zur Form mit zylindrischer Kavität bei unterschiedlicher räumlicher Auflösung durch Variation der Anzahl an Volumenelementen.

Nr.	Form-Temp. [°C]	Mix-Temp. [°C]	Füllzeit [s]	Wärmeleitfähigkeit λ [W/mK]	Spezifische Wärme Cp [J/kgK]	Enthalpie ΔH [J/g]	Anzahl Volumenelemente
1*	147–152	50	140	0.95	1020	111	243'203
2	147–152	50	140	0.95	1020	111	164'736
3	147–152	50	140	0.95	1020	111	119'064

* Referenz-Berechnung

Tab.6.2: Simulationen zur Form mit zylindrischer Kavität bei Variation verschiedener Materialeigenschaften und Prozess-Parameter.

Nr.	Form-Temp. [°C]	Mix-Temp. [°C]	Füllzeit [s]	Wärmeleitfähigkeit λ [W/mK]	Spez. Wärmekapazität Cp [J/kgK]	Reaktionsenthalpie ΔH [J/g]
1*	147–152	50	140	0.95	1020	111
4	147–152	50	140	0.95 x 1.25	1020	111
5	147–152	50	140	0.95	1020 x 1.25	111
6	147–152	50	140	0.95	1020	111 x 1.15
7	147–152	50	140	0.95 x 1.25	1020	111 x 0
8	(147–152) x 1.15	50	140	0.95	1020	111
9	147–152	50 x 1.25	140	0.95	1020	111
10	147–152	50	225	0.95	1020	111

* Referenz-Berechnung

Tab.6.3: Simulationen zur Form mit zylindrischer Kavität bei unterschiedlicher Modellierung der Formabmessungen.

Nr.	Form-Temp. [°C]	Mix-Temp. [°C]	Füllzeit [s]	Wärmeleitfähigkeit λ [W/mK]	Spezifische Wärme Cp [J/kgK]	Enthalpie ΔH [J/g]	Form-Modell B x H x T [mm]
1*	147–152	50	140	0.95	1020	111	80x260x40
11	147–152	50	140	0.95	1020	111	200x260x100

* Referenz-Berechnung

Tab.6.4: Simulationen zur Verbundisolator-Form bei unterschiedlicher räumlicher Auflösung durch Variation der Anzahl an Volumenelementen.

Nr.	Form & Insert Temp. [°C]	Mix-Temp. [°C]	Füllzeit [s]	Wärmeleitfähigkeit λ [W/mK]	Spezifische Wärme Cp [J/kgK]	Enthalpie ΔH [J/g]	Anzahl Volumenelemente
12*	140	50	276	0.95	1020	111	274'560
13	140	50	276	0.95	1020	111	2'387'775
14	140	50	27	0.95	1020	111	2'387'775

* Referenz-Berechnung

Tab.6.5: Simulationen zur Verbundisolator-Form bei Variation verschiedener Prozess-Parameter.

Nr.	Form-Temp. [°C]	Insert-Temp. [°C]	Mix-Temp. [°C]	Füllzeit [s]	Wärmeleitfähigkeit λ [W/mK]	Spezifische Wärme Cp [J/kgK]	Enthalpie ΔH [J/g]
12*	140	140	50	276	0.95	1020	111
15	140	140	50 x 1.6	276	0.95	1020	111
16	140 x 1.15	140	50 x 1.6	276	0.95	1020	111
17	140	140 x 1.15	50	276	0.95	1020	111
14	140	140	50	27	0.95	1020	111

* Referenz-Berechnung

Tab.6.6: Simulationen mit der Schalterteil-Form.

Nr.	Form & Insert Temp. [°C]	Mix-Temp. [°C]	Füllzeit [s]	Wärmeleitfähigkeit λ [W/mK]	Spezifische Wärme Cp [J/kgK]	Enthalpie ΔH [J/g]	Lage Form
18*	144-153	40	195	0.95	1020	111	Flansch unten
19	144-153	40	55	0.95	1020	111	Flansch oben

* Referenz-Berechnung

6.2.2 Form mit zylindrischer Kavität

Für die Simulation der Herstellung des zylindrischen Bauteils im automatischen Druckgelieren, deren Ergebnisse in den Bilder 6.13÷6.20 dargestellt und in der Folge diskutiert werden, wurden folgende Prozessparameter und Randbedingungen angenommen: Zu Giessbeginn beträgt die Temperatur der Form oben $T_o=152\text{ °C}$ und unten $T_u=147\text{ °C}$ und diese nimmt linear von oben nach unten ab. Die aufbereitete NPC-Reaktionsharzmasse hat eine Temperatur von $T_{\text{mix}}=50\text{ °C}$ und die Form wird in 2 min 20 s von unten gefüllt. Die äusseren Formwände werden als völlig isolierte Wände betrachtet, es kommt zu keinem Wärmeaustausch mit der Umgebung.

Bild 6.13 zeigt die Strömungsgeschwindigkeiten v der Flüssigkeit in der Symmetrieebene zur Zeit $t=5\text{ s}$ nach Füllbeginn im Anguss und dem unteren Bereich der Kavität. Wie bereits in Kapitel 3 angesprochen erfolgt eine feinere Vernetzung der Region des Angusses, um das Einstromen der Flüssigkeit zu Beginn möglichst genau zu erfassen. Als Füllrandbedingung wurde am unteren Rand des Netzes eine konstante Füllgeschwindigkeit von $v_z=34\text{ mm/s}$ definiert. Ab der zweiten Zellreihe in z -Richtung liegen im Angusskanal im Zentrum die grössten Strömungsgeschwindigkeiten vor und diese nehmen gegen die Formwand hin ab. Bei Eintritt der Flüssigkeit in die Kavität reduzieren sich die Geschwindigkeiten der Strömung. Die Flüssigkeit fliesst vom Anguss zu den Zylinderwänden und füllt die Kavität langsam von unten auf. Zur gewählten Zeit beeinflusst die Strömung aus dem Anguss noch sichtbar die freie Oberfläche der Flüssigkeit in der Bauteilmitte.

Nach 2 min 20 s ist die Form gefüllt. Bild 6.14a zeigt die Temperaturverteilung in der NPC-Mischung und Bild 6.14b jene in der Form zu diesem Zeitpunkt. Hieraus wird die Bedeutung der Berücksichtigung der Füllphase in der Simulation ersichtlich. Die einströmende Flüssigkeit nimmt über den Kontakt mit der heissen Formwand aber auch über die Flüssigkeitsoberfläche, welche der Kavität zugewandt ist, während des Füllens Wärme auf. Am Ende der Füllphase ist die Mischung im oberen Bereich wärmer als im mittleren und unteren, und im Bereich der Formwänden liegen höhere Temperaturen vor als im Zentrum. Dies wird ebenfalls aus dem Bild 6.25 deutlich, in dem Verläufe der Temperatur T über der Zeit t für zwölf verschiedene Positionen im Zylinder während der Füll- und Aushärtephase dargestellt sind. Der untere Teil des Zylinders bzw. das Zentrum wird am längsten mit frischer und damit relativ kühler NPC-Masse der Temperatur $T_{\text{mix}}=50\text{ °C}$ versorgt. Der Wärmetransfer von der Form zur Flüssigkeit bewirkt ein Abkühlen der Forminnenwände und wie in Bild 6.14b zu erkennen ist, weist vor allem der Angussbereich zu Füllende tiefere Temperaturen auf. Der Füllvorgang trägt, neben dem eingestellten Form-Temperaturgradienten, zu einer günstigen Temperaturverteilung in der NPC-Mischung mit angussfern höheren Temperaturen als angussnah bei.

Bild 6.15 zeigt für vier Zeitschritte $t=5; 8; 10; 12\text{ min}$ während der Aushärtephase die in der Symmetrieebene vorliegende Temperaturverteilung der NPC-Mischung und Bild 6.16 die dazugehörige Verteilung des Reaktionsumsatzgrades. Demnach beginnt die Reaktion oben an der Deckfläche des Zylinders und wandert in Richtung Anguss nach unten. Das Fortschreiten der Reaktion kann anhand der Zentren mit erhöhter Temperatur verfolgt werden. Ein Vergleich von Temperatur- und Umsatzverteilung zu gleichen Zeiten macht deutlich, dass die Gelierung den Temperaturspitzen vorausseilt, oder anders ausgedrückt, dass die Maximal-Temperaturen in der bereits gelierten NPC-Mischung erzielt werden. Die Umsatzverteilung zur Zeit $t=10\text{ min}$ in Bild 6.16 lässt erkennen, dass um den Anguss Reaktionsumsätze nahe dem Gelierpunkt

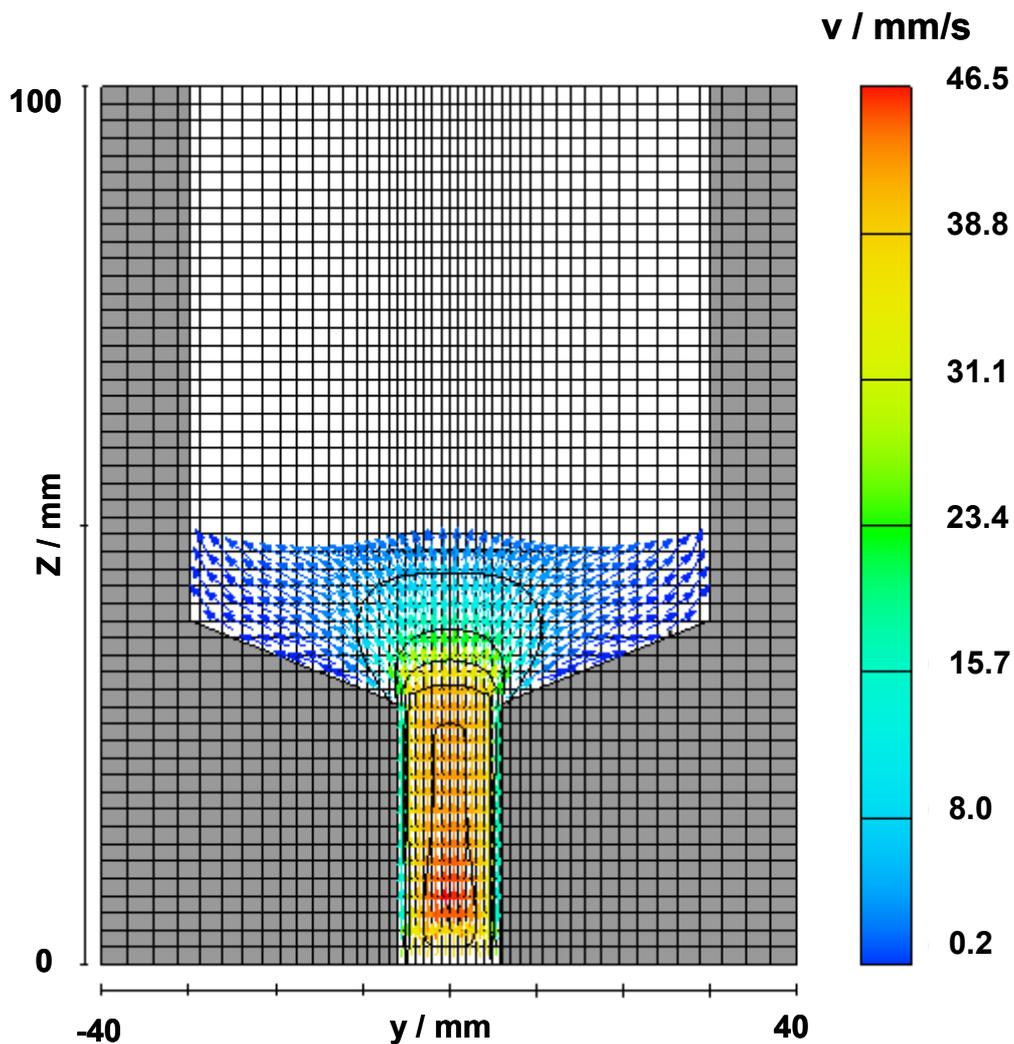


Bild 6.13: Strömungsgeschwindigkeitsvektoren v in der Symmetrieebene zur Zeit $t=5.0$ s.

vorliegen, darüber jedoch ein Bereich mit noch geringerer Vernetzung. Geliert nun der Anguss frühzeitig, kann keine Masse zur Kompensation des chemischen Schwunds nachgedrückt werden. Die real eingesetzte Form besitzt im Bereich um den Anguss eine kreisförmige Aussparung der Isolierung mit einem Durchmesser $D=80$ mm. Damit gibt das Werkzeug mehr Wärme an die Umgebung ab, der Angussbereich wird zusätzlich gekühlt und ein frühzeitiges Gelingen wird verhindert.

Bild 6.17 zeigt für diese vier Zeitschritte $t=5; 8; 10; 12$ min während der Aushärtphase die in der x/y -Schnittansicht bei $z=169.7$ mm vorliegende Temperaturverteilung der NPC-Mischung und Bild 6.18 die dazugehörige Verteilung des Reaktionsumsatzgrades. Die Reaktion beginnt demnach an der Forminnenwand und schreitet radial in Richtung Mitte fort. Bis zu einer Zeit $t=8$ min liegt an der Formwand stets ein höherer Umsatzgrad vor als im Zentrum. Mit dem Einsetzen und Fortschreiten der exothermen Reaktion in der Formmitte wird zusätzlich Energie frei, die jedoch nur langsam über den schlecht wärmeleitenden Kunststoff zu den

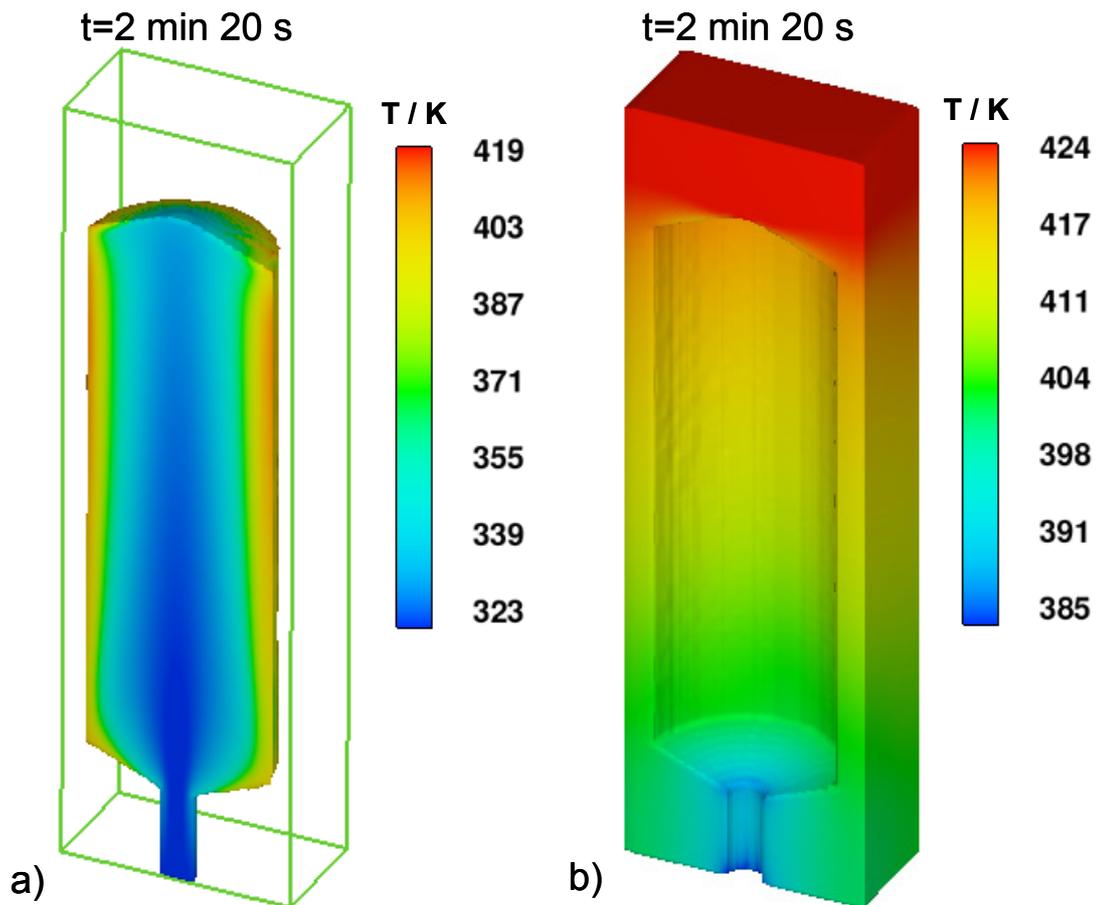


Bild 6.14: Verteilung der Temperatur T in a) der NPC-Reaktionsharzmasse und b) der Form bei Füllende zum Zeitpunkt $t=2 \text{ min } 20 \text{ s}$.

Forminnenwänden transportiert und über diese abgeführt werden kann. Es steigt mit der Temperatur in der Mitte des Teils auch die Reaktionsgeschwindigkeit der Vernetzung stark an, so dass schliesslich im Zentrum zur Zeit $t=10 \text{ min}$ höhere Umsatzgrade und auch höhere Temperaturen vorliegen, als an der Formwand. Die hohen Temperaturen und Umsatzgrade wandern nun vom Zentrum radial nach aussen.

Der eben beschriebene Reaktionsverlauf wird ebenfalls aus Bild 6.19 erkennbar. In diesem ist für verschiedene Zeiten t unter a) der Reaktionsumsatz α und unter b) die Glasktemperatur T_g über der y -Koordinate aufgetragen für $x=0 \text{ mm}$ des x/y -Schnittes bei $z=169.7 \text{ mm}$. Entlang der y -Achse ist der Reaktionsumsatz in der Form Null und springt beim Übergang in die mit dem NPC-System gefüllte Kavität auf den hier vorliegenden Wert. Für die Zeiten $t=5; 7; 8.2 \text{ min}$ nimmt der Umsatzgrad von der Forminnenwand zur Bauteilmitte hin stark ab. Zur Zeit $t=7 \text{ min}$ liegt bereits eine dünne gelierte Schicht an der Forminnenwand vor, im Zentrum ist die Mischung bei einem Umsatz von ca. 25 % noch flüssig. Zwischen den Zeiten $t=8.2 \text{ min}$ und $t=9 \text{ min}$ wird die Reaktion sehr rasch und nahezu vollständig in der Mitte umgesetzt. Zur Zeit $t=9 \text{ min}$ ist die NPC-System im Zentrum bereits völlig vernetzt und an den Formwänden liegt ein Vernetzungsgrad von ca. 90 % vor. Nach $t=15 \text{ min}$ ist der gesamte Querschnitt nahezu

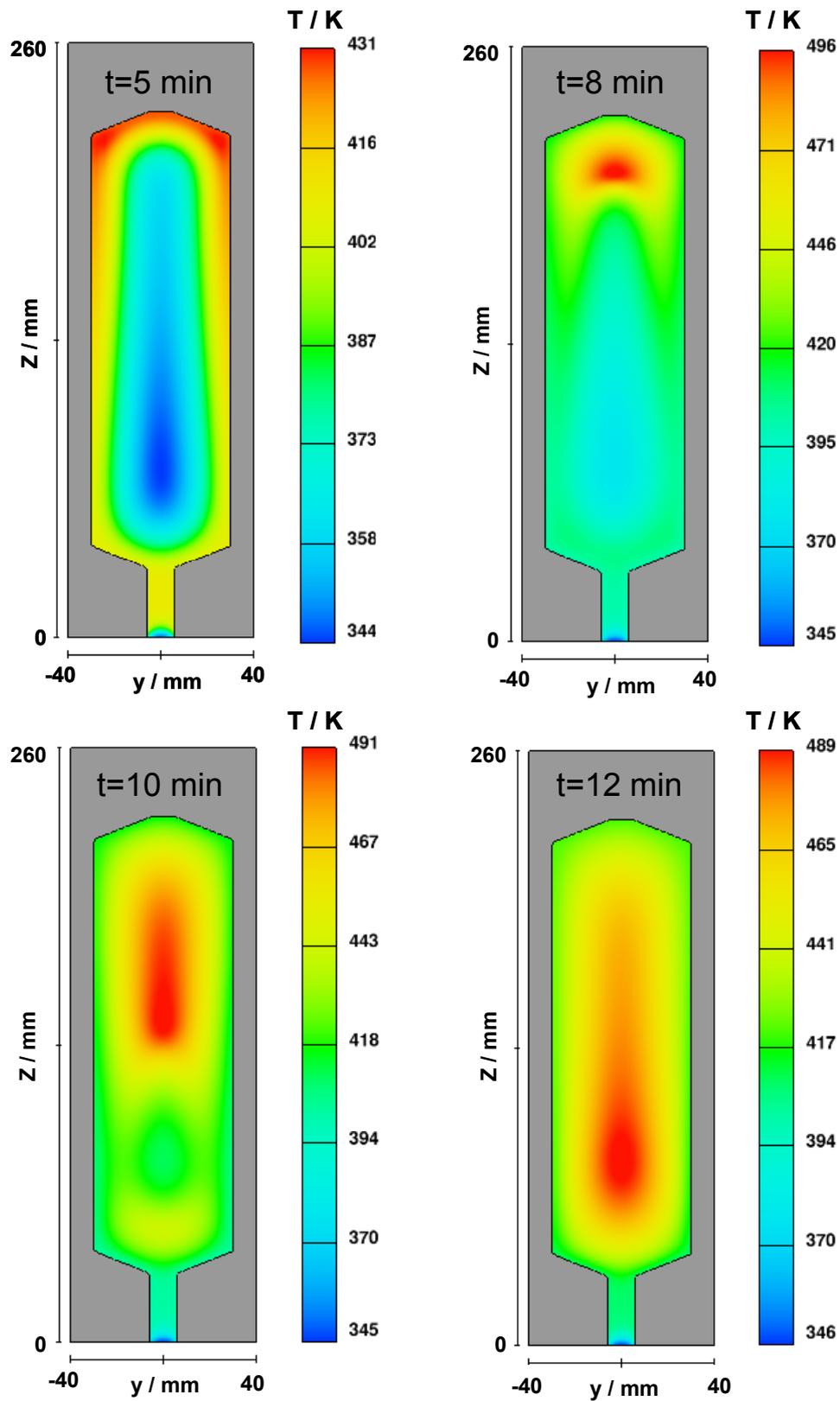


Bild 6.15: Verteilung der Temperatur T in der Reaktionsharzmasse zu verschiedenen Zeiten t in der Symmetrieebene.

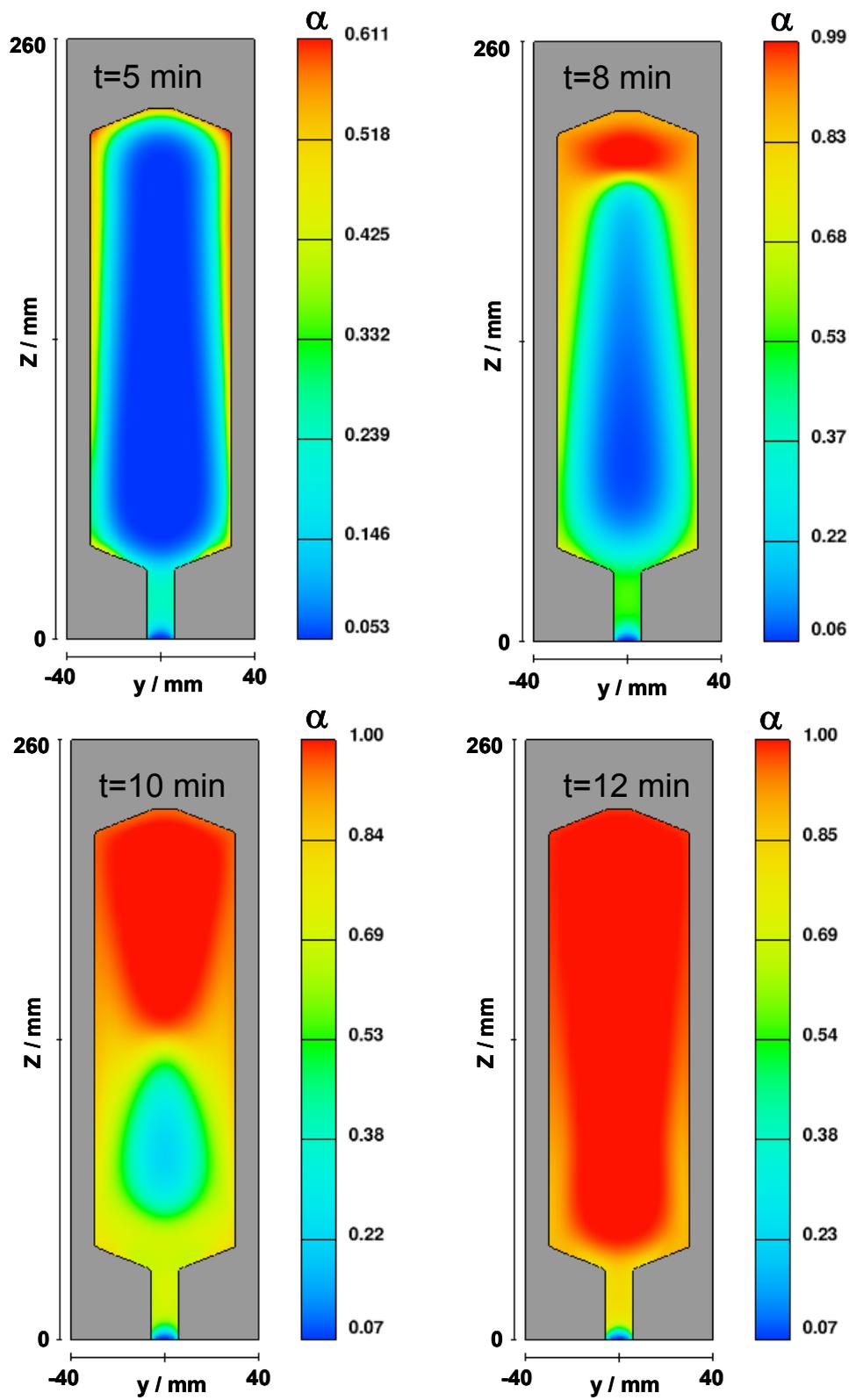


Bild 6.16: Verteilung des Reaktionsumsatzes α in der Reaktionsharzmasse zu verschiedenen Zeiten t in der Symmetrieebene.

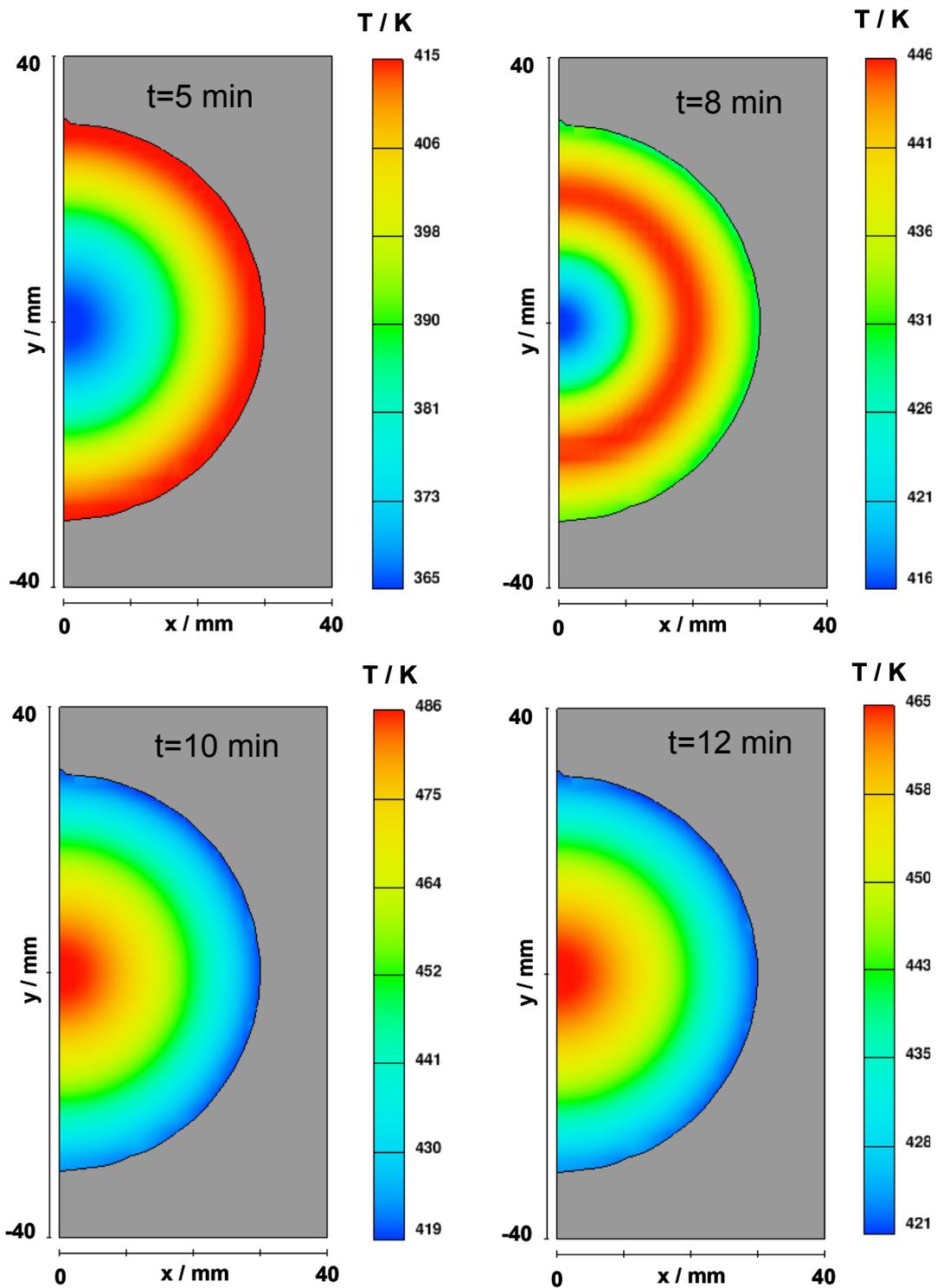


Bild 6.17: Verteilung der Temperatur T in der Reaktionsharzmasse zu verschiedenen Zeiten t in der x/y -Schnittansicht bei $z=169.7$ mm (zwischen oberster und mittlerer TE-Ebene).

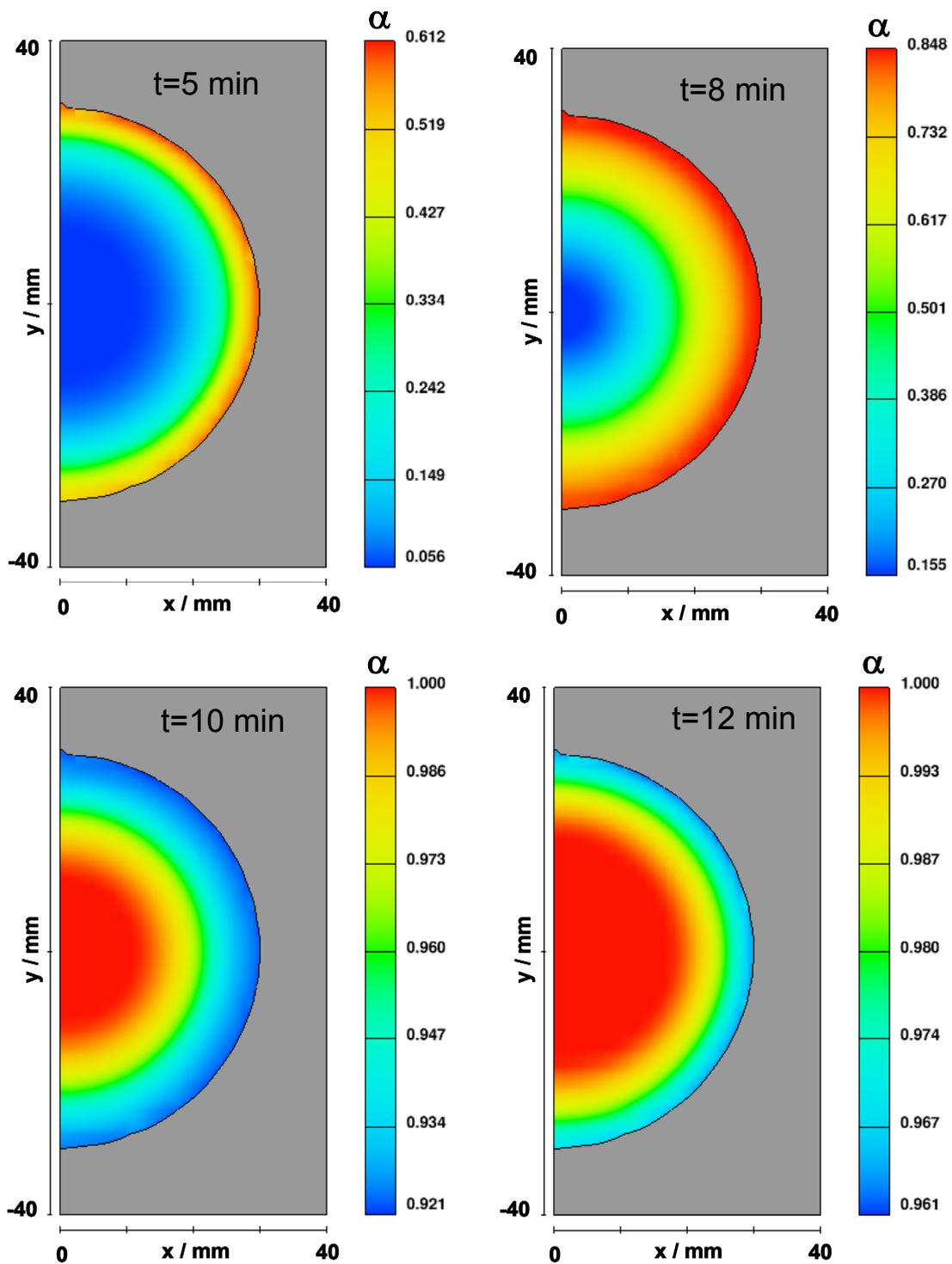


Bild 6.18: Verteilung des Reaktionsumsatzes α in der Reaktionsharzmasse zu verschiedenen Zeiten t in der x/y-Schnittansicht bei $z=169.7$ mm (zwischen oberster und mittlerer TE-Ebene).

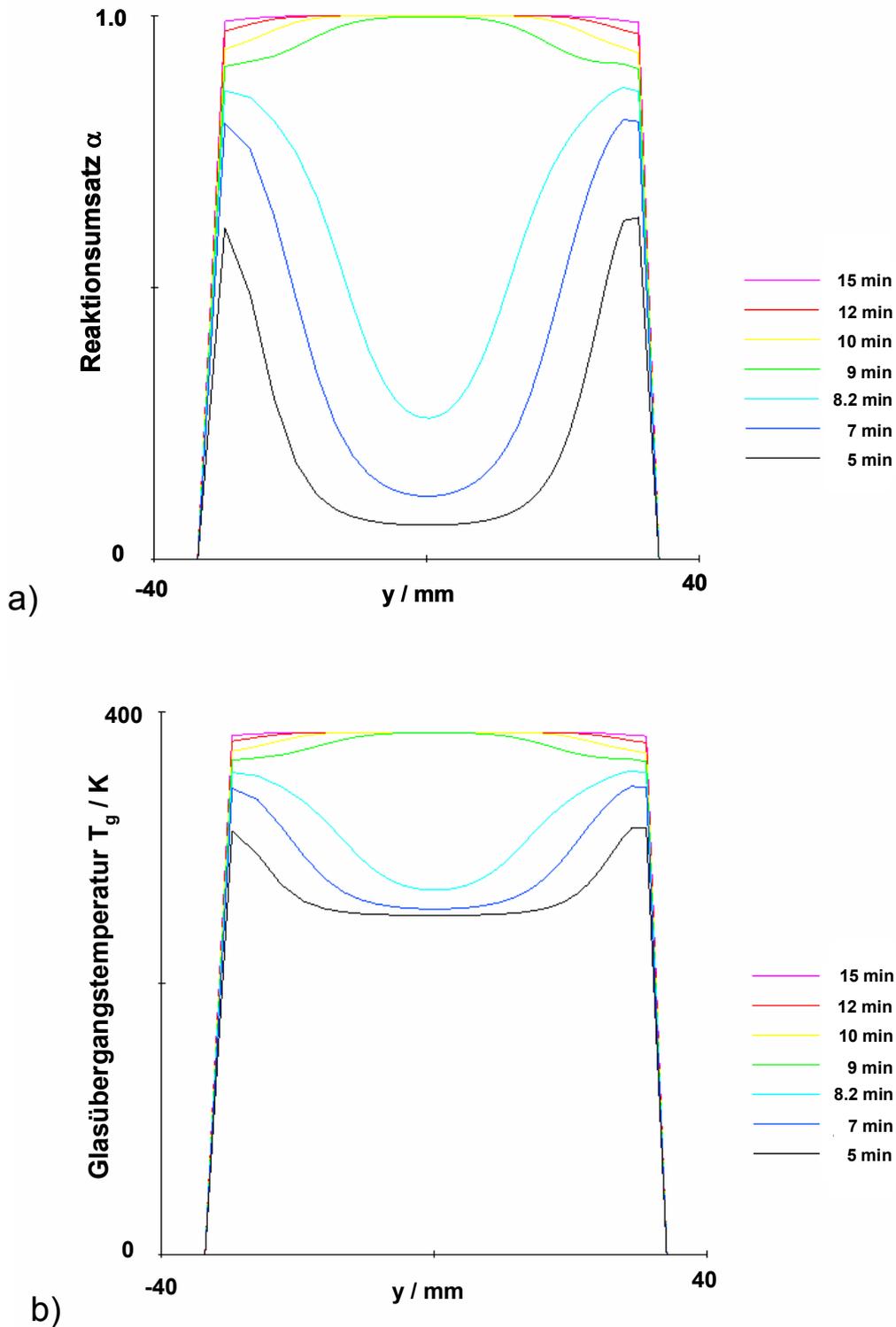


Bild 6.19: a) Reaktionsumsatz α und b) Glasübergangstemperatur T_g über der y-Koordinate zu verschiedenen Zeiten t für $x = 0$ mm des x/y-Schnittes bei $z=169.7$ mm.

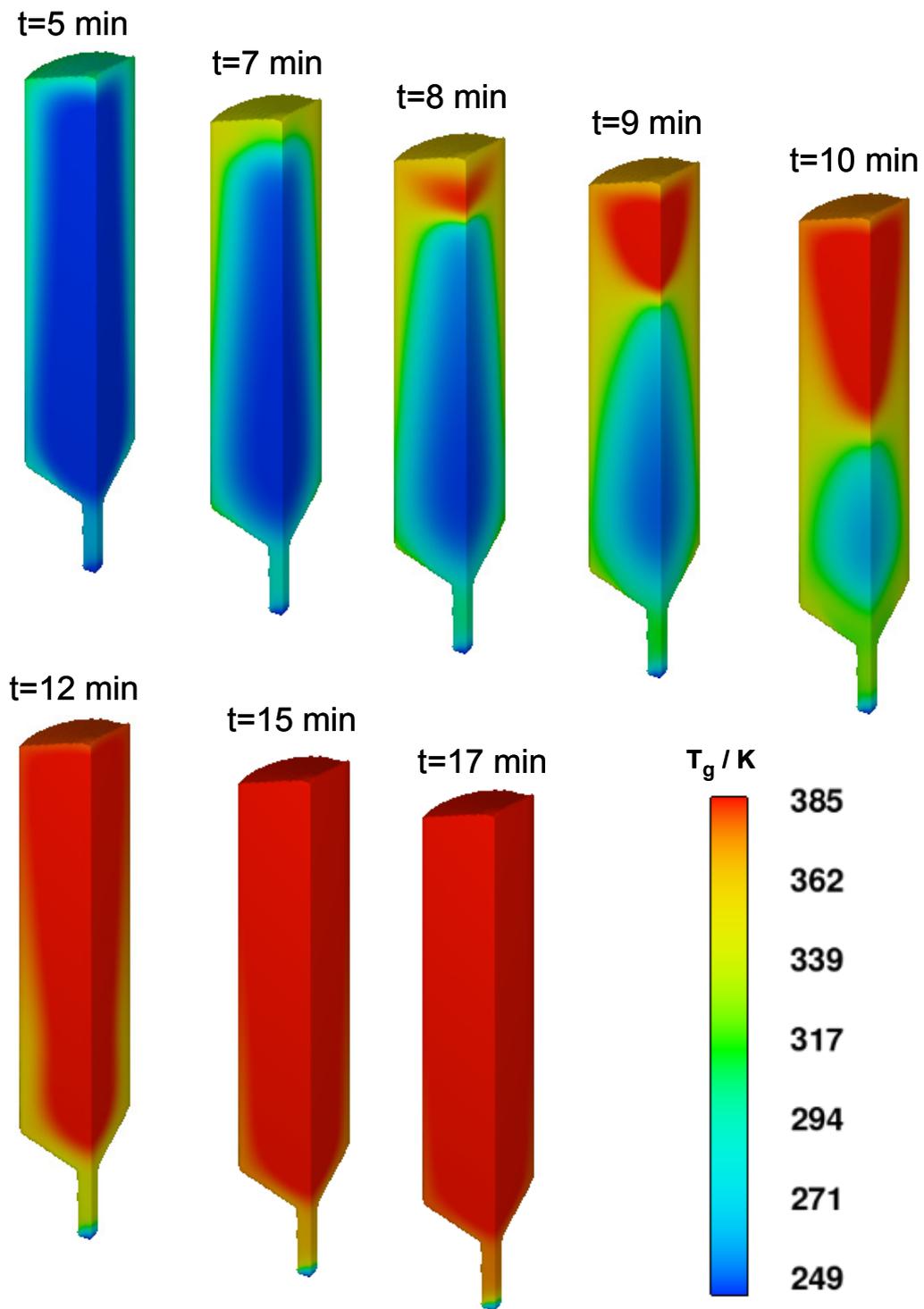


Bild 6.20: Verteilung der Glasübergangstemperatur T_g in der NPC-Reaktionsharzmasse zu verschiedenen Zeiten t während der Aushärtung.

vollständig vernetzt. Die in Bild 6.19b dargestellte Glastemperatur T_g über der y-Achse verhält sich entsprechend ihrem Zusammenhang mit dem Vernetzungsgrad nach Gl. (2.17) in gleicher Weise.

In Bild 6.20 wird die Verteilung der Glastemperatur T_g im Zylinder-Bauteil und im Anguss anhand zweier Schnittansichten durch die Zylinderachse am Volumenmodell für verschiedene Zeiten $t=5\div 17$ min dargestellt. Auch hier spiegelt der Verlauf der Glastemperatur den bereits oben beschriebenen Reaktionsablauf wider und wird daher nicht gesondert diskutiert. Zur Zeit $t=15$ min sind die beiden oberen Drittel des Zylinders vollständig vernetzt und die Glastemperatur erreicht den Endwert $T_g(100\%)=385$ K. Im unteren Drittel liegen in den äusseren Randbereichen des Zylinders und im Anguss noch geringfügig tiefere Glastemperaturen vor. Dieser angussnahe Bereich, der eine tiefere Formtemperatur aufweist und durch die einströmende kalte Giessharzmischung zusätzlich gekühlt wird, bestimmt die Formbelegungszeit. Zur Zeit $t=17$ min ist nun der Zylinder vollständig vernetzt, und in allen Bereichen liegt die maximal erreichbare Glastemperatur vor. Der Anguss weist diese maximale Glastemperatur zwar noch nicht auf, ist aber geliert und daher kann das Bauteil entformt werden.

Um den Einfluss der Materialeigenschaften Wärmeleitfähigkeit λ , spezifische Wärme C_p , und Reaktionsenthalpie ΔH auf die Rechenergebnisse abschätzen zu können, werden diese Parameter in den Simulationen variiert (Tabelle 6.2). Bild 6.21 zeigt die berechneten Verläufe der Temperatur T über der Zeit t im Anguss und im Zentrum der zylindrischen Kavität einerseits für die Referenzwerte von Wärmeleitfähigkeit $\lambda=0.95$ W/mK, spezifischer Wärme $C_p=1020$ J/kgK und Reaktionsenthalpie $\Delta H=111$ J/g und andererseits für die um 25 % erhöhte Wärmeleitfähigkeit λ , die um 25 % erhöhte spezifische Wärme C_p , die um 15 % erhöhte Reaktionsenthalpie ΔH und die Reaktionsenthalpie $\Delta H=0$ J/g. Für die jeweils anderen Materialparameter werden die Referenzwerte verwendet. Bei der Berechnung mit der Reaktionsenthalpie $\Delta H=0$ J/g wurde die um 25 % erhöhte Wärmeleitfähigkeit λ eingesetzt.

Der dargestellte Kurvenverlauf der Referenzrechnung für den Anguss erklärt sich folgend: Zu Beginn liegt im Formhohlraum die vorgegebene Temperatur $T=145$ °C vor. Nach $t=5$ s passiert die Mischung mit $T=50$ °C die Zelle im Angussbereich, für welche die Ergebnisse dargestellt werden; die Temperatur sinkt daher sprunghaft auf diesen Wert ab. Da während der Füllphase ständig die frische Mischung mit $T=50$ °C nachgefördert wird, bleibt die Temperatur konstant und die Kurve verläuft für diese Zeit horizontal. Mit dem Füllende nach $t=2$ min 20 s steigt die Temperatur der NPC-Mischung im Anguss aufgrund der geringen Massenanhäufung beinahe sprunghaft auf die sich einstellende Formtemperatur an, verläuft dann horizontal bis zum Einsetzen der Vernetzungsreaktion. Mit der freiwerdenden Reaktionswärme kommt es ab ca. $t=600$ s zu einem neuerlichen Anstieg des Kurvenverlaufes und schliesslich stellt sich in der NPC-Masse im Angussbereich nach 30 min eine Temperatur von $T=141$ °C ein.

In der Zylinder-Mitte erklärt sich der Kurvenverlauf wie folgt: Zu Beginn liegt im Formhohlraum die vorgegebene Temperatur $T=145$ °C vor. Nach $t=1$ min 10 s, der halben Füllzeit, passiert die Mischung, die bereits Wärme aufgenommen hat, mit höherer Temperatur $T=55$ °C die Zelle in der Zylinder-Mitte, für welche die Ergebnisse dargestellt werden. Die Temperatur sinkt daher sprunghaft auf diesen Wert ab und verbleibt für die restliche Füllphase auf diesem Niveau. Mit dem Füllende nach $t=2$ min 20 s steigt die Temperatur der NPC-Mischung nun

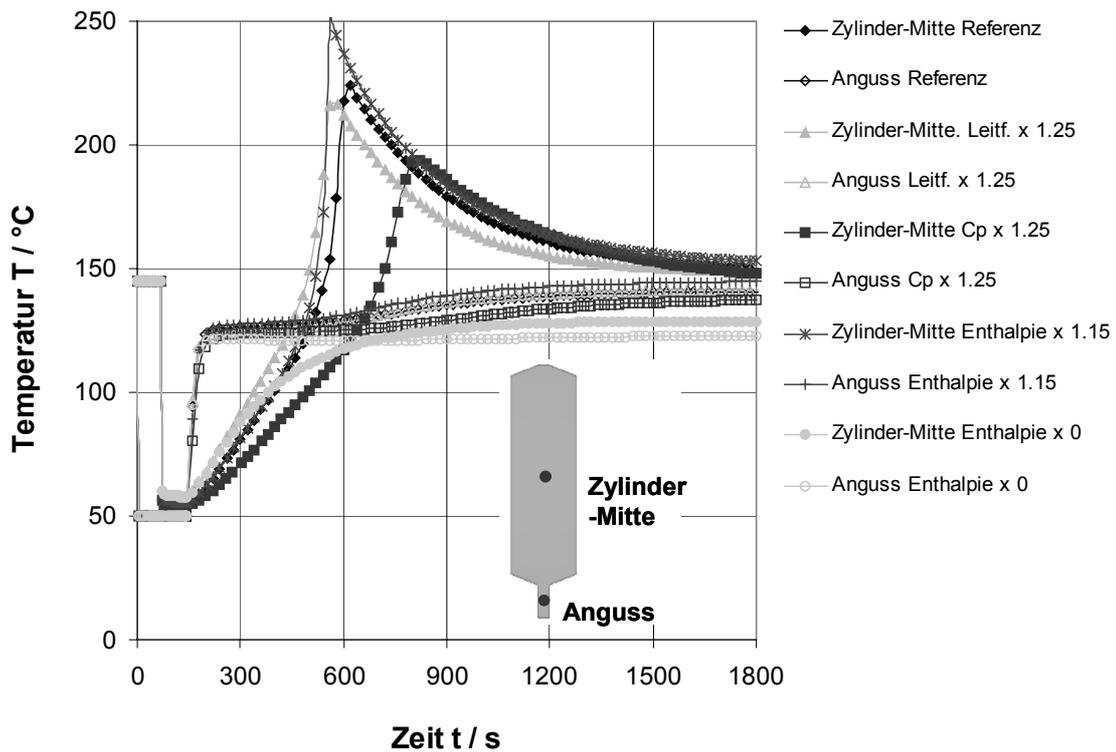


Bild 6.21: Verläufe der Temperatur T über der Zeit t im Zentrum der zylindrischen Kavität und im Anguss berechnet mit variierten Materialeigenschaften.

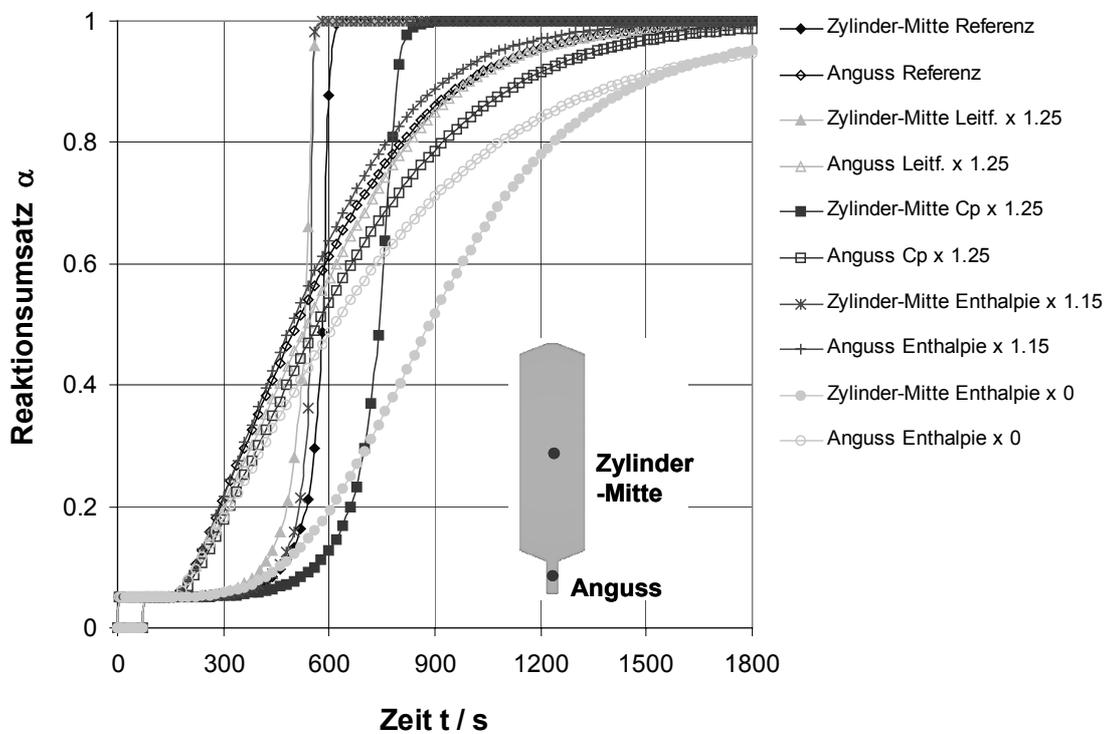


Bild 6.22: Verläufe des Reaktionsumsatzes α über der Zeit t im Zentrum der zylindrischen Kavität und im Anguss berechnet mit variierten Materialeigenschaften.

weniger rasch an als im Angussbereich, da im Vergleich mehr Masse zu erwärmen ist, und erreicht nach $t=400$ s eine Temperatur $T=100$ °C. Mit dem Einsetzen der Vernetzungsreaktion und der damit freigesetzten Wärme steigt die Kurve jedoch sehr stark an und durchläuft bei $t=620$ s ein Maximum von $T=224$ °C. Durch Wärmeabgabe an die Form nähert sich die Temperatur schliesslich kontinuierlich einem Endwert bei $t=30$ min von $T=150$ °C.

In der Zylinder-Mitte ergeben sich mit den Parameter-Variationen die folgenden Kurvenverläufe: Wird mit einer um 25 % erhöhten Wärmeleitfähigkeit λ gerechnet, so tritt eine um 3 % kleinere Temperaturspitze $T=217$ °C nach $t=582$ s und damit 38 s früher auf. Bei der Simulation mit der um 25 % erhöhten spezifischen Wärme C_p verschiebt sich das mit $T=194$ °C um 13 % kleinere Temperatur-Maximum hin zu einem um 201 s späteren Zeitpunkt $t=821$ s. Für die um 15 % erhöhte Reaktionsenthalpie ΔH errechnet sich nach $t=560$ s eine Temperaturspitze $T=251$ °C. Es liegt ein um 12 % höheres Maximum vor, welches 60 s früher auftritt. Für die Rechnung mit der Reaktionsenthalpie $\Delta H=0$ J/g und die um 25 % erhöhte Wärmeleitfähigkeit λ nähert sich die Temperatur asymptotisch dem Wert, der sich ohne Energieeintrag durch die Vernetzungsreaktion durch Wärmeaustausch zwischen Form und NPC-Mischung einstellt.

Im Angussbereich sind die Unterschiede weniger deutlich erkennbar: Die Temperaturverläufe der Referenzrechnung und der Simulation mit erhöhter Wärmeleitfähigkeit sind annähernd deckungsgleich. Die Ergebnisse bei höherer Reaktionsenthalpie liegen geringfügig über, jene bei höherer spezifischer Wärme geringfügig unter den Referenzergebnissen. Ohne Berücksichtigung der freiwerdenden Reaktionswärme verläuft die Temperaturkurve nach dem raschen Anstieg auf die sich einstellende Formtemperatur horizontal.

Bild 6.22 zeigt die berechneten Verläufe des Reaktionsumsatzes α über der Zeit t im Anguss und im Zentrum der zylindrischen Kavität für die Referenzwerte und die Parameter-Variationen. Der dargestellte Kurvenverlauf der Referenzrechnung für den Anguss erklärt sich folgend: Nach $t=5$ s passiert die Mischung mit dem gewählten Anfangsumsatz $\alpha_{\text{initial}}=0.05$ die Zelle im Angussbereich, für welche die Ergebnisse dargestellt werden; der Reaktionsumsatz steigt daher sprunghaft von Null auf diesen Wert an. Der Anfangsumsatz wird angenommen, um den Reaktionsfortschritt beim Mischen und während der Verweilzeit im Drucktopf zu erfassen. Kurz nach dem Füllende zur Zeit $t=2$ min 20 s und dem raschen Anstieg der Temperatur in der NPC-Mischung im Anguss setzt die Vernetzungsreaktion ein. Nach ca. 680 s wird im Anguss der Gelierumsatz $\alpha_{\text{gel}}=0.69$ erreicht und nach 30 min vollständige Vernetzung.

In der Zylinder-Mitte stellt sich für die Referenzrechnung der nachstehend beschriebene Verlauf des Reaktionsumsatzes ein: Nach $t=1$ min 10 s, der halben Füllzeit, passiert die Mischung mit dem gewählten Anfangsumsatz $\alpha_{\text{initial}}=0.05$ die Zelle in der Zylinder-Mitte, für welche die Ergebnisse dargestellt werden; der Reaktionsumsatz steigt daher sprunghaft von Null auf diesen Wert an. Die Reaktion setzt im Vergleich zum Angussbereich zwar später ein, der Reaktionsumsatz steigt dann aber stark an, so dass in der Bauteil-Mitte der Gelierumsatz $\alpha_{\text{gel}}=0.69$ zur Zeit $t=590$ s früher erreicht wird und das betrachtete Zentrum nach 640 s bereits vollständig vernetzt ist.

Aus den Umsatzkurven der Parameter-Variationen für die Bauteil-Mitte werden die zeitlichen Verschiebungen, die zuvor bei den Temperaturkurven diskutiert wurden, ebenfalls ersichtlich. Bei höherer Wärmeleitfähigkeit und höherer Reaktionsenthalpie erfolgt der steile

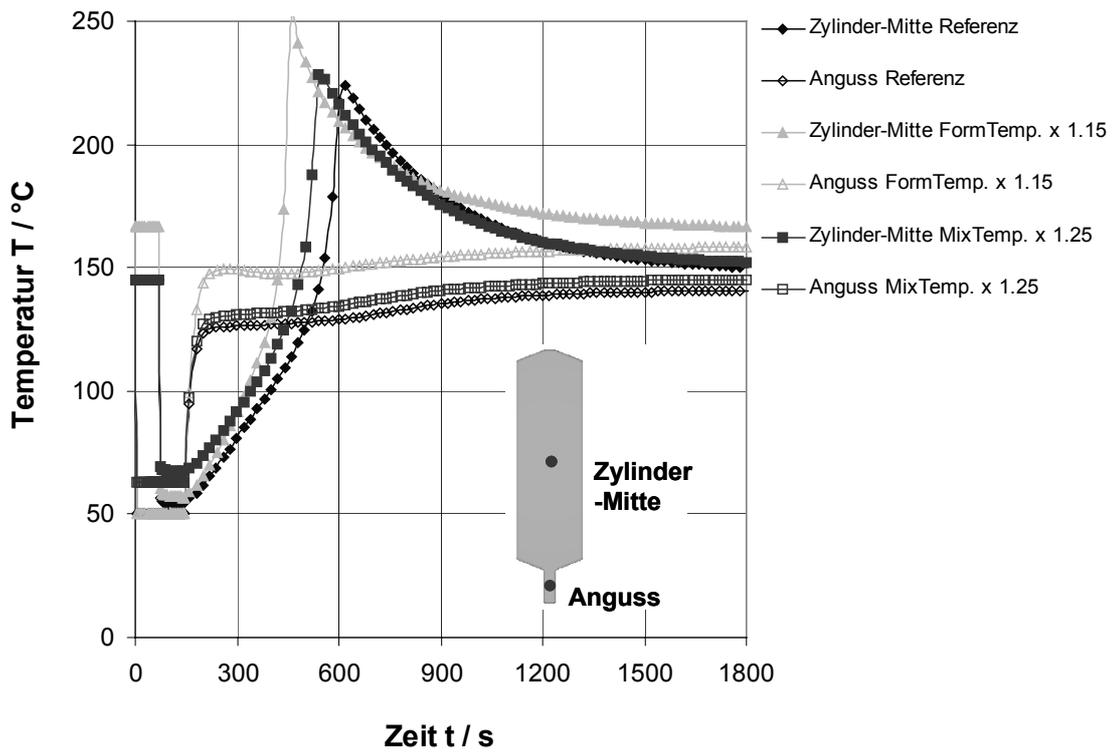


Bild 6.23: Verläufe der Temperatur T über der Zeit t im Zentrum der zylindrischen Kavität und im Anguss berechnet mit unterschiedlichen Prozessparametern.

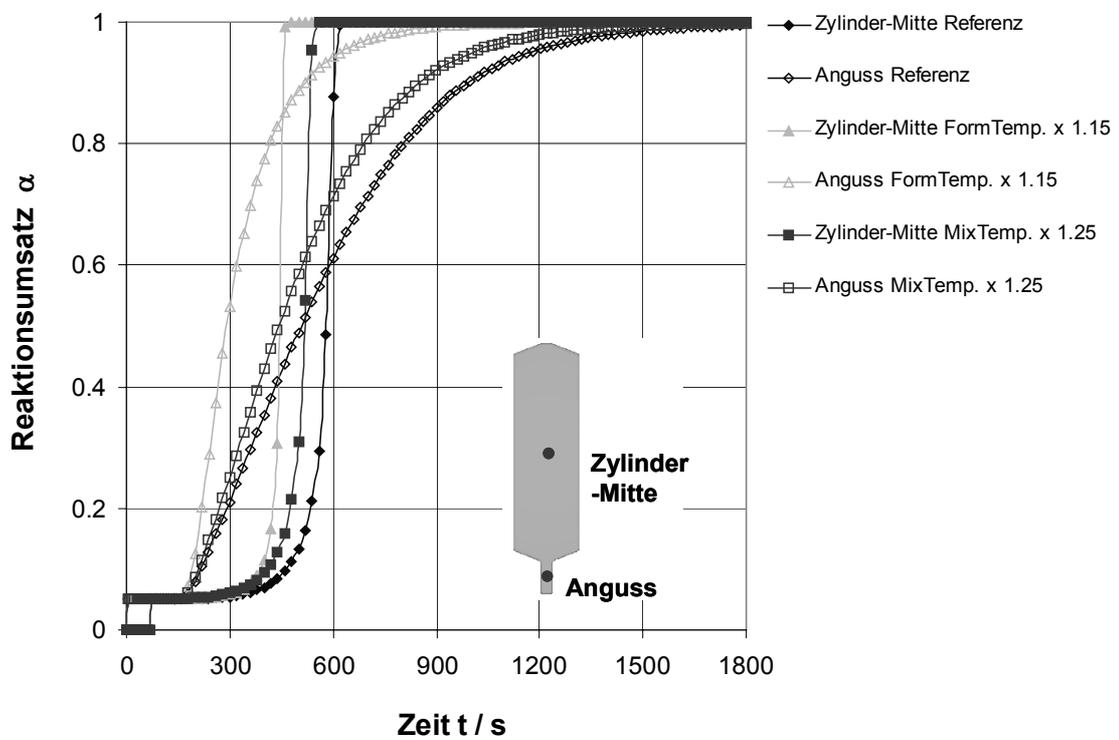


Bild 6.24: Verläufe des Reaktionsumsatzes α über der Zeit t im Zentrum der zylindrischen Kavität und im Anguss berechnet mit unterschiedliche Prozessparametern.

Anstieg der Umsatzkurven ca. 60 s früher, für die höhere spezifische Wärme ca. 180 s später. Im Angussbereich steigt der Umsatzgrad bei höherer Reaktionsenthalpie etwas stärker, bei höherer spezifischer Wärme weniger stark als für die Referenz. Auffallend ist, dass bei einer Vernachlässigung der Reaktionswärme, der Angussbereich vor der Zylinder-Mitte geliert und nach 30 min beide Bereiche einen Umsatzgrad von lediglich 0.95 aufweisen.

Um den Einfluss der Prozessparameter Formtemperatur, Mischungstemperatur und Füllzeit auf die Rechenergebnisse abschätzen zu können, werden auch diese in den Simulationen variiert (Tabelle 6.2). Bild 6.23 zeigt die berechneten Verläufe der Temperatur T über der Zeit t im Anguss und im Zentrum der zylindrischen Kavität einerseits für die Referenzrechnung mit einem Temperaturgradienten über der Formhöhe von oben $T_o=152\text{ °C}$ und unten $T_u=147\text{ °C}$, einer Mischungstemperatur von $T_{\text{mix}}=50\text{ °C}$ und einer Füllzeit von $t=2\text{ min }20\text{ s}$ und andererseits für Simulationen mit um 25 % erhöhter Mischungstemperatur und um 15 % erhöhter Formtemperatur. Demnach ergibt sich bei einer Erhöhung der Mischungstemperatur um 25 % in der Zylinder-Mitte eine Temperaturspitze von $T=229\text{ °C}$ zur Zeit $t=539\text{ s}$. Damit liegt gegenüber der Referenz eine um 2 % höhere Maximal-Temperatur vor, die 81 s früher eintritt. Werden die Formtemperaturen um 15% angehoben, errechnet sich nach 460 s ein Temperatur-Maximum von 253 °C . Dies ergibt gegenüber der Referenz eine Temperaturerhöhung des Maximums um 13 %, und eine Verschiebung hin zu kürzeren Zeiten um 160 s. Mit der Erhöhung von Mischungs- und Formtemperatur, stellen sich nach 30 min höhere Temperaturen im Anguss und im Zentrum ein.

Bild 6.24 zeigt die berechneten Verläufe des Reaktionsumsatzes α über der Zeit t für die eben erwähnten Prozessparameter. Der steile Anstieg der Umsatzkurve in der Bauteil-Mitte verschiebt sich im Vergleich zur Referenz mit der 25 %-igen Erhöhung der Mischungstemperatur um ca. 60 s und mit der 15 %-igen Erhöhung der Formtemperatur um ca. 120 s hin zu kürzeren Zeiten. Mit der hohen Formtemperatur steigt jedoch der Vernetzungsgrad im Angussbereich so rasch, dass dieser bereits nach $t=359\text{ s}$ geliert und damit vor der Zylinder-Mitte, welche nach $t=450\text{ s}$ den Gelierumsatz $\alpha_{\text{gel}}=0.69$ erreicht. Eine Schwundkompensation im Bauteil durch Nachdrücken von Masse ist aufgrund des frühzeitig gelierten Angusses bei Erhöhung der Formtemperatur um 15 % nicht mehr möglich.

In Bild 6.25 werden die berechnet Temperaturen T über der Zeit t für die beiden Füllzeiten 140 s und 225 s an den zwölf Positionen der im Experiment gesetzten Thermolemente der oberen, mittleren und unteren Ebene dargestellt. Die Kurvenverläufe für die Füllzeit $t=140\text{ s}$ lassen sich folgend interpretieren: Zu Beginn liegt im Formhohlraum die vorgegebene Temperatur vor. Nach einer gewissen Zeit passiert die Mischung mit der bis dahin erreichten Temperatur die Zelle, für welche die Ergebnisse dargestellt werden; die Temperatur sinkt daher sprunghaft auf diesen Wert ab. Dieses sprunghafte Absinken auf die jeweilige Mischungstemperatur erfolgt, da der Zylinder von unten gefüllt wird, für die Positionen der unteren Thermolemente TE12÷TE15 zuerst, gefolgt von TE7÷TE10 in der Mitte und den TE2÷TE5 oben. Während der Füllphase nimmt die NPC-Mischung Wärme auf, daher weisen die Temperaturen der Mischung oben mit langer Verweilzeit in der Form bei TE2÷TE5 am Ende der Füllphase die höchsten Temperaturen auf. In der Mitte bei TE7÷TE10 liegen diese tiefer und am geringsten sind die Temperaturen im unteren Bereich bei TE12÷TE15, da hier ständig frische Mischung nachgefördert wird. So errechnet sich mit Füllende für die Position im Zentrum oben TE5 eine minimale Temperatur $T=74\text{ °C}$, in der Mitte bei TE10 eine

minimale Temperatur $T=60\text{ °C}$ und unten bei TE15 eine minimale Temperatur $T=52\text{ °C}$. In radiale Richtung betrachtet liegen diese Temperaturen umso höher, je näher sich die entsprechende Position an der Formwand befindet. So ergibt sich mit Füllende beispielsweise für die untere Ebene bei TE12, der Position die der Formwand am nächsten liegt, eine Temperatur $T=86\text{ °C}$, bei TE13 eine Temperatur $T=61\text{ °C}$, bei TE14 eine Temperatur $T=55\text{ °C}$ und wie bereits erwähnt für das Zentrum bei TE15 eine Temperatur $T=52\text{ °C}$.

Mit dem Füllende nach $t=2\text{ min } 20\text{ s}$ steigt die Temperatur der NPC-Mischung im Bauteil an. Dieser Anstieg erfolgt in den drei Ebenen für die jeweiligen Positionen zu Beginn des Wärmetransfers stärker, flacht dann mit kleiner werdender Temperaturdifferenz ab, um schliesslich mit dem Einsetzen der exothermen Vernetzungsreaktion wieder steiler auszufallen. Je näher dem Zentrum und je höher, umso gleichmässiger verläuft der Anstieg bis zum Einsetzen der exothermen Vernetzungsreaktion.

So verläuft zu Beginn der Temperaturanstieg für die Positionen TE2, TE7 und TE12 nahe der Formwand am stärksten, flacht dann aber merklich ab um schliesslich nach leichtem Anstieg in den Temperaturspitzen von 166 °C , 162 °C und 161 °C zu gipfeln. Im Zentrum des Zylinders für die Positionen TE5, TE10 und TE15 steigt die Temperatur annähernd gleichmässig, bis mit einsetzender Vernetzung und der damit freigesetzten Wärme der Kurvenverlauf steil anzusteigen beginnt. Hier werden auch mit $T=226\text{ °C}$ zur Zeit $t=500\text{ s}$, $T=218\text{ °C}$ zur Zeit $t=620\text{ s}$ und $T=215\text{ °C}$ zur Zeit $t=700\text{ s}$ die höchsten Temperaturspitzen errechnet. Mit der Entfernung vom Zentrum bzw. der Annäherung an die Formwand verläuft dieser Anstieg weniger steil, es werden auch kleinere Temperaturspitzen erzielt. Die generierte Reaktionswärme wird rascher aus den formnahen Bereichen an die Form abgegeben.

Bei der längeren Füllzeit $t=225\text{ s}$ zeigen sich grundsätzlich ähnliche Kurvenverläufe. Die im Temperaturverlauf erzielten Temperatur-Minima liegen jedoch höher, da die Masse mehr Wärme während der Füllphase aufnehmen kann. So errechnet sich mit Füllende für die Position im Zentrum oben TE5 eine minimale Temperatur $T=83\text{ °C}$, in der Mitte bei TE10 eine minimale Temperatur $T=67\text{ °C}$ und unten bei TE15 eine minimale Temperatur $T=55\text{ °C}$. Die Temperaturkurven der Phasen nach dem Füllen verschieben sich entsprechend der Differenz der Füllzeiten, also ca. um 80 s , horizontal hin zu späteren Zeiten. Die Maximal-Werte der Temperaturen liegen um $\Delta T=2-4\text{ °C}$ geringfügig tiefer als bei der kürzeren Füllzeit.

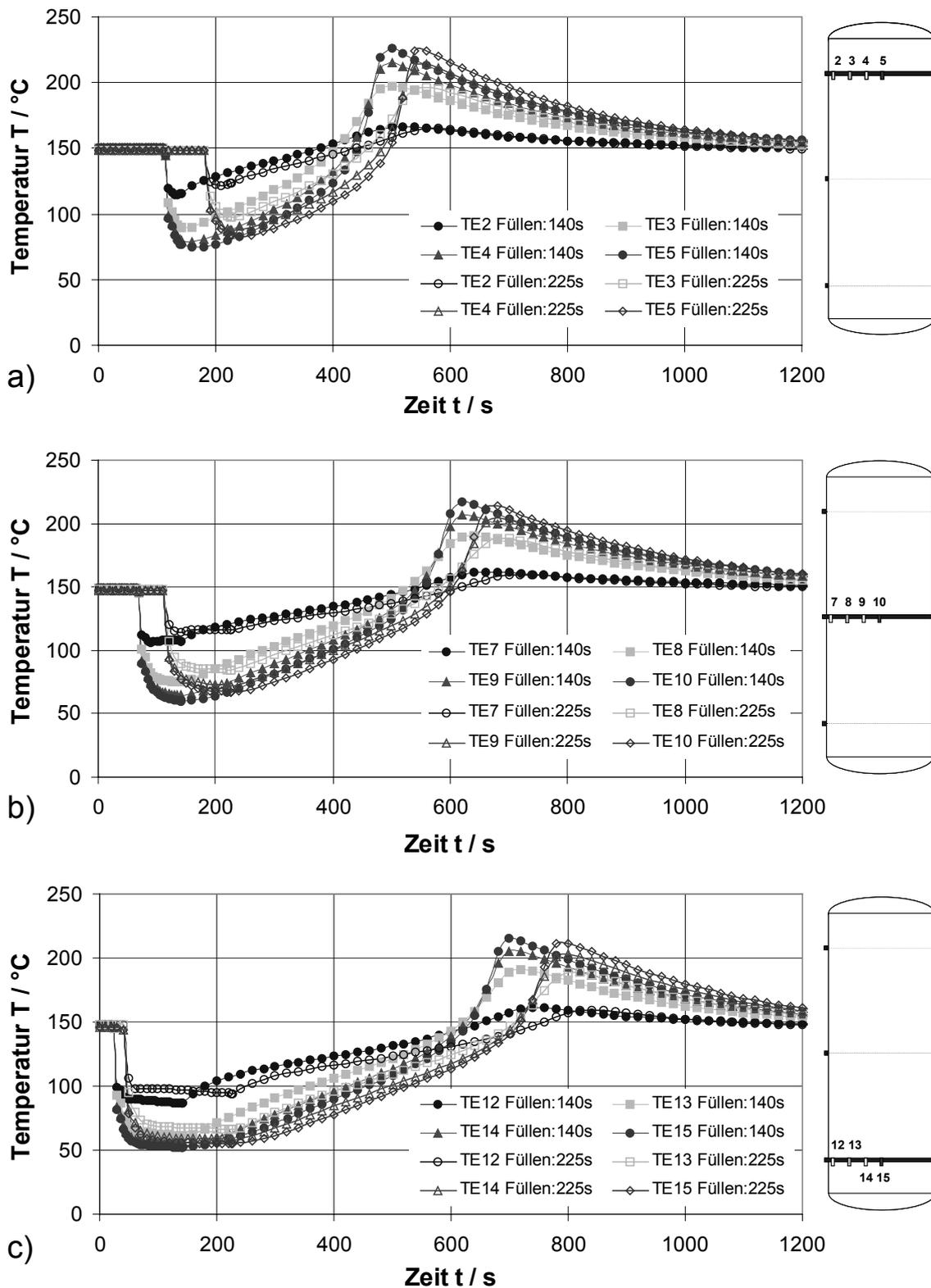


Bild 6.25: Berechnete Temperaturen T über der Zeit t für die Füllzeiten 140 s und 225 s an den Positionen der Thermoelemente der a) oberen, b) mittleren und c) unteren Ebene.

6.2.3 Füll- und Härtungsberechnungen an der Verbundisolator-Form

Für die Simulation der Herstellung des Verbundisolators im automatischen Druckgelieren, deren Ergebnisse in den Bildern 6.26÷6.31 dargestellt und in der Folge diskutiert werden, wurden folgende Prozessparameter und Randbedingungen angenommen: Zu Giessbeginn beträgt die Temperatur der Form einheitlich $T_{\text{form}}=140\text{ °C}$. Die aufbereitete NPC-Reaktionsharzmasse hat eine Temperatur von $T_{\text{mix}}=50\text{ °C}$ und die Form wird in 4 min 36 s von unten gefüllt. Die äusseren Formwände werden als völlig isolierte Wände betrachtet, es kommt zu keinem Wärmeaustausch mit der Umgebung.

Bild 6.26 zeigt die Verteilung der Temperatur T in der NPC-Mischung während der Füllphase zu verschiedenen Zeiten t für die vorgegebene Füllzeit $t=276\text{ s}$. Die Kavität wird über den Anguss im unteren Bereich des mittleren Schirmes angegossen. Sobald dieser genügend hoch befüllt ist, fliesst das Material über den Bereich unter dem Insert in die nächsten links und rechts liegenden Schirme. Die Strömung reisst hierbei ab. Nach 2 min 30 s ist die untere Hälfte der Verbundisolator-Form gefüllt. Die Flüssigkeit steigt gleichmässig hoch und umschliesst nach 3 min 20 s das Insert bereits völlig. In allen fünf Schirmen wird der oberste Punkt gleichzeitig erreicht werden; dort ist die Form zu entlüften. Für die Zeit $t=4\text{ min }10\text{ s}$ wird eine Schnittansicht in der y/z -Ebene bei $x=0\text{ mm}$ bzw. in der Formtrennebene dargestellt. Daraus ist zu erkennen, dass der Anguss und der untere Bereich des mittleren Schirmes zu diesem Zeitpunkt der Füllphase die kleinsten Temperaturen aufweist. Obwohl die Form noch nicht vollständig gefüllt ist, ergeben sich für die beiden äussersten Schirme links und rechts bereits Temperaturen um $T=423\text{ K}$, die um $\Delta T=10\text{ °C}$ über der Formtemperatur liegen, d.h. hier hat die exotherme Vernetzungsreaktion bereits eingesetzt und Wärme erzeugt. Ansonsten kann die Temperaturverteilung als günstig bezeichnet werden mit angussfern grösseren Temperaturen als angussnah.

In Bild 6.27 wird die Verteilung der Temperatur T in der NPC-Mischung während der Füllphase zu verschiedenen Zeiten t für eine wesentlich kürzere Füllzeit $t=27\text{ s}$ dargestellt. Aufgrund der hohen Füllgeschwindigkeit und der sich einstellenden Druckverteilung zeigen die einzelnen Schirme unterschiedliche Füllstände, wobei der Schirm in der Mitte zuerst vollständig gefüllt wird. Die beide Schirme in der Darstellung rechts vom Anguss weisen während des Füllens stets einen etwas höheren Füllstand auf als jene auf der linken Seite. Für die Zeit $t=25\text{ s}$ wird eine Schnittansicht in der y/z -Ebene bei $x=0\text{ mm}$ bzw. in der Formtrennebene dargestellt. Daraus ist zu erkennen, dass auch hier eine günstige Temperaturverteilung vorliegt, mit angussfern grösseren Temperaturen als angussnah. Die Temperaturen liegen noch in allen Bereichen unter der Formtemperatur.

Die Verteilung der Temperatur T in der Form und den Einlegeteilen zu verschiedenen Zeiten t während der Füllphase und der Nachdruckphase wird aus Bild 6.28 ersichtlich. Die Form wird entsprechend dem Fortschreiten der einströmenden kalten Mischung gekühlt, so dass am Ende der Füllphase die Bereiche um den Anguss um ca. $\Delta T=10\div13\text{ °C}$ und um den mittleren Schirm um ca. $\Delta T=7\div10\text{ °C}$ geringere Temperaturen aufweisen und die maximal auftretenden Formtemperatur mit $T=410\text{ K}$ um $\Delta T=3\text{ °C}$ geringer ausfällt als zu Beginn. Auffallend ist die starke Abkühlung um $\Delta T=27\text{ °C}$ des stabförmige Einlegeteils in der Mitte, welches mit Füllende eine Temperatur von 386 K besitzt. In der nachfolgenden Nachdruckphase wird mit

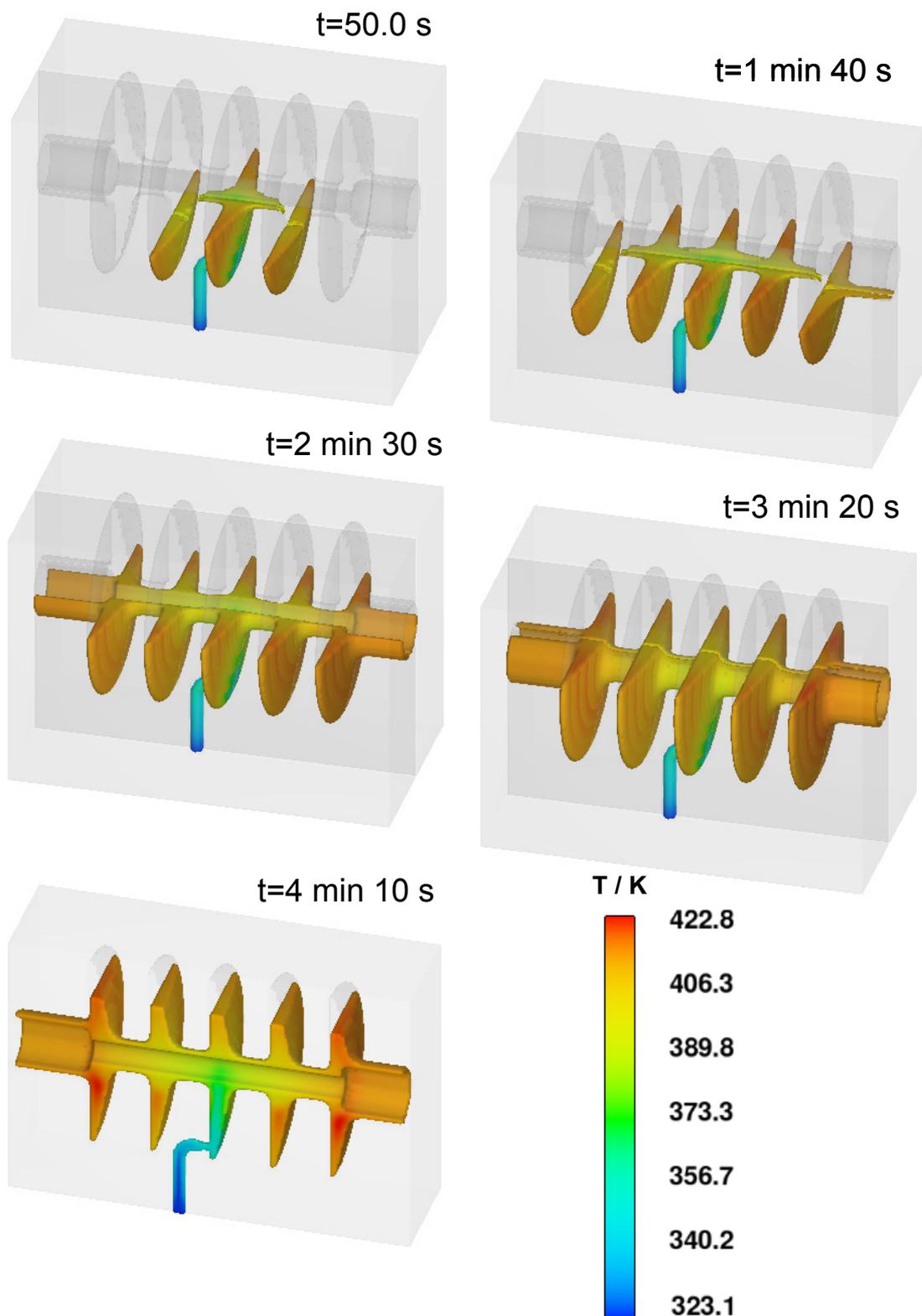


Bild 6.26: Verteilung der Temperatur T in der NPC-Reaktionsharzmasse während der Füllphase zu verschiedenen Zeiten t bei einer Füllzeit von 276 s.

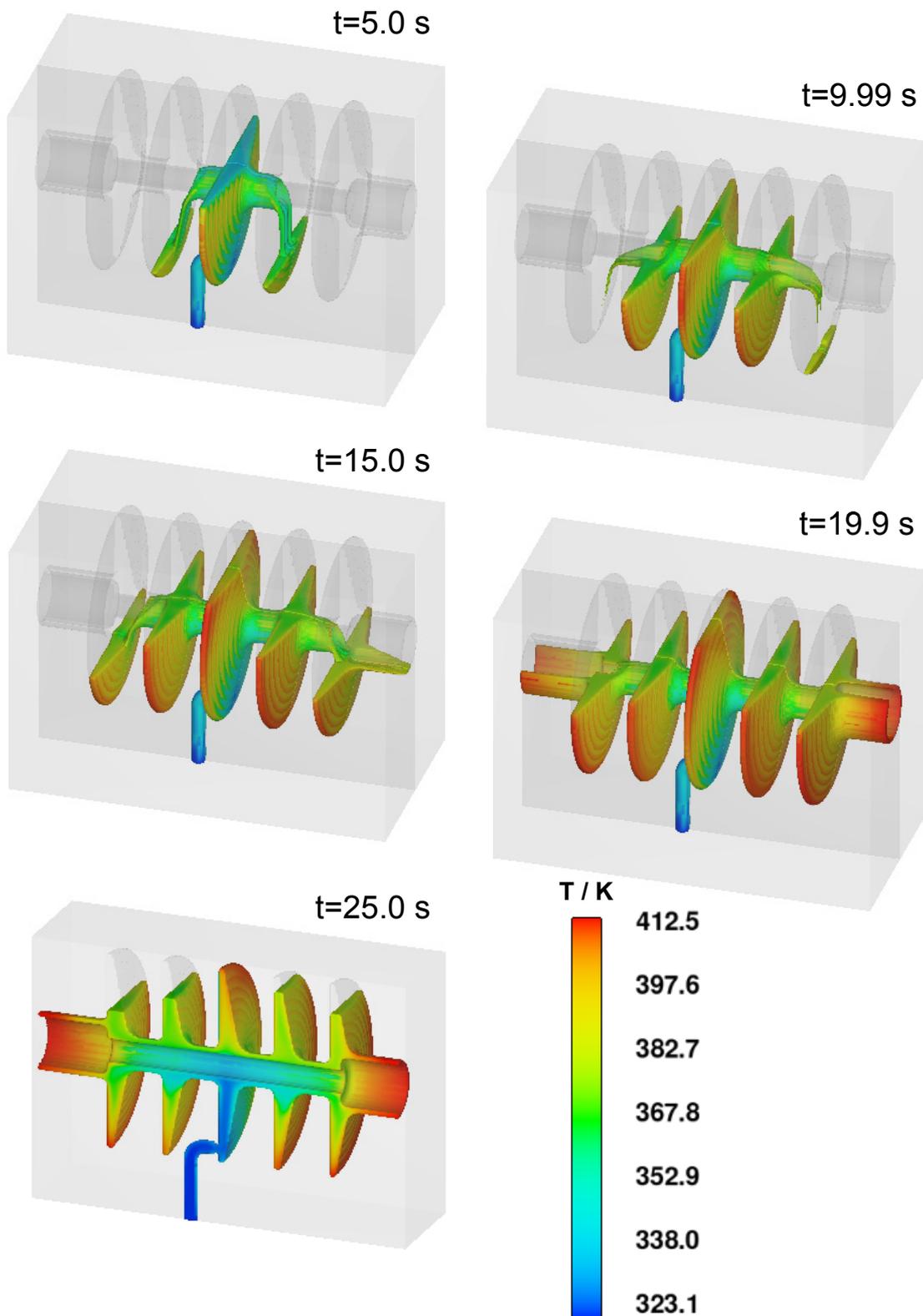


Bild 6.27: Verteilung der Temperatur T in der NPC-Reaktionsharzmasse während der Füllphase zu verschiedenen Zeiten t für eine sehr kurze Füllzeit von 27 s.

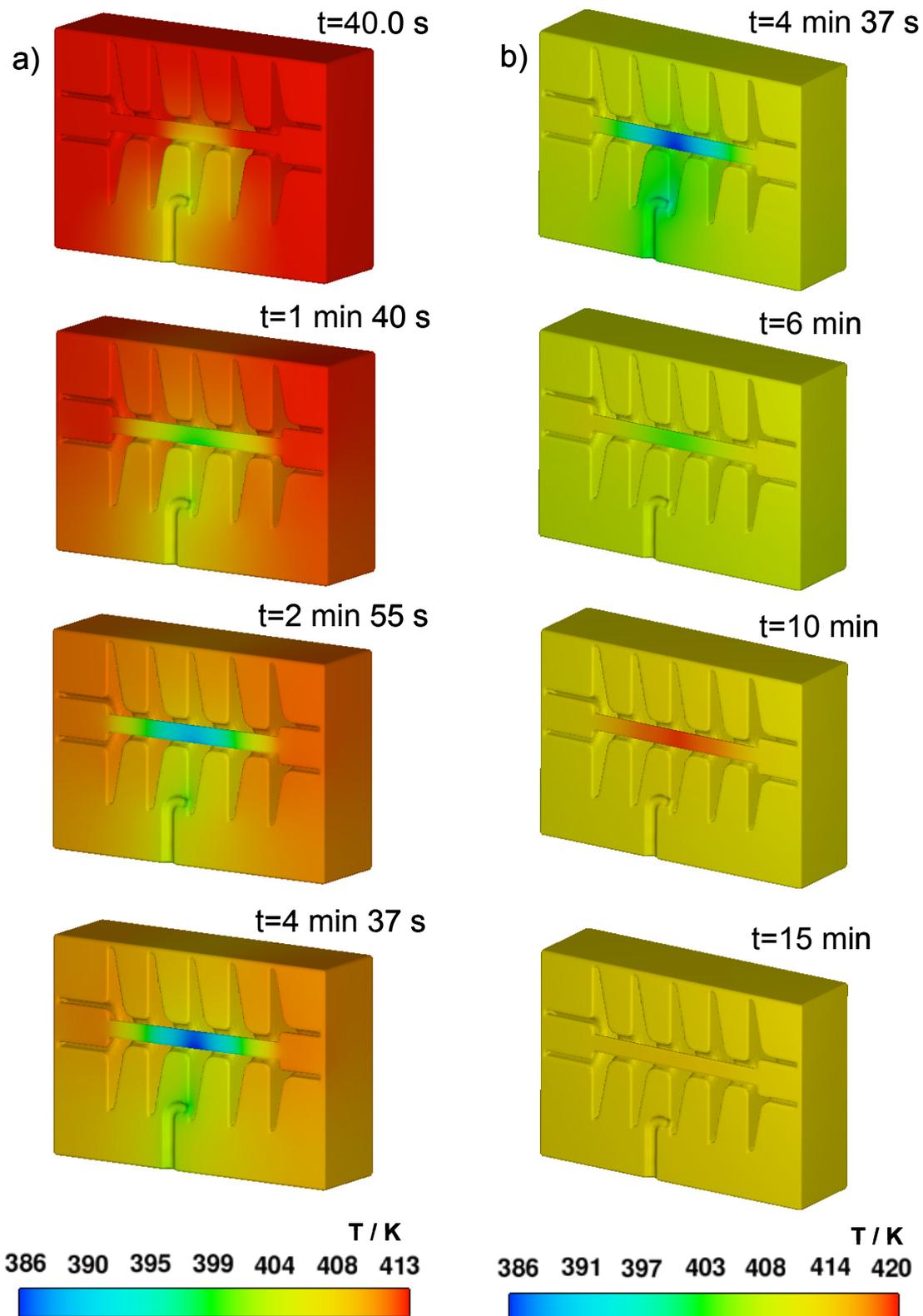


Bild 6.28: Verteilung der Temperatur T in der Form und den Einlegeteilen zu verschiedenen Zeiten t während a) der Füllphase und b) der Nachdruckphase bei einer Füllzeit von 276 s. Schnittansicht in der y/z -Ebene bei $x=0$ mm.

der exothermen Vernetzung Reaktionswärme freigesetzt und an die Form abgegeben. Nach $t=10$ min herrschen im zuvor stark abgekühlte Einlegeteil bereits wieder Temperaturen von $T=420$ K vor. Zur Zeit $t=15$ min erreicht die Form wieder ihre ursprüngliche Temperatur $T=413$ K und in der Mitte des Einlegeteils liegt die Temperatur bei $T=414$ K.

Bild 6.29 gibt die Verteilung der Temperatur T in der NPC-Masse während der Nachdruckphase für die Zeiten $t=4$ min 37 s; 6 min; 10 min; 15 min wieder, wobei sich die Skalierung in den Darstellungen jeweils ändert. Die Temperaturspitzen werden demnach in den dickwandigen Bereichen der Schirme errechnet und wandern von den beiden äusseren Schirmen im Verlauf der Reaktion in Richtung mittlerer Schirm. Nach $t=6$ min liegen Maxima von $T=430$ K im äussersten linken Schirm vor und vier Minuten später bei $t=10$ min liegt das Maximum von $T=423$ K im dickwandigen Bereich des mittleren Schirms. Nach $t=15$ min bewegen sich die Temperaturen zwischen $T=413\div 414$ K, womit nur mehr minimale Unterschiede vorhanden sind.

In Bild 6.30 wird die Verteilung des Reaktionsumsatzes α in der NPC-Masse während der Nachdruckphase für die Zeiten $t=4$ min 37 s; 6 min; 10 min; 15 min; 20 min illustriert. Am Ende der Füllphase liegen die Umsatzgrade im unteren Bereich der Schirme links und rechts des mittleren Schirms mit $\alpha=0.5\div 0.66$ voran. Hier befindet sich die NPC-Mischung mit der längsten Verweilzeit in der Form. Der untere Bereich des mittleren Schirms und die dünnwandige Region um den eingelegten Stab weisen zu diesem Zeitpunkt den vorgegebenen Anfangsumsatzgrad auf. Nach $t=6$ min gelieren diese unteren Bereiche der vier äusseren Schirme. Zur Zeit $t=10$ min liegen Umsatzgrade zwischen $\alpha=0.71\div 0.93$ vor und zur Zeit $t=15$ min Umsatzgrade zwischen $\alpha=0.93\div 0.98$, wobei der untere Bereich des mittleren Schirms und die dünnwandige Region um den eingelegten Stab stets die kleineren Werte einnehmen. Nach $t=20$ min bewegen sich die Umsatzgrade zwischen $\alpha=0.98\div 0.99$. In Bild 6.31a wird deren Verteilung für $t=20$ min mit entsprechender Skalierung nochmals veranschaulicht. Hieraus wird ersichtlich, dass der Anguss und der Bereich des unteren mittleren Schirms etwas im Umsatzgrad zurückliegen, da diese Stellen der Form am stärksten abkühlen und Masse mit der kürzesten Verweilzeit angetroffen wird. Andererseits wird dargelegt, dass in den dickwandigeren Bereichen die Reaktionswärme einen Beitrag leistet, um maximale Umsatzgrade zu erzielen. Wohingegen die dünnwandigeren Bereiche zwischen den einzelnen Schirmen, in denen weniger Reaktionswärme freigesetzt wird bzw. der Wärmeaustausch mit den Formwänden rascher erfolgt, etwas im Reaktionsumsatz zurückliegen. Die Differenz zwischen dem kleinsten und grössten Umsatzgrad liegt bei $\Delta\alpha=1.4\%$. Bild 6.31b legt die Glasübergangstemperaturen T_g zum selben Zeitpunkt dar, wobei die Differenz zwischen dem kleinsten und grössten Wert der Glastemperatur $\Delta T_g = 3.4$ °C ausmacht. Zur hier nicht angeführten Zeit $t=22$ min reduzieren sich die Differenzen der Extremwerte für den Reaktionsumsatz auf $\Delta\alpha=0.9\%$ und für die Glastemperatur auf $\Delta T_g = 2$ °C.

Um den Einfluss der Prozessparameter Inserttemperatur, Formtemperatur und Mischungstemperatur auf die Rechenergebnisse abschätzen zu können, werden diese in den Simulationen variiert (Tabelle 6.5). Bild 6.32 zeigt die berechneten Verläufe der Temperatur T über der Zeit t im Anguss und an drei Stellen der Kavität einerseits für die Referenzrechnung mit einer Formtemperatur von $T_{\text{form}}=140$ °C, einer Mischungstemperatur von $T_{\text{mix}}=50$ °C und einer Füllzeit von $t=4$ min 36 s und andererseits für Simulationen mit um 15 % erhöhter Inserttemperatur, um 60 % erhöhter Mischungstemperatur und um 15 % erhöhter Formtemperatur bei Beibehaltung der hohen Mischungstemperatur.

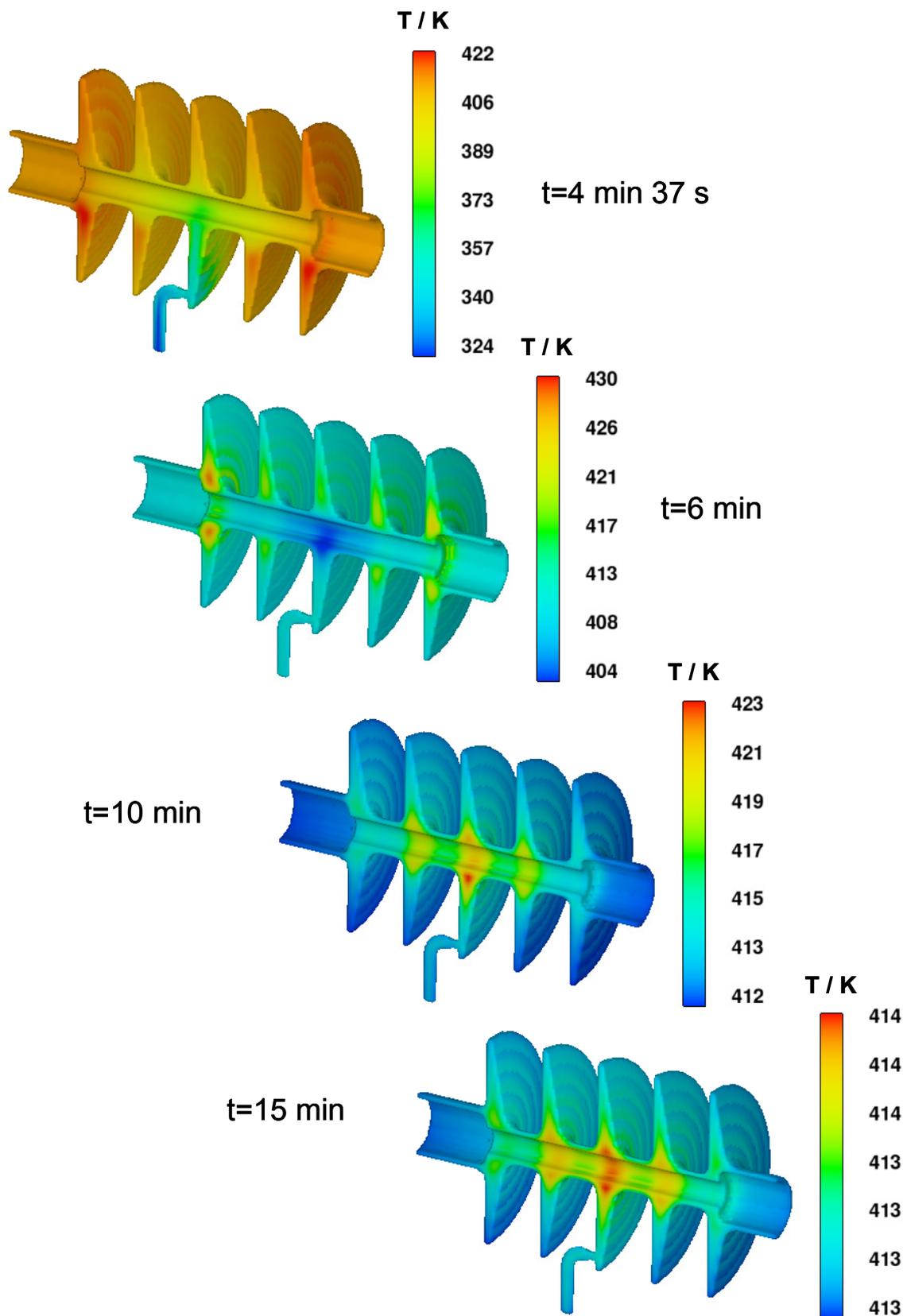


Bild 6.29: Verteilung der Temperatur T in der NPC-Reaktionsharzmasse zu verschiedenen Zeiten t während der Nachdruckphase. Schnittansicht in der y/z -Ebene bei $x=0$ mm.

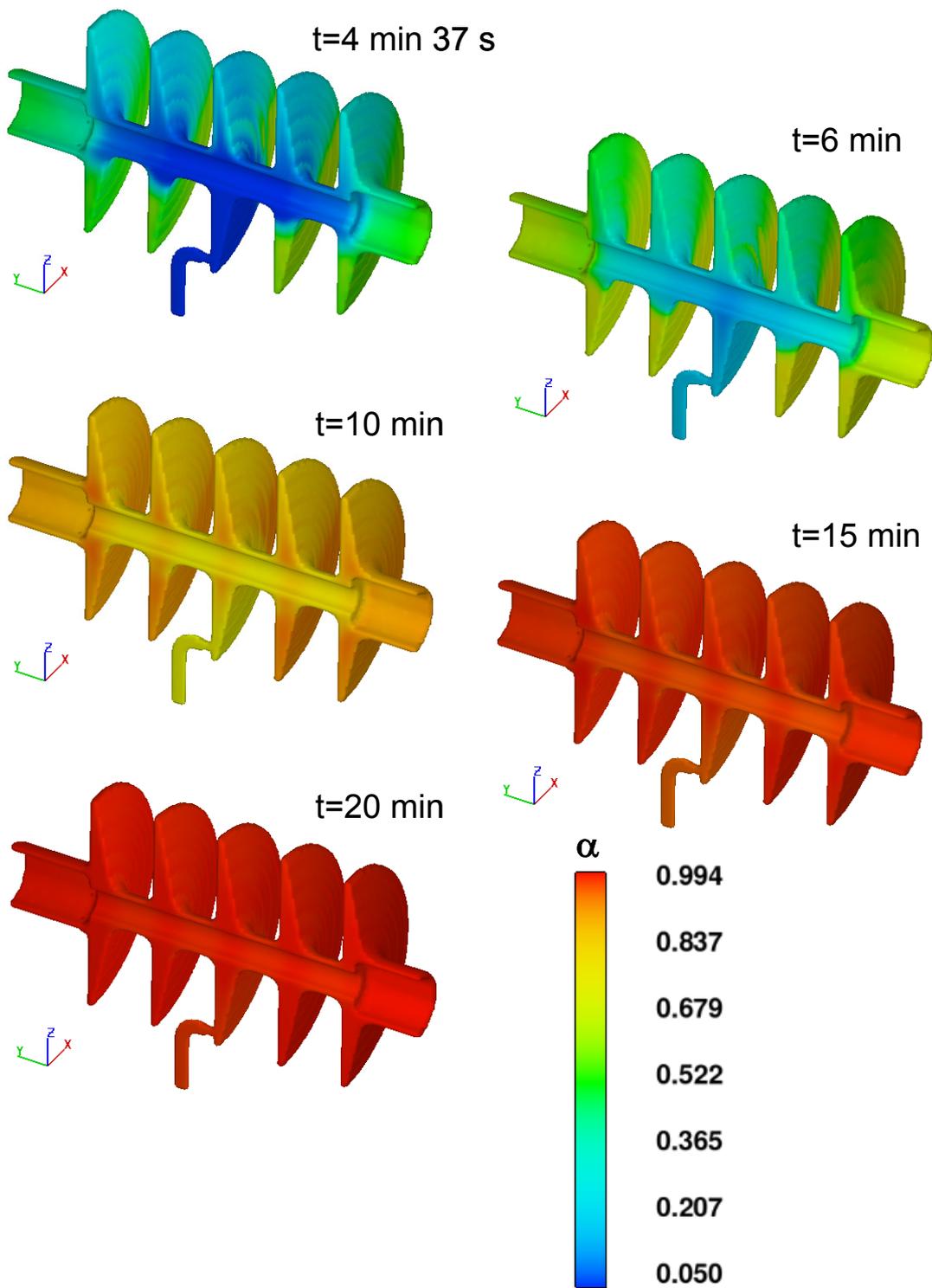


Bild 6.30: Verteilung des Reaktionsumsatzes α in der NPC-Reaktionsharzmasse zu verschiedenen Zeiten t während der Nachdruckphase. Schnittansicht in der y/z -Ebene bei $x=0$ mm.

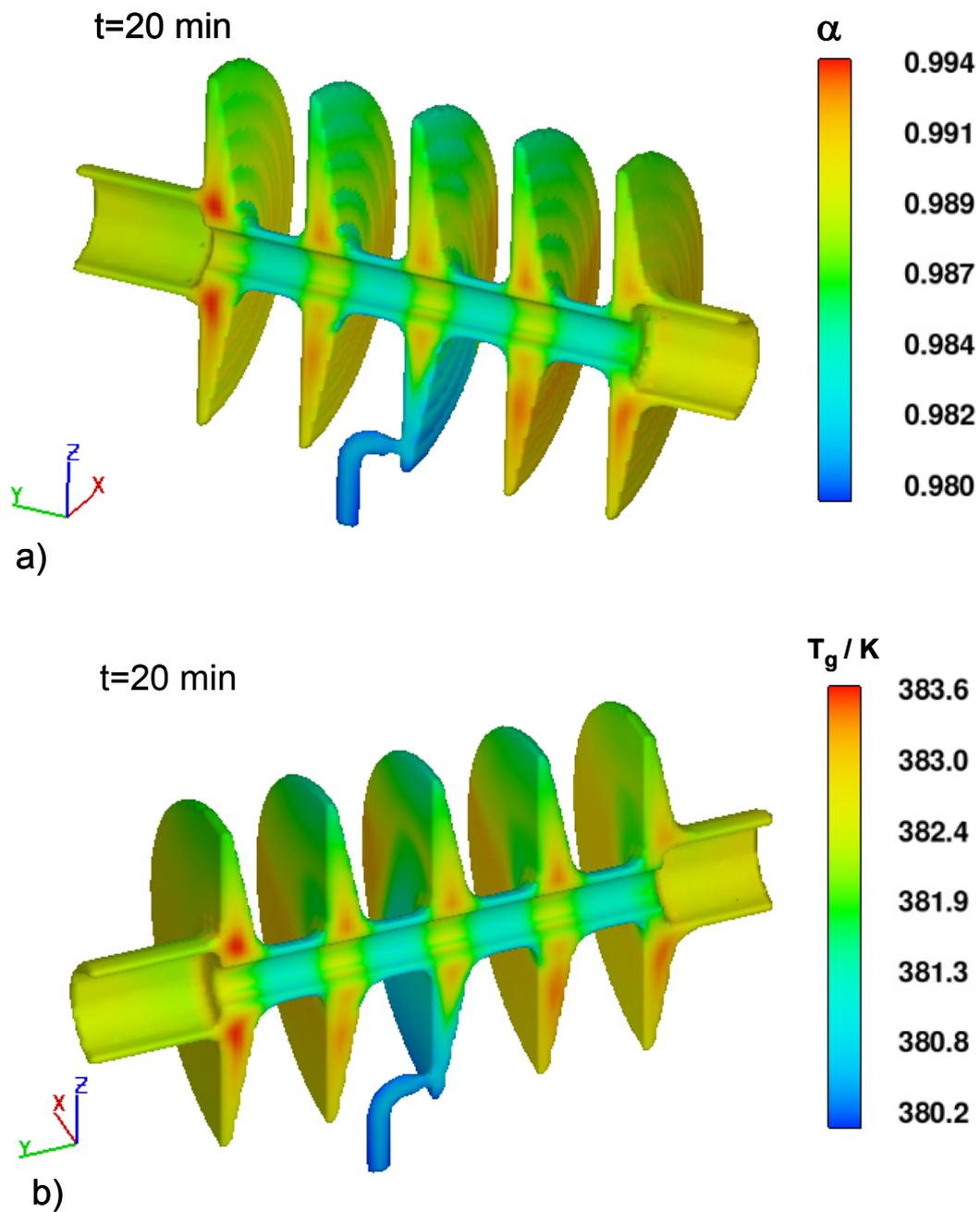


Bild 6.31: Verteilung a) des Reaktionsumsatzes α und b) der Glasübergangstemperatur T_g in der NPC-Reaktionsharzmasse zur Zeit $t=20$ min während der Nachdruckphase. Schnittansicht in der y/z-Ebene bei $x=0$ mm.

Die in Bild 6.32 dargestellten Kurvenverläufe der Referenzrechnung erklären sich folgend: Zu Beginn liegt im Formhohlraum die vorgegebene Temperatur $T=140\text{ °C}$ vor. Im Angussbereich passiert die Mischung mit $T=50\text{ °C}$ die Zelle, für welche die Ergebnisse dargestellt werden, nach wenigen Sekunden; die Temperatur sinkt daher sprunghaft auf diesen Wert ab. Da während der Füllphase ständig die frische Mischung nachgefördert wird, bleibt die Temperatur konstant und die Kurve verläuft für diese Zeit horizontal. Mit dem Füllende nach $t=276\text{ s}$ steigt die Temperatur der NPC-Mischung im Anguss aufgrund der geringen Massenanhäufung beinahe sprunghaft auf die sich einstellende Formtemperatur an und überschreitet diese mit dem Fortschreiten der Vernetzungsreaktion geringfügig um ca. $\Delta T=0.5\text{ °C}$. Nach $t=65\text{ s}$ passiert die Mischung, die bereits Wärme aufgenommen hat, mit höherer Temperatur $T=130\text{ °C}$ die Zelle IDEX05 im unteren Bereich des linken äusseren Schirms, für welche die Ergebnisse dargestellt werden. Die Temperatur sinkt daher sprunghaft auf diesen Wert ab. Die NPC-Masse fliesst zum untersten Punkt des Schirms und steigt dann wieder hoch. Die Fliessfront trifft dabei ein weiteres Mal auf diese Zelle zur Zeit $t=80\text{ s}$ mit $T=132\text{ °C}$, der Fliessfront folgt nun wieder Masse mit geringerer Temperatur. Kurz nachdem der Flüssigkeitsstand die Berechnungszelle überragt zur Zeit $t=105\text{ s}$ setzt die chemische Reaktion ein und die Kurve erreicht nach 195 s ein Maximum von $T=145\text{ °C}$. Zum Zeitpunkt $t=165\text{ s}$ trifft die NPC-Masse mit $T=124\text{ °C}$ auf die Zelle Punkt4 im dünnwandigen Bereich zwischen dem zentralen Schirm und jenem links davon, für welche die Ergebnisse dargestellt werden. Da diese Stelle während der gesamten weiteren Füllphase durchströmt wird, setzt hier ähnlich wie im Anguss die Vernetzung erst mit Füllende bemerkbar ein. Die Temperaturkurve erreicht trotz der Dünnwandigkeit an dieser Stelle nach 540 s ein Maximum von $T=144.5\text{ °C}$, aufgrund der Reaktionswärmen die links und rechts in den dickwandigeren Schirmbereichen generiert werden. Schliesslich erreicht die Giessharzmasse nach $t=250\text{ s}$ die Zelle IDEX02 im oberen Bereich des rechten äusseren Schirms, für welche die Ergebnisse dargestellt werden. Mit Füllende beginnt der Temperaturanstieg und die Kurve erreicht nach 350 s ein Maximum von $T=144\text{ °C}$.

Demnach hat eine Erhöhung der Inserttemperatur um 15% nur geringfügige Auswirkungen auf den Verlauf der Temperaturen. Wird die Mischungstemperatur um 60% hinaufgesetzt, ist eine kleine vertikale Verschiebung der Kurven hin zu höheren Temperaturen erkennbar. So errechnen sich die Temperatur-Maxima für die vier gewählten Positionen annähernd zu gleichen Zeiten, erzielen aber Temperaturen, die um $\Delta T=2\div 3\text{ °C}$ grösser ausfallen als bei der Referenz.

Deutlich werden hingegen die Unterschiede für die um 15% angehobene Formtemperatur bei Beibehaltung der um 60% erhöhten Mischungstemperatur. Hierbei ergeben sich im Vergleich zur Referenz grössere Differenzen zwischen den Temperaturspitzen und der gewählten Formtemperatur für alle vier berechneten Stellen und die Maxima treten früher auf. Für die Zelle IDEX05 ergibt sich zur Zeit $t=150\text{ s}$ eine maximale Temperatur $T=186\text{ °C}$, für IDEX02 zu $t=320\text{ s}$ ebenfalls ein $T=186\text{ °C}$, für den Anguss zu $t=340\text{ s}$ ein $T=169\text{ °C}$ und für den Punkt4 zu $t=400\text{ s}$ ein $T=170\text{ °C}$. Besonders fällt auf, dass für die Stelle IDEX02 bereits eine erste kleinere Temperaturspitze zur Zeit $t=260\text{ s}$ mit $T=178\text{ °C}$ auftritt, dann ein Zwischenminimum folgt, bevor zum erwähnten Zeitpunkt $t=320\text{ s}$ die eigentliche Spitze $T=186\text{ °C}$ erreicht wird. Bild 6.34 macht diesen Kurvenverlauf verständlich, wobei die Verteilung des Reaktionsumsatzes α in der NPC-Mischung zu verschiedenen Zeiten t während der Füllphase wiedergegeben wird. In der Farbskala ist Rot gleichzusetzen mit geliertem und nicht mehr fließfähigem Epoxidharzgemisch mit Umsatzgraden $\alpha \geq \alpha_{\text{gel}}=0.69$. Man erkennt, dass während des Füllens bereits grosse Teile der Masse frühzeitig gelieren und sich für die

nachgeförderte, noch sehr frische und relativ kühle Mischung eigene Fließwege durch das Bauteil ergeben. So kommt es zu Überlappungen von gelierter Masse mit frischer Mischung bzw. an der besagten Stelle IDEX02 zu einem Durchströmen von NPC-Masse mit sehr kurzer Verweilzeit und damit geringer Temperatur, da dieses Material den kurzen und direkten Weg über den sich bildenden Fließweg nimmt. Diese Abläufe sind selbstverständlich bereits klare Hinweise auf eine in diesem Fall zu hoch gewählte Formtemperatur.

Bild 6.33 zeigt die berechneten Verläufe des Reaktionsumsatzes α über der Zeit t im Anguss und an drei Stellen der Kavität für die Referenzwerte und die Parameter-Variationen. Die dargestellten Kurvenverläufe erklären sich folgend: Für die völlig leere Zelle wird der Umsatzgrad $\alpha=0.0$ vorgegeben. Sobald die Mischung mit dem sich bis dahin ergebenden Umsatzgrad die jeweilige Zelle passiert, für welche die Ergebnisse dargestellt werden, steigt der Reaktionsumsatz sprunghaft auf diesen Wert an. Dieser Sprung geschieht kurz nach Beginn des Füllens zuerst an der Position des Angusses, hier liegt noch der gewählte Anfangsumsatz $\alpha_{\text{initial}}=0.05$ vor. Dann folgen die Stellen IDEX05 mit Anstieg auf $\alpha=0.07$ zur Zeit $t=65$ s, Punkt4 mit $\alpha=0.1$ zu $t=165$ s und schliesslich IDEX02 mit $\alpha=0.24$ zu $t=250$ s. Mit $t=105$ s beginnt die Umsatzkurve im Punkt IDEX05 stärker anzusteigen, dieser untere Bereich des äussersten Schirms wird dann nicht mehr von der Strömung beeinflusst. An den übrigen drei Berechnungszellen erfolgt der Anstieg des Reaktionsumsatzes mit dem Füllende. Der Gelierumsatz $\alpha_{\text{gel}}=0.69$ wird für alle Prozessvarianten zuerst an der Position IDEX05 erreicht, gefolgt von IDEX02 und dem Punkt4. Zuletzt geliert der Anguss, mit Ausnahme der Variante mit hoher Formtemperatur, bei welcher Anguss und Punkt4 zeitgleich gelieren.

Vergleicht man die Umsatzkurven der Parameter-Variationen bestätigen sich die zuvor bei den Temperaturkurven diskutierten Verhältnisse. Demnach hat eine Erhöhung der Inserttemperatur um 15 % nur geringfügige Auswirkungen auf den Verlauf der Umsatzgrade. Wird die Mischungstemperatur um 60 % hinaufgesetzt, erfolgt ein etwas steilerer Kurvenanstieg und es ist eine geringe horizontale Verschiebung der Kurven hin zu kürzeren Zeiten erkennbar. So wird der Gelierumsatz $\alpha_{\text{gel}}=0.69$ an den verschiedenen Stellen um $\Delta t=30\div 50$ s früher erreicht. Deutlich werden hingegen die Unterschiede für die um 15 % angehobene Formtemperatur bei Beibehaltung der um 60 % erhöhten Mischungstemperatur. Hierbei ergeben sich im Vergleich zu den anderen Varianten wesentlich stärkere Anstiege der Reaktionsumsätze für alle vier berechneten Stellen. So erreicht IDEX05 den Gelierumsatz schon nach $t=153$ s und damit um $\Delta t=176$ s früher als beispielsweise der Referenzprozess nach $t=329$ s. Der Anguss erreicht den Umsatzgrad $\alpha=0.98$ nach $t=600$ s bei hoher Formtemperatur doppelt so rasch als der Referenzprozess mit $\alpha=0.98$ nach $t=1200$ s.

Bild 6.35 veranschaulicht die berechneten Verläufe der Glastemperatur T_g über der Zeit t im Anguss und an drei Stellen der Kavität für die Referenzwerte und die Parameter-Variationen. Entsprechend dem Zusammenhang von Glastemperatur und Vernetzungsgrad nach Gl. (2.17) ergeben sich prinzipiell ähnliche Verhältnisse wie in Bild 6.33, daher wird auf eine ausführliche Diskussion verzichtet bzw. auf die Erläuterungen zu Bild 6.33 verwiesen. Erwähnt werden soll, dass für die völlig leere Zelle die Glastemperatur $T_g=-28$ °C für den Umsatzgrad $\alpha=0.0$ vorgegeben wird. Sobald die Mischung mit der sich bis dahin ergebenden Glastemperatur die jeweilige Zelle passiert, für welche die Ergebnisse dargestellt werden, steigt die Glastemperatur im Diagramm sprunghaft auf diesen Wert an.

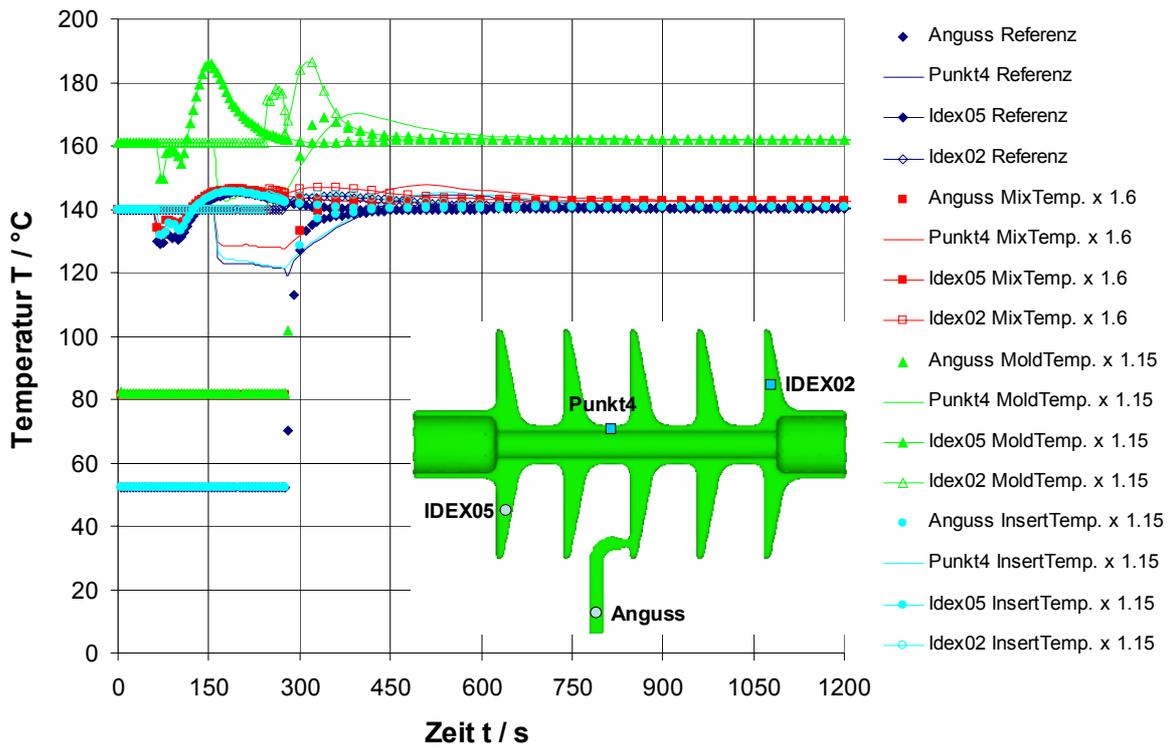


Bild 6.32: Verlauf der Temperatur T über der Zeit t an drei Stellen der Kavität und im Anguss berechnet mit unterschiedlichen Prozessparamtern.

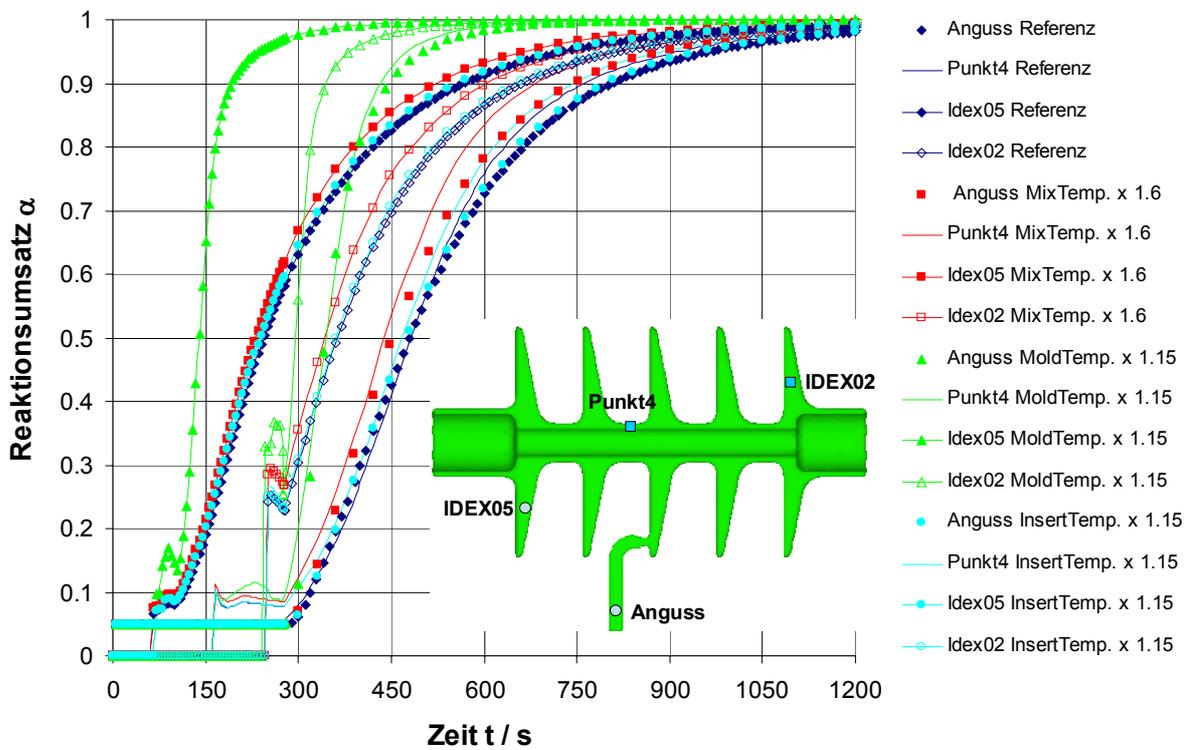


Bild 6.33: Verlauf des Reaktionsumsatzes α über der Zeit t an drei Stellen der Kavität und im Anguss berechnet mit unterschiedlichen Prozessparamtern.

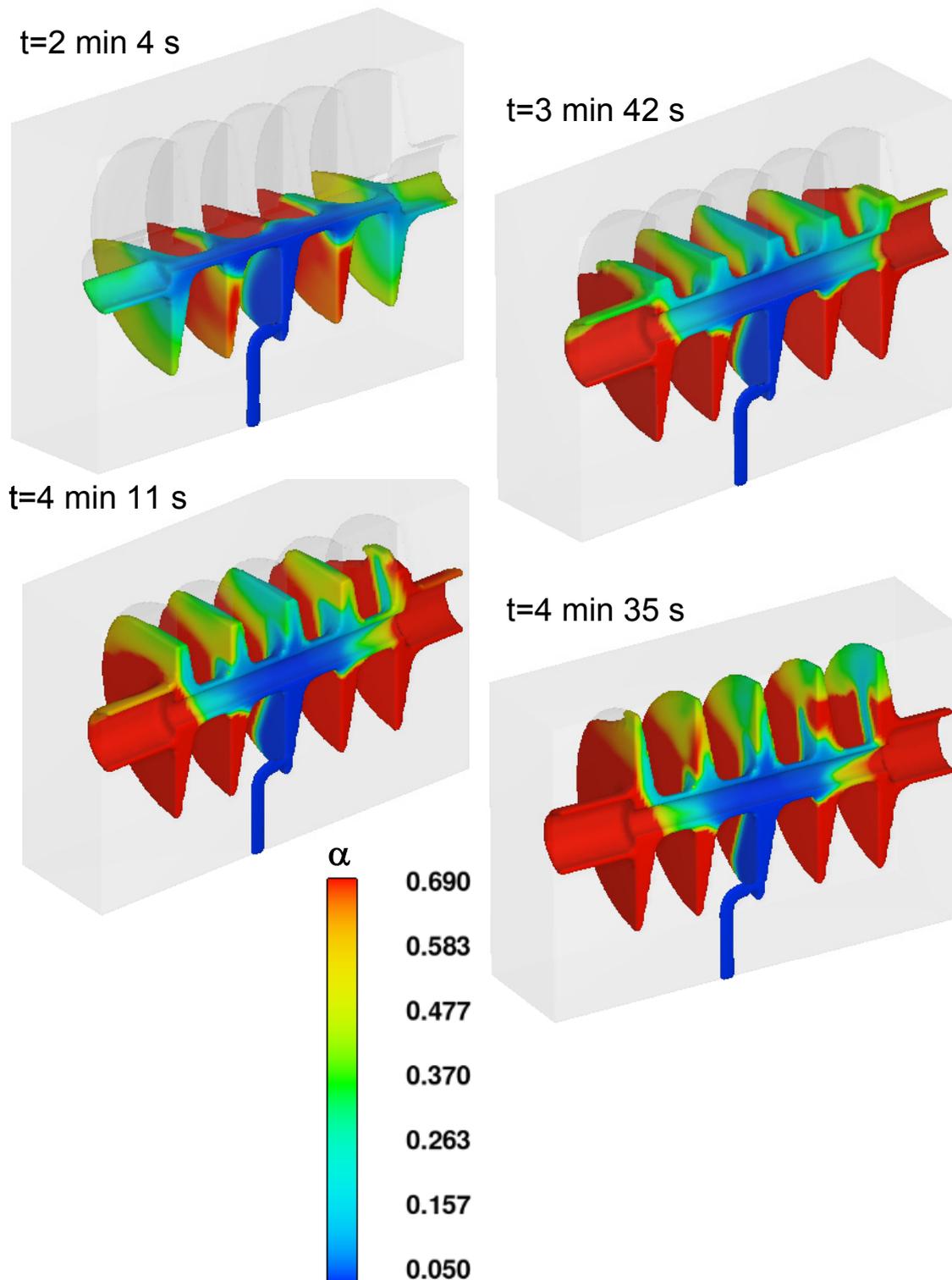


Bild 6.34: Verteilung des Reaktionsumsatzes α in der NPC-Reaktionsharzmasse zu verschiedenen Zeiten t während der Füllphase (Füllzeit $t=276 \text{ s}$; Formtemperatur um 15 % erhöht; Farbe Rot für gelierte Masse $\alpha \geq \alpha_{\text{gel}}=0.69$). Schnittansicht in der y/z -Ebene bei $x=0 \text{ mm}$.

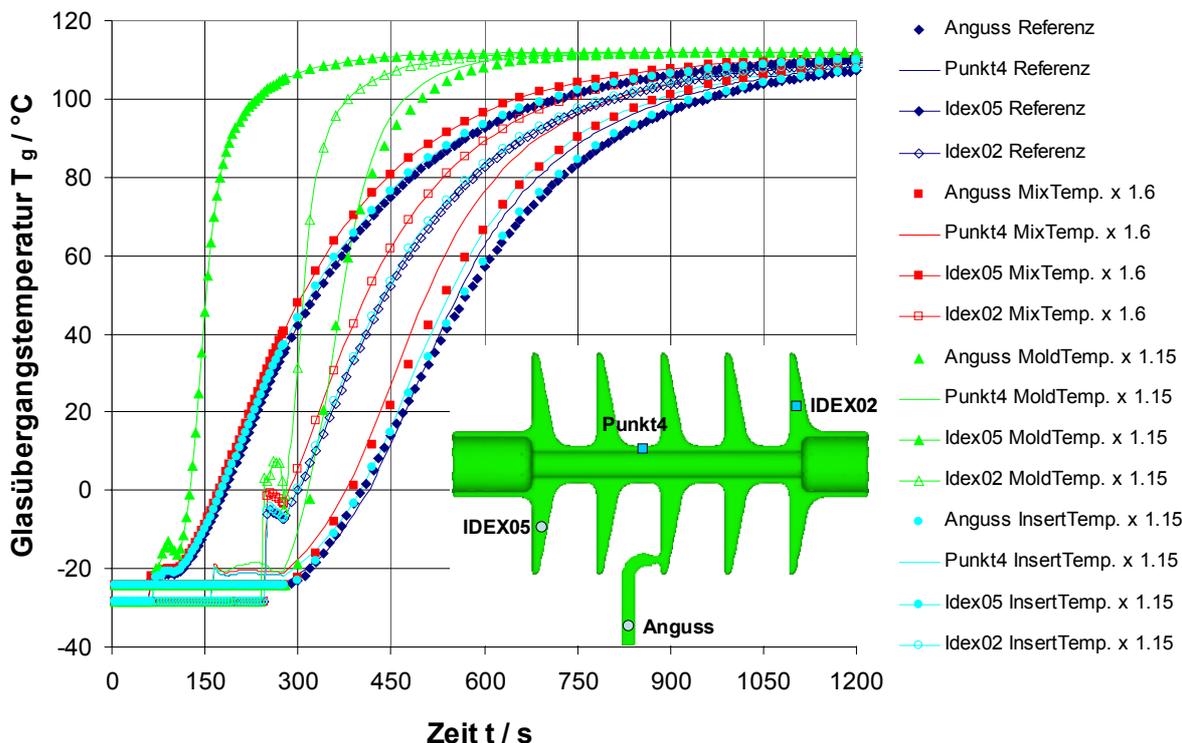


Bild 6.35: Verlauf der Glasübergangstemperatur T_g über der Zeit t an drei Stellen der Kavität und im Anguss berechnet mit unterschiedlichen Prozessparametern.

6.2.4 Einfluss der räumlichen Auflösung (Vernetzung / Gridding)

Um den Einfluss der Diskretisierung der Geometrien auf die Rechenergebnisse abschätzen zu können, werden die Modelle durch Variation der Anzahl an Volumenelementen unterschiedlich fein vernetzt. Es folgt ein Vergleich der Resultate der wichtigsten Größen: der Temperatur, des Reaktionsumsatzes und des Füllbilds. Die Simulationen erfolgen mit den Parametern nach Tabelle 6.1 und Tabelle 6.4.

Bild 6.36 illustriert den Verlauf der Temperatur T über der Zeit t und Bild 6.37 den Verlauf des Reaktionsumsatzes α über der Zeit t im Zentrum und im Anguss des Zylinder-Werkzeuges bei unterschiedlicher räumlicher Auflösung. Die Form wurde mit 243'000, 165'000 und 119'000 Zellen diskretisiert und dabei konnte für die dargestellten Größen an den gewählten Stellen keine nennenswerte Abhängigkeit von der Zellenanzahl festgestellt werden.

Bild 6.38 veranschaulicht die Verteilung der Temperatur T zur Zeit $t=40$ s und des Reaktionsumsatzes α zur Zeit $t=120$ s für zwei unterschiedlich fein vernetzte Modelle mit 2'390'000 und 275'000 Zellen. Es sind kleine Unterschiede beim Vergleich der Füllbilder zur Zeit $t=40$ s zu erkennen, so reisst die Strömung in den rechten Schirm bei der kleineren Zellenanzahl im Bild 6.38b auseinander, bei der grösseren Anzahl an Zellen im Bild 6.38a jedoch nicht. Die minimal und maximal errechneten Werte, angeführt in den Farbskalen, zeigen kleine Abweichungen. Auch in diesem Fall wird bei den vorliegenden Verhältnissen der Einfluss der Zellenanzahl auf die Vorhersagequalität als gering eingestuft.

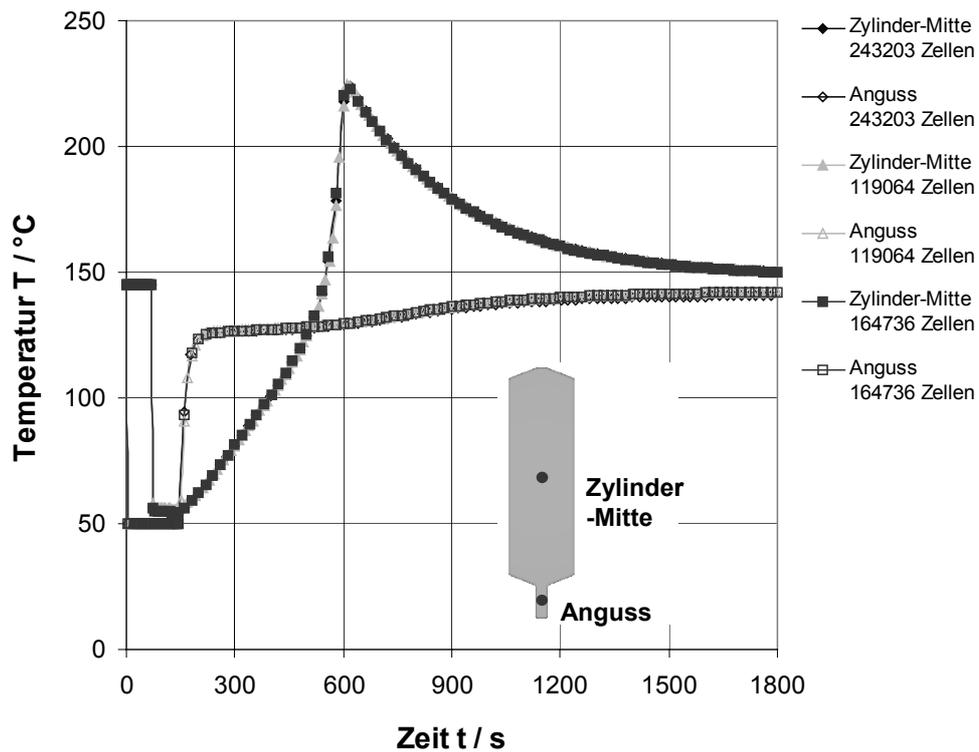


Bild 6.36: Verlauf der Temperatur T über der Zeit t im Zentrum der zylindrischen Kavität und im Anguss berechnet mit Modellen unterschiedlicher Elementanzahl.

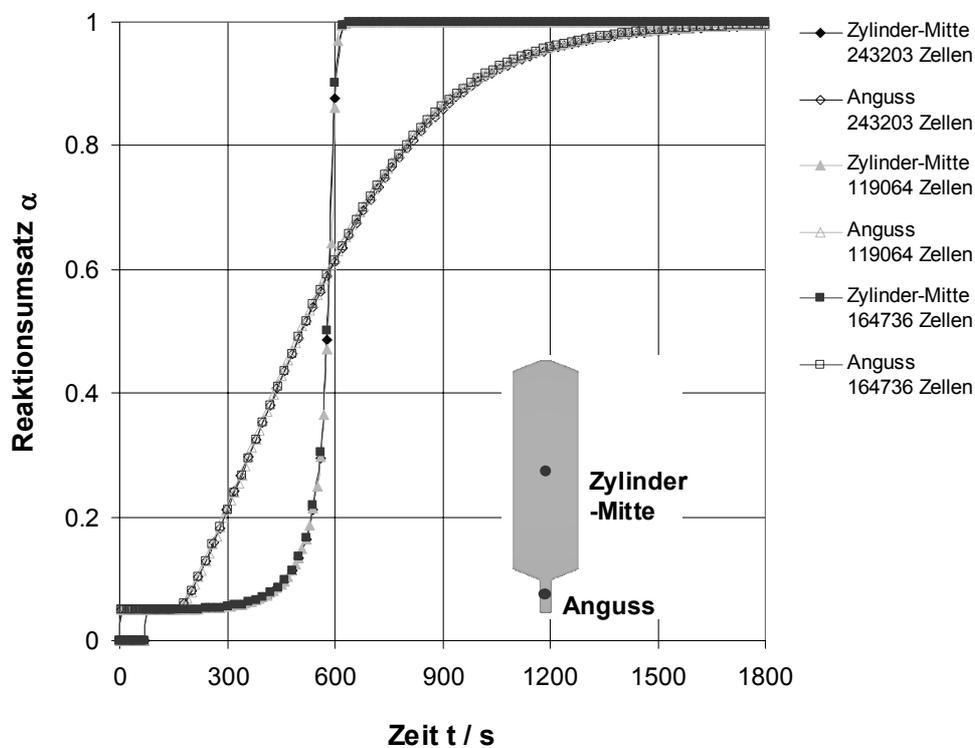


Bild 6.37: Verlauf des Reaktionsumsatzes α über der Zeit t im Zentrum der zylindrischen Kavität und im Anguss berechnet mit Modellen unterschiedlicher Elementanzahl.

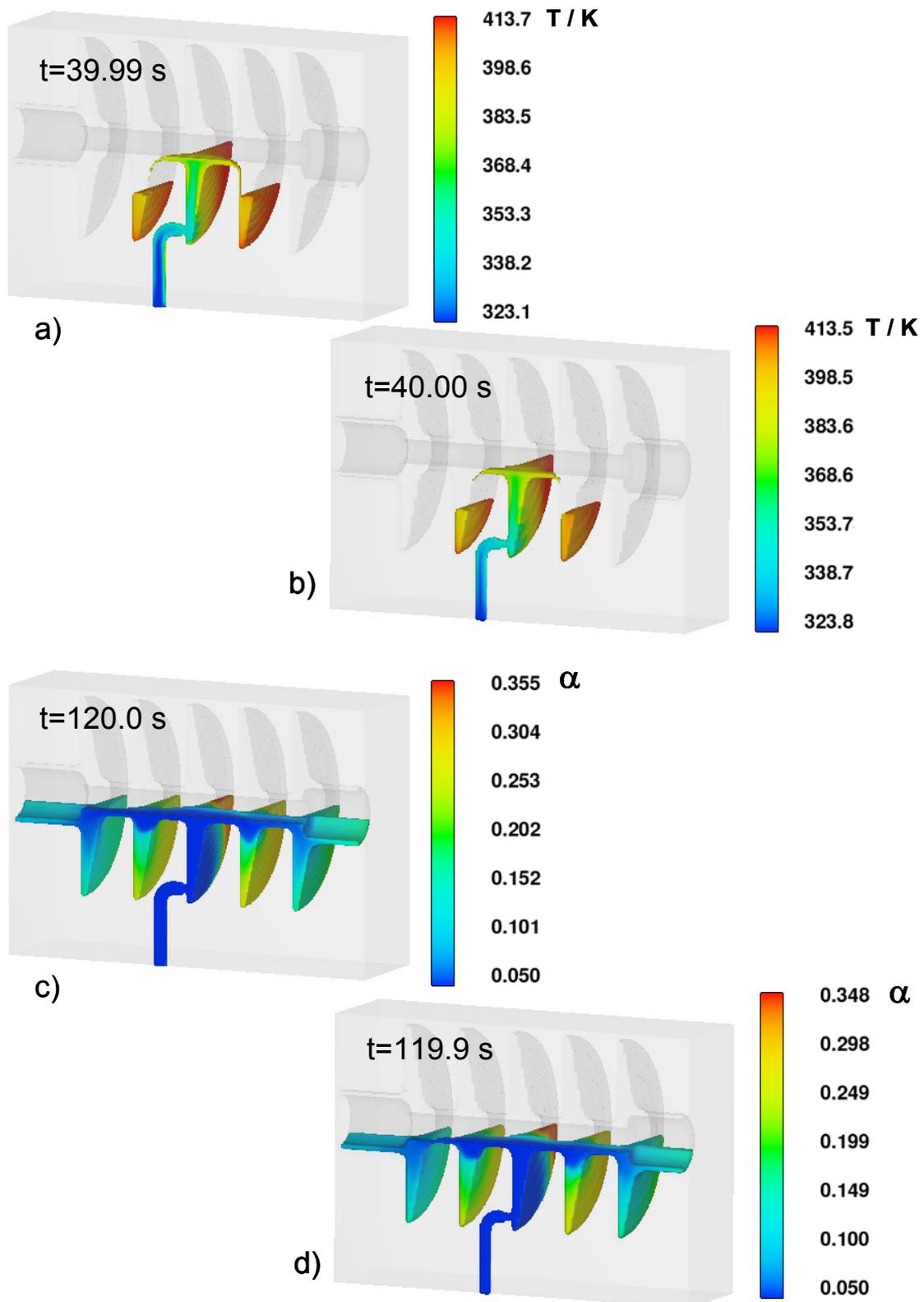


Bild 6.38: Verteilung der Temperatur T zur Zeit $t=40\text{ s}$ für das Modell mit a) 2.39 Mio Zellen und b) 275000 Zellen und Verteilung des Reaktionsumsatzes α zur Zeit $t=120\text{ s}$ für das Modell mit c) 2.39 Mio Zellen und d) 275000 Zellen.

6.2.5 Simulationen zur Herstellung eines Schalterteils

Schliesslich wird die Verwendung des NPC-Systems für die Herstellung eines Schalterteils am Computer virtuell überprüft. In Kapitel 3 stellt Bild 3.11 das Volumenmodell des Schalters und Bild 3.12 das Volumenelemente-Netz der entsprechenden Form bildlich dar. Für die Simulation der Herstellung des Bauteils, deren Ergebnisse in den Bildern 6.39÷6.45 illustriert und in der Folge diskutiert werden, wurden folgende Prozessparameter angenommen: Zu Giessbeginn liegt ein Temperaturgradient über der Formhöhe vor, mit Temperaturen von oben $T_o=153\text{ °C}$ und unten $T_u=144\text{ °C}$. Die aufbereitete reaktive NPC-Mischung hat eine Temperatur von $T_{\text{mix}}=40\text{ °C}$ und die Form wird in 3 min 15 s über einen zylinderförmigen Anguss am Flansch des Teils gefüllt. Die äusseren Formwände werden als völlig isolierte Wände betrachtet, es kommt zu keinem Wärmeaustausch mit der Umgebung.

Bild 6.39 veranschaulicht die Verteilung der Temperatur T in der NPC-Mischung zu verschiedenen Zeiten t während der Füllphase bei einer Füllzeit von $t=3\text{ min }15\text{ s}$. Die Flüssigkeit fliesst vom Anguss in den Flansch, umfliesst im Flansch dann links und rechts die Bauteilwandungen, bis die beiden Fliessfronten an der gegenüberliegenden angussfernen Stelle des Flansches wieder zusammenfliessen. Die Flüssigkeit steigt dann gleichmässig den vier Seitenwänden entlang nach oben. Zur Zeit $t=2\text{ min}$ sind die Verstärkungsrippen bereits gefüllt, bei $t=2\text{ min }40\text{ s}$ erreicht der Flüssigkeitsstand den Bereich der sechs konusförmigen Durchführungen, nach $t=3\text{ min }15\text{ s}$ ist die Form vollständig gefüllt. Während des Füllens nimmt das NPC-System Wärme auf. Angussfern stellen sich die höchsten Temperaturen ein, im Angussbereich die kleinsten.

Bild 6.40b zeigt die Temperaturverteilung für die Schnittansicht in der y/z -Ebene bei $x=0\text{ mm}$. Mit dem Füllende $t=3\text{ min }15\text{ s}$ errechnet sich im Bereich der mittleren kleinen konusförmigen Durchführung die Temperatur $T=447\text{ K}$. Diese liegt um $\Delta T=21\text{ °C}$ höher als die maximale Formtemperatur zu Beginn. Die Flüssigkeit in dieser Region weist die längste Verweilzeit auf und hat bereits eine grössere Menge an Reaktionswärme freigesetzt. Die Verteilung des Umsatzgrades in Bild 6.40a zur selben Zeit macht deutlich, dass an der besagten Stelle ein Reaktionsumsatz $\alpha=0.58$ vorherrscht. Damit wird beim Füllen der Gelierumsatz $\alpha_{\text{gel}}=0.69$ noch nicht erreicht, der relativ hohe auftretende Umsatzgrad von $\alpha=0.58$ legt aber dar, dass bei einer Verlängerung der Füllzeit bei gleichbleibenden Formtemperaturen bzw. bei einer Erhöhung der Formtemperatur bei gleicher Füllzeit Gelierung in der Füllphase auftreten könnte.

Bild 6.41 erklärt das Fortschreiten der Gelierfront für die Nachdruckphase, wobei in der Farbskala Rot gleichzusetzen ist mit der gelierten und nicht mehr fliessfähigen NPC-Masse mit Umsatzgraden $\alpha \geq \alpha_{\text{gel}}=0.69$. Man erkennt, dass zur Zeit $t=4\text{ min}$ der dem angegossenen Flanschstück gegenüberliegende Teil des Flansches und die Wandung bis hinauf zur Region der mittleren kleinen konischen Durchführung schon geliert sind. Die Gelierfront schreitet von dort in optimaler Weise Richtung Anguss fort, so dass in alle Bauteilbereiche Material zur Schwundkompensation nachgefördert werden kann. Nach $t=9\text{ min}$ ist das Teil bis auf den Anguss und den angussnahen Bereich des Flansches vollständig geliert.

Bild 6.42 illustriert die Verteilung der Temperatur T in der Form und den Einlegeteilen zu verschiedenen Zeiten t während der Füll- und Nachdruckphase für eine Füllzeit $t=3\text{ min }15\text{ s}$. Zu Giessbeginn liegt der vorgegebene Temperaturgradient über der Formhöhe. Am Füllende

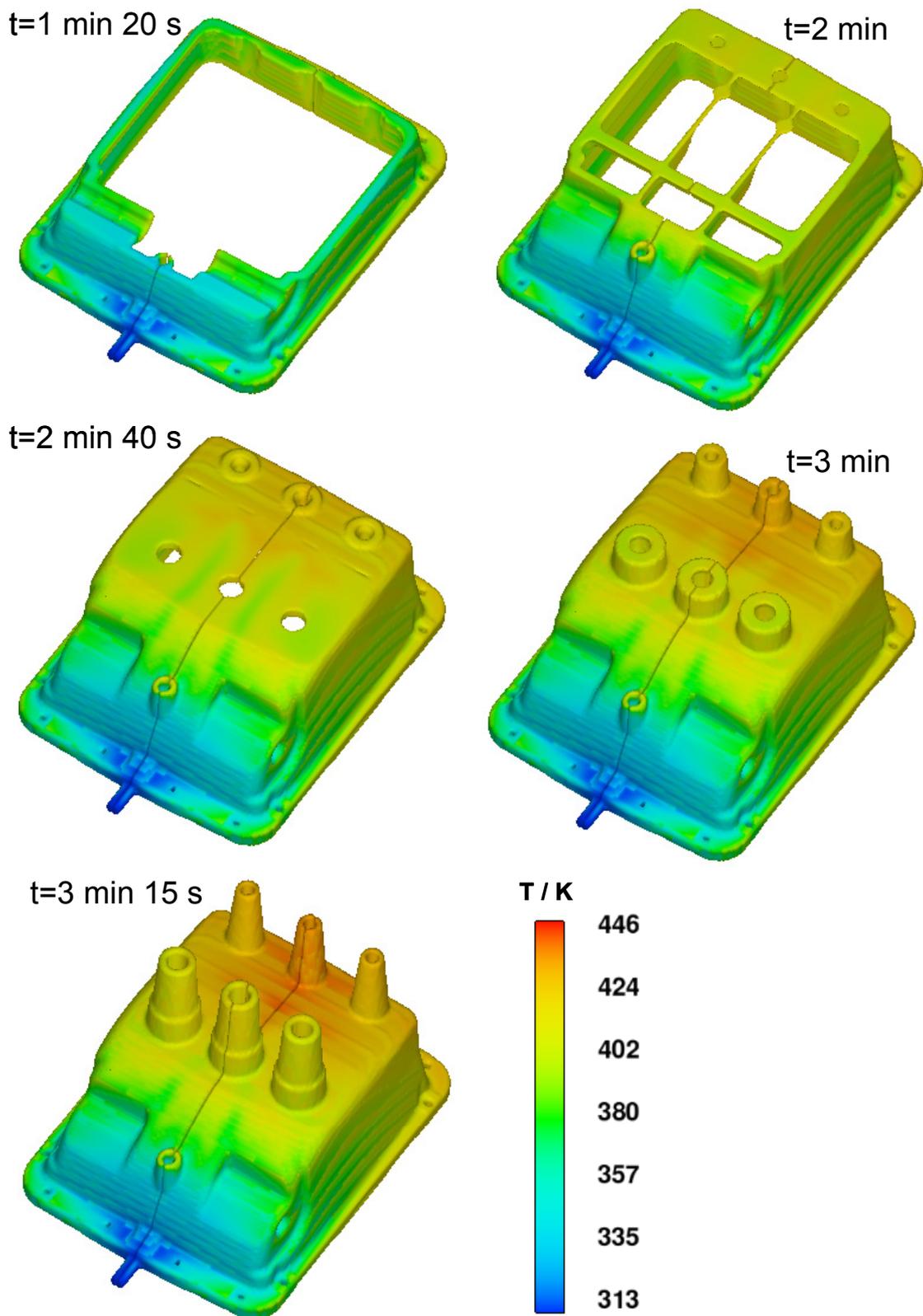


Bild 6.39: Verteilung der Temperatur T in der NPC-Reaktionsharzmasse zu verschiedenen Zeiten t während der Füllphase für eine Füllzeit von $t=3$ min 15 s.

zu $t=3 \text{ min } 15 \text{ s}$ sind der Bereich direkt um den Anguss und das kleine zylinderförmige Einlegeteil, welches dem Anguss am nächsten liegt, stark abgekühlt. Das besagte Einlegeteil nimmt dann eine Temperatur $T=350 \text{ K}$ ein. Nach $t=6 \text{ min}$ treten in den beiden mittleren Einlegeteilen der konischen Durchführungen maximale Temperaturen $T=447 \text{ K}$ auf, als Folge des exothermen Reaktionsgeschehens in der NPC-Reaktionsharzmasse, die diese Einlegeteile umgibt. Hier bleiben die Temperaturen auch für die späteren Zeitschritte am höchsten, bei insgesamt wieder kleiner werdenden Formtemperaturen. Nach $t=16 \text{ min}$ liegen wieder Maximal-Temperaturen wie zu Gießbeginn vor, die sich einstellenden Minimal-Temperaturen

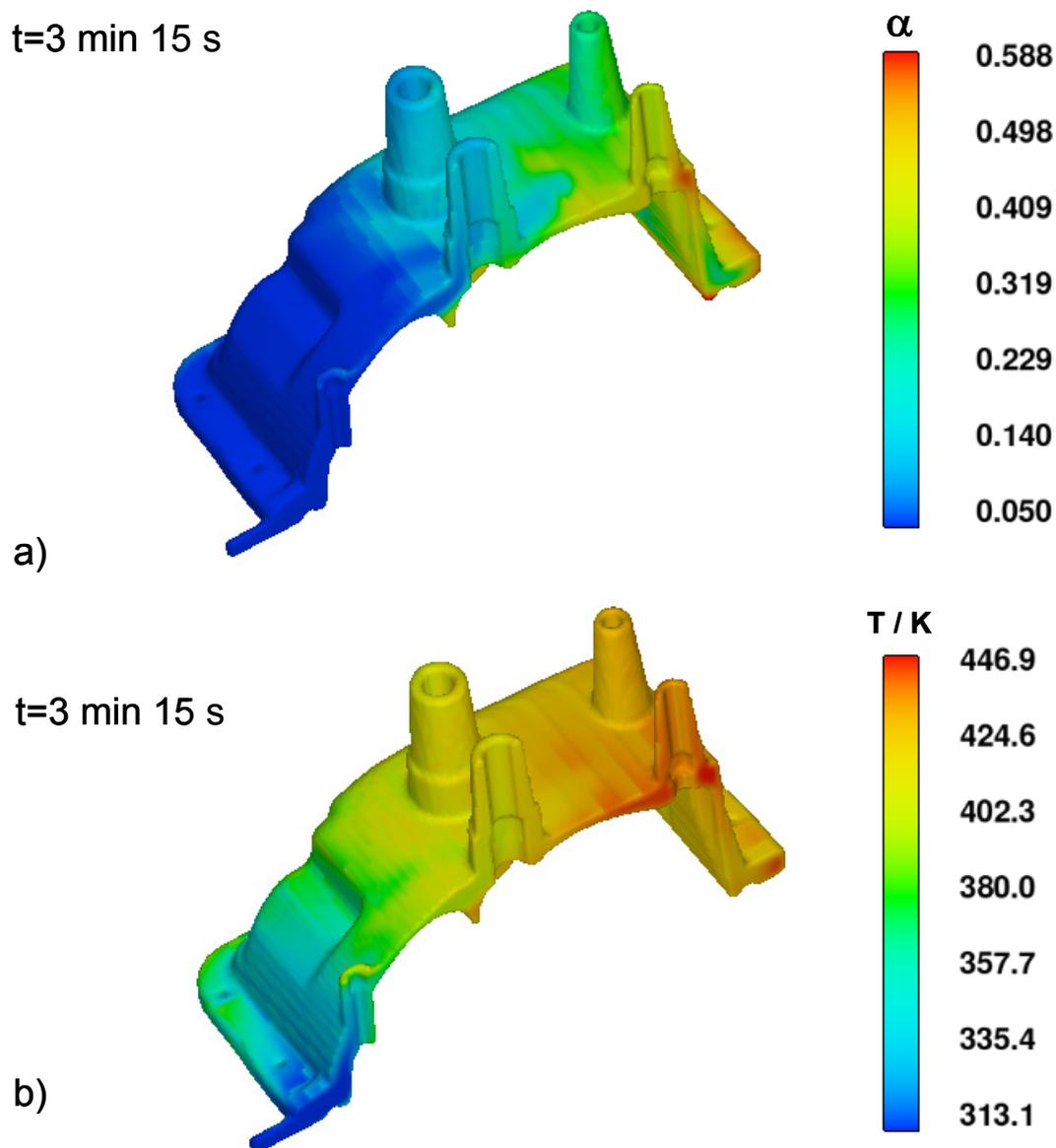


Bild 6.40: Verteilung a) des Reaktionsumsatzes α und b) der Temperatur T in der NPC-Reaktionsharzmasse am Ende der Füllphase zur Zeit $t=3 \text{ min } 15 \text{ s}$. Schnitt in der y/z-Ebene bei $x=0 \text{ mm}$ bzw. Formtrennebene.

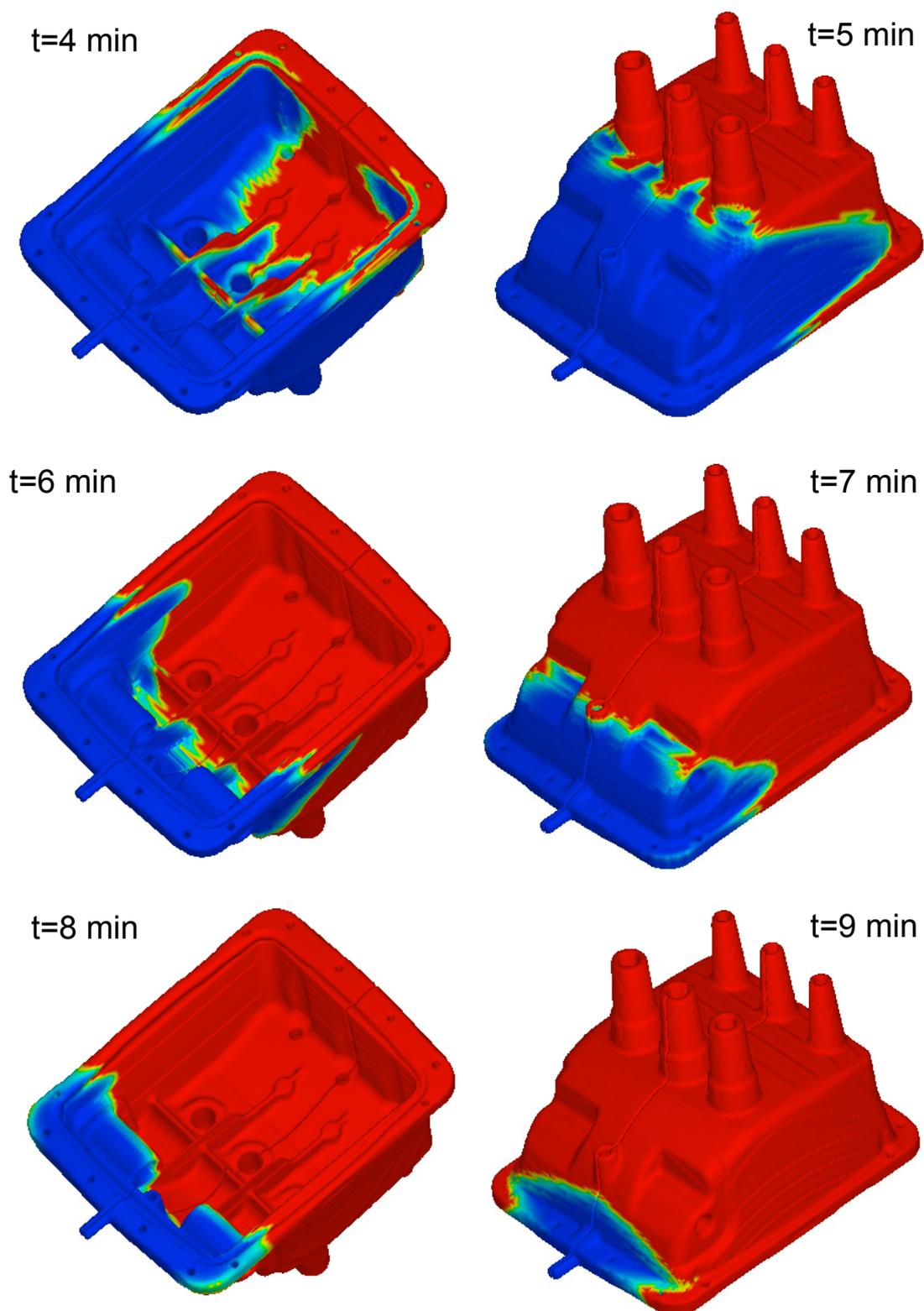


Bild 6.41: Verlauf der Gelierfront zu verschiedenen Zeiten t in der NPC-Reaktionsharzmasse während der Nachdruckphase. Farbe Rot für gelierte Masse $\alpha \geq \alpha_{\text{gel}} = 0.69$.

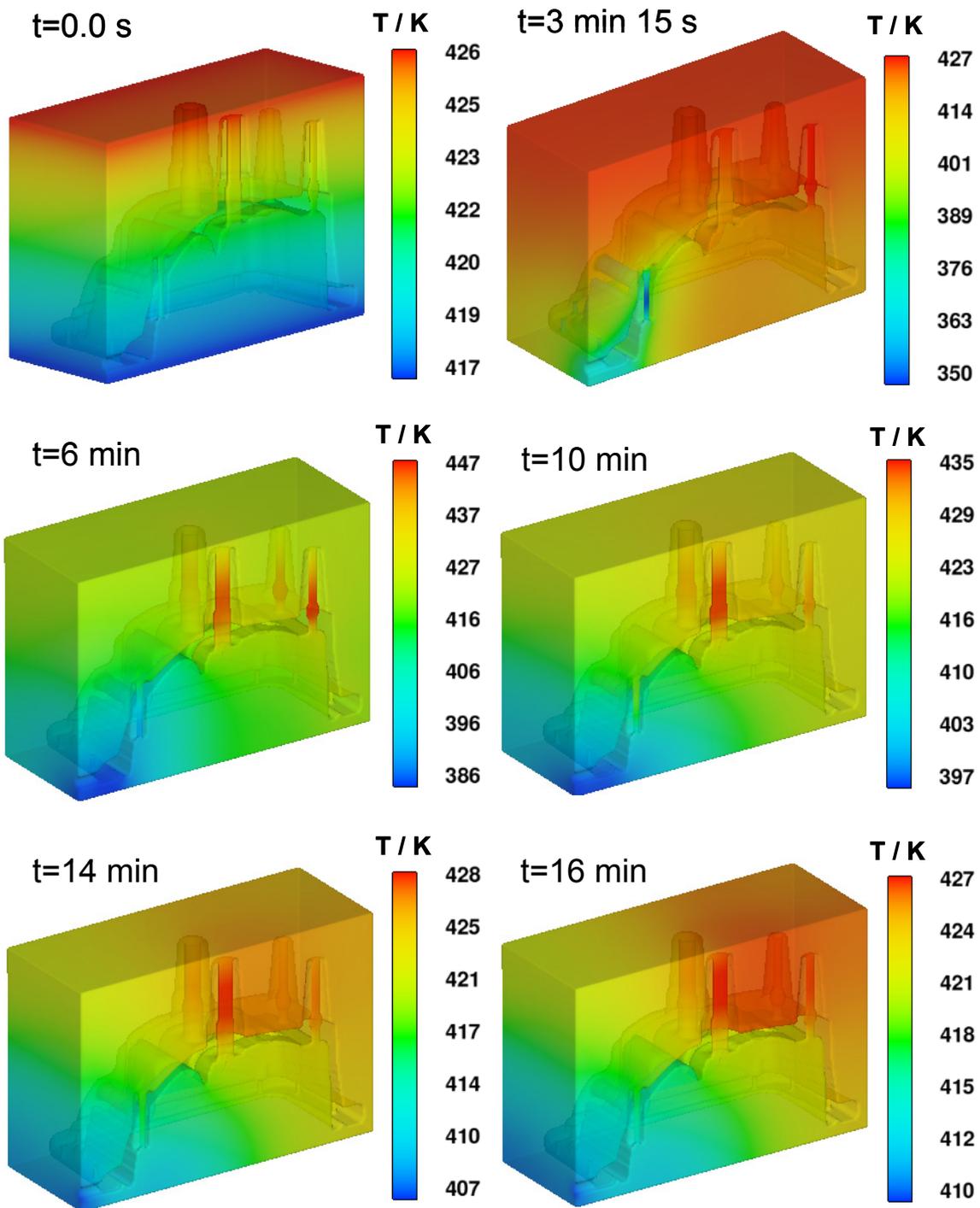


Bild 6.42: Verteilung der Temperatur T in der Form und den Einlegeteilen zu verschiedenen Zeiten t während der Füll- und Nachdruckphase für eine Füllzeit $t=3$ min 15 s.

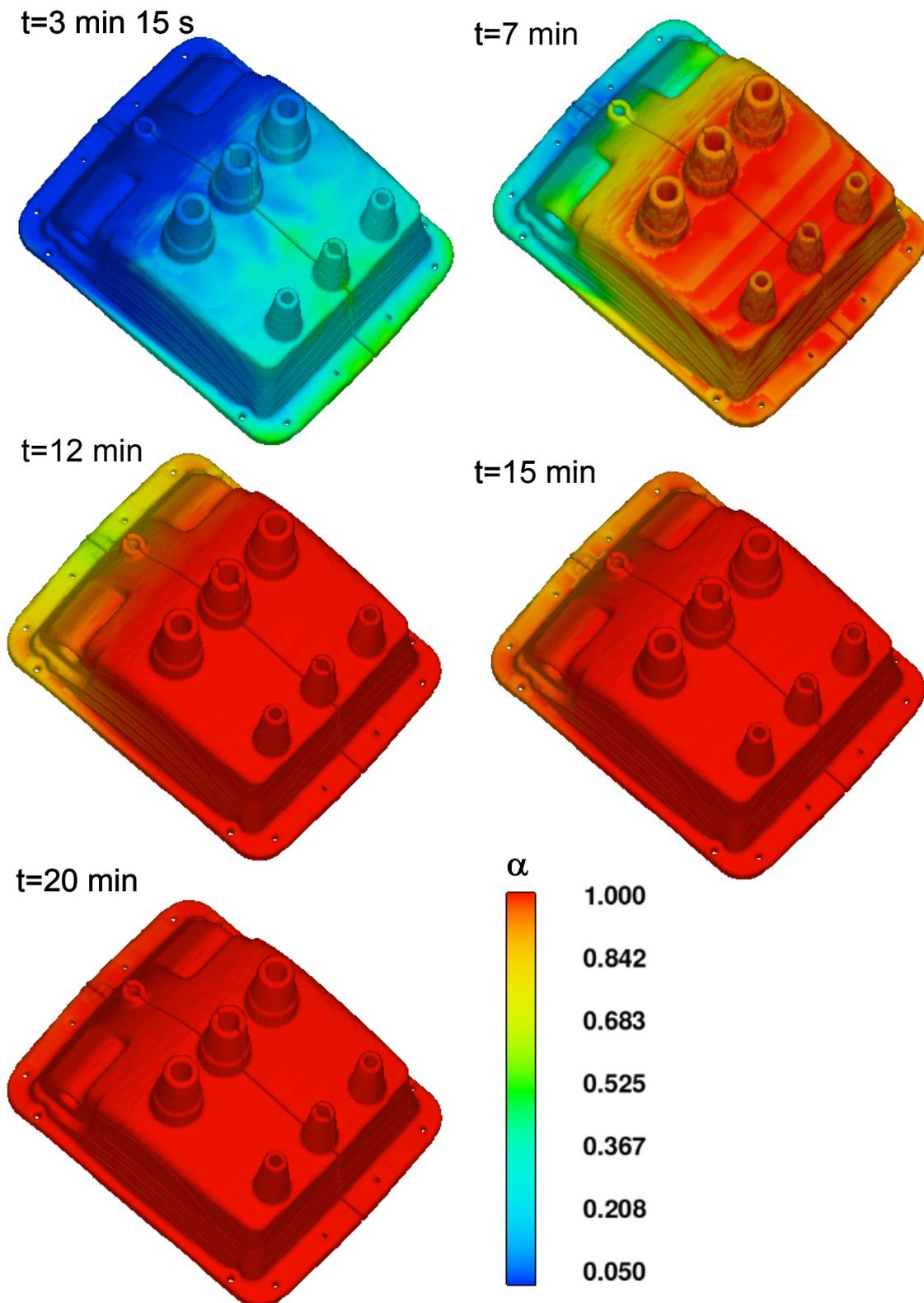


Bild 6.43: Verteilung des Reaktionsumsatzes α zu verschiedenen Zeiten t in der NPC-Reaktionsharzmasse während der Nachdruckphase.

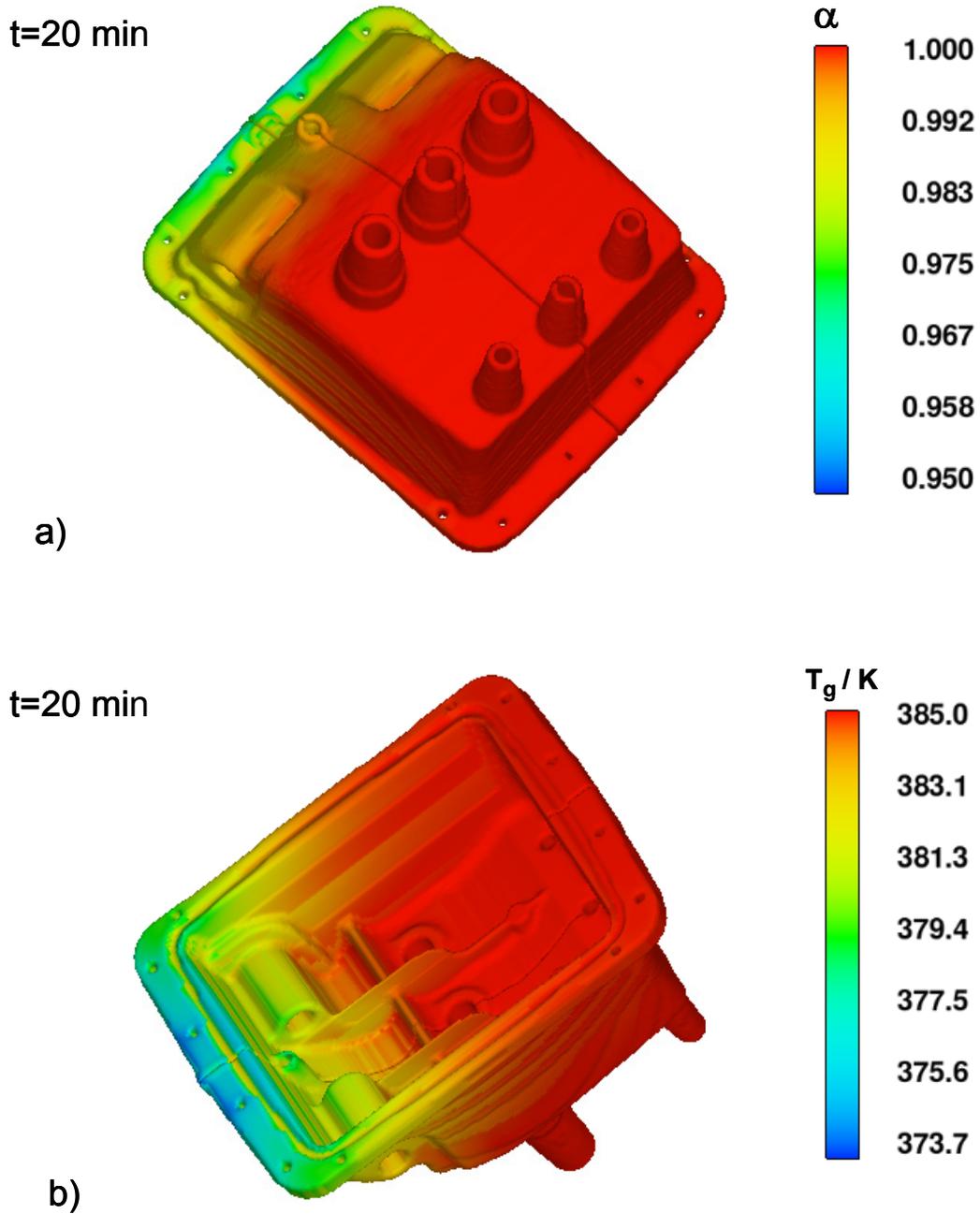


Bild 6.44: Verteilung a) des Reaktionsumsatzes α und b) der Glasübergangstemperatur T_g in der NPC-Reaktionsharzmasse zur Zeit $t=20$ min während der Nachdruckphase.

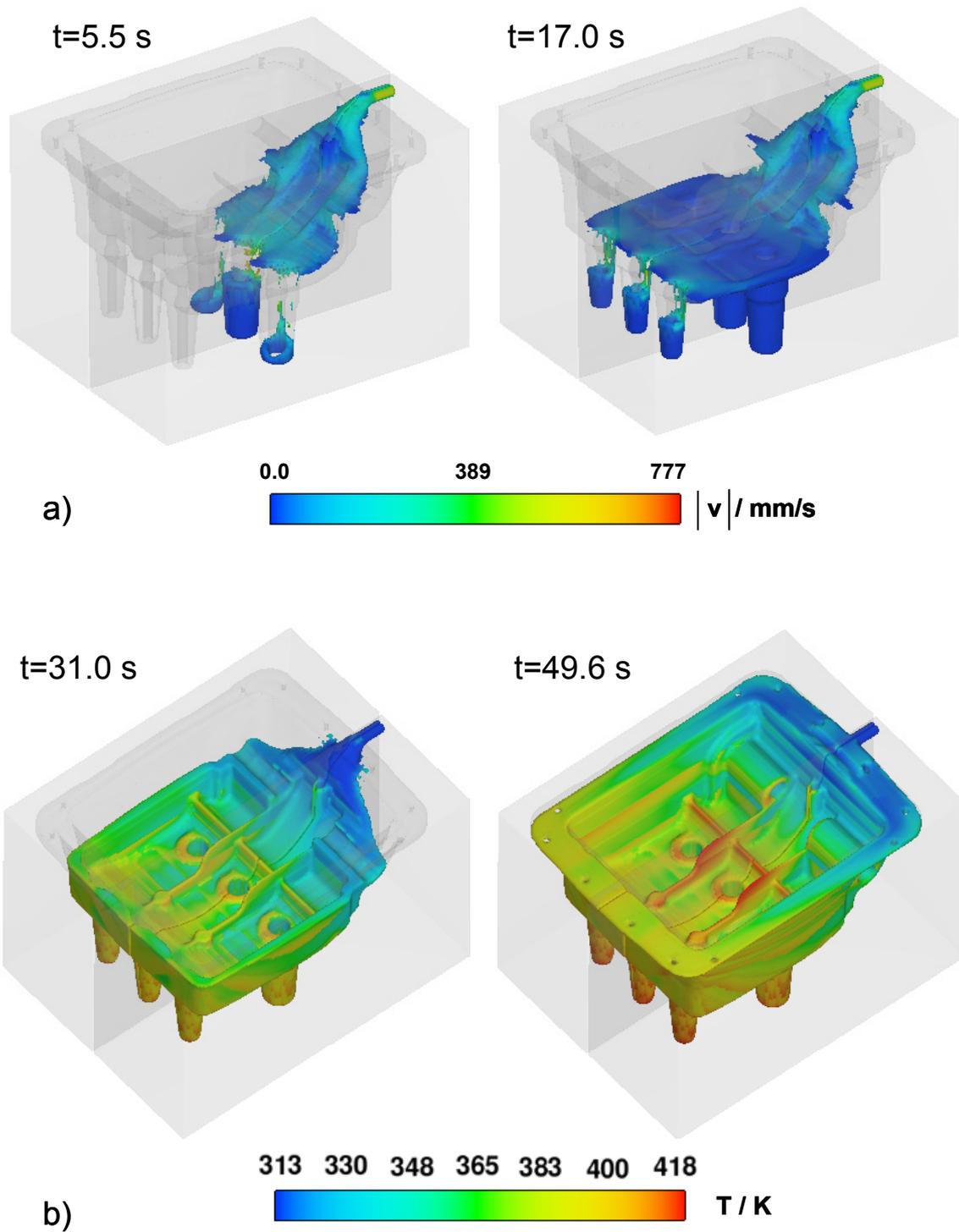


Bild 6.45: Verteilung a) des Betrages der Geschwindigkeiten und b) der Temperatur T zu verschiedenen Zeiten t in der Reaktionsharzmasse während des Füllens in $t=55\text{ s}$ bei um 180° gedrehter Lage der Form.

sind um ca. $\Delta T=7\text{ }^{\circ}\text{C}$ kleiner. Der sich einstellende Temperaturgradient verläuft nun über die Diagonale der Form mit niedrigen Temperaturen an der Angusskante.

In Bild 6.43 wird die Verteilung des Reaktionsumsatzes α in der NPC-Masse während der Nachdruckphase für die Zeiten $t=3\text{ min}$; 15 s ; 7 min ; 12 min ; 15 min ; 20 min dargestellt, und liefert ergänzende Informationen zum Gelierfrontverlauf zuvor. Wie erläutert schreitet die Härtung von angussfernen Regionen des Schalters zu angussnahen. Zur Zeit $t=12\text{ min}$ zeigt ein grosser Teil des Schalters hohe Umsatzgrade, das Flanschstück beim Anguss liegt im Reaktionsumsatz noch erkennbar zurück, da diese Stelle der Form am stärksten abkühlt und hier Masse mit der kürzesten Verweilzeit angetroffen wird. Nach $t=20\text{ min}$ erreicht das Schalterteil wie aus Bild 6.44a ersichtlich Umsätze zwischen $\alpha=0.95\div 1.0$, entsprechend gross sind die Unterschiede in der zu diesem Zeitpunkt vorliegenden Verteilung der Glastemperatur T_g mit einem $\Delta T_g=11\text{ }^{\circ}\text{C}$ zwischen maximalen und minimalen Werten. Um auch in der Region um das angegossene Flanschstück die Vernetzung zu vervollständigen, muss das Teil für weitere $t=3\div 5\text{ min}$ in der Form verweilen.

Es wurde auch eine Füllsimulationen für eine zweite Lagen des Teils in der Form berechnet, wobei der Flansch des Schalters mit dem Anguss nun oben liegt und die sechs konischen Durchführungen in der Form unten. Bild 6.45a gibt die Verteilung des Betrages der Geschwindigkeiten und Bild 6.45b jene der Temperatur T zu verschiedenen Zeiten t im NPC-Epoxidharzgemisch während der Füllens wieder. Die Füllzeit beträgt insgesamt $t=55\text{ s}$ bei sonst gleichbleibenden Prozessparametern. Als Füllrandbedingung wurde am rechten Rand des Netzes eine konstante Füllgeschwindigkeit von $v=452\text{ mm/s}$ definiert. Bei Eintritt der Flüssigkeit vom Angusskanal in die Kavität reduzieren sich die Geschwindigkeiten der Strömung. Die NPC-Masse fliesst entlang der schrägen Forminnenwand nach unten in die Bereiche der sechs Durchführungen. Dabei reisst die Strömung auseinander und wird neuerlich beschleunigt. Mit dem Füllen stellt sich eine günstige Temperaturverteilung mit angussfern höheren Temperaturen als angussnah ein. Aufgrund der kurzen Füllzeit treten zu $t=49.6\text{ s}$ noch keine Temperaturen auf, welche die Formtemperaturen übersteigen. Insgesamt wird das Füllbild als ungünstig bewertet, da einerseits die Möglichkeit besteht während des Füllens Luft in die Masse zu mischen und andererseits die Dichtungsnut des Flansches Luftblasen frei sein muss, diese jedoch bei der vorliegenden Position nicht entlüftet werden kann.

6.2.6 Berechnungszeiten (CPU Times)

In Tabelle 6.7 werden die benötigten Berechnungszeiten der verschiedenen Simulationen zusammengestellt. Es sind auch Rechenzeiten von einigen Prozess-Variationen angeführt, die zuvor nicht diskutiert wurden. Es wird in der Tabelle die Zahl an Zellen des gesamten Berechnungsgebietes angegeben, womit die Summe an Zellen der Form und des Hohlraumes, der mit der Flüssigkeit gefüllt wird, gemeint ist und die Zahl aktiver offener Zellen, worunter nur Zellen des Strömungsgebietes verstanden werden. Bestimmend für die Rechenzeit wirken sich neben der Zellenanzahl, wobei die Anzahl aktiver offener Zellen mit den zu berechnenden Strömungen stärker ins Gewicht fällt, auch die Grösse der Zeitspanne, die zu simulieren ist und ebenfalls die Art der sich einstellenden Strömungsverhältnisse aus. Treten komplexe Strömungen auf, wie beispielsweise ein Auseinanderfliessen oder –reissen der Strömung, sind längere Rechenzeiten zu erwarten.

Tab.6.7: Zusammenstellung der benötigten Rechenzeiten (CPU Times) für Simulationen mit unterschiedlichen Geometrien, Prozessparametern und Anzahl an Zellen.

Zahl an Zellen	Zahl aktiver offener Zellen	Füllzeit bzw. Nachdruckzeit	Zahl an Rechenzyklen	CPU Time [s]	CPU Time [d]
Form mit zylindrischer Kavität					
119064	35523	140	20570	8.323E+04	1.0
119064	35523	1800	1114	3.521E+03	0.04
164736	71654	140	40024	2.701E+05	3.1
164736	71654	1800	1791	8.154E+03	0.1
243203	94650	140	32077	3.108E+05	3.6
243203	94650	1800	1922	1.363E+04	0.2
Form zur Herstellung von Verbundisolatoren					
274560	28269	276	68192	1.963E+05	2.3
274560	28269	1800	506	3.713E+03	0.04
274560	28269	276	71099	1.926E+05	2.2
274560	28269	1800	518	3.206E+03	0.04
274560	28269	276	69388	1.822E+05	2.1
274560	28269	1800	539	3.199E+03	0.04
274560	28269	154	43152	1.287E+05	1.5
2387775	249432	27	71261	2.029E+06	23.5
2387775	249432	276*	132771	2.994E+06	34.7
Form zur Herstellung eines Schalterteils					
643188	74315	219	30293	2.751E+05	3.2
643188	74315	1800	50135	2.907E+05	3.4
643188	74315	195	24303	2.539E+05	2.9
643188	74315	1800	50909	2.909E+05	3.4
643188	74315	55	25309	1.520E+05	1.8
643188	74315	55**	36925	2.348E+05	2.7
643188	74315	1552**	5069	3.408E+04	0.4

* Abbruch der Berechnung nach 176 s

** Lage des Schalters mit Flansch oben

Bei einer Anzahl von Zellen $Z_{\text{total}}=119'000\div 643'000$, wobei sich die Zahl aktiver offener Zellen zwischen $Z_{\text{offen}}=28'000\div 95'000$ bewegt, werden für übliche Füllzeiten, hier bis maximal ca. $t=5$ min, Rechenzeiten von $t_{\text{CPU}}=1.0\div 3.6$ d benötigt. Wird in der Nachdruckphase ohne Berücksichtigung der Strömungsgeschwindigkeiten weiter gerechnet, sind Resultate in wenigen Stunden verfügbar. Bei Berücksichtigung der Strömungsgeschwindigkeiten wurden für die Berechnung der 30-minütigen Nachdruckphase bei der Herstellung des Schaltermittels Rechenzeiten von $t_{\text{CPU}}=3.4$ d benötigt. Bei der Vernetzung der Verbundisolator-Form mit insgesamt 2.39 Mio Zellen, wobei 249'000 aktive offene Zellen vorliegen, zeigen sich die Grenzen eines sinnvollen Einsatz der Simulation mit Rechenzeiten von $t_{\text{CPU}}=23.5\div 34.7$ d.

7 Vergleich der Ergebnisse aus Simulation und Messung

7.1 Temperaturverläufe in der zylindrischen Kavität

Bild 7.1 zeigt den Vergleich der gemessenen und berechneten Temperaturen T über der Zeit t an den Positionen der zwölf Thermoelemente und der drei Widerstandsthermometer PT100 für die obere, mittlere und untere Ebene in der Zylinder-Form. Die Füllzeit beträgt $t=140$ s und der gesamte Formblock mit Breite \times Höhe \times Tiefe = 200 \times 260 \times 100 mm wurde modelliert. Die genauen geometrischen Verhältnisse sind aus Bild 3.5b ersichtlich.

Für die Temperaturverläufe der drei Widerstandsthermometer PT100 stimmen Experiment und Berechnung gut überein. Die Simulation gibt während Füll- und Nachhärtungsphase die an diesen Stellen in der Form vorherrschenden Temperaturen richtig wieder. Ebenfalls richtig zeitlich erfasst wird das sprunghafte Absinken der Temperaturen an den Thermoelement-Positionen, sobald die NPC-Masse auf die entsprechenden Thermoelemente trifft, für alle drei Ebenen während des Füllens. So lässt sich auch der Füllvorgang verifizieren.

Im Experiment sinken jedoch die Temperaturen für die untere Ebene auf ein kleineres Minimum als in der Berechnung. Die angeforderte NPC-Masse ist demnach in der Realität im Drucktopf stärker abgekühlt als angenommen und tritt mit kleinerer Temperatur in die Kavität ein. Dieser Temperaturunterschied liegt bei Erreichen der mittleren Ebene ebenfalls noch vor. Passiert die Mischung die Thermoelemente der obersten Reihe, liegen die gemessenen Werte dieser Zwischen-Minima höher als die berechneten.

Mit dem Füllende nach $t=2$ min 20 s steigen die Temperaturen der NPC-Mischung im Bauteil an. Dieser Anstieg erfolgt in der oberen Ebene im Experiment deutlich früher als in der Berechnung. Die Temperatur-Maxima werden aber wieder annähernd zeitgleich erreicht. Allerdings liegt die berechnete Temperaturspitze für TE5 im Zentrum mit $T=234$ °C zur Zeit $t=460$ s um $\Delta T=27$ °C und damit um 13 % höher als für das Experiment mit $T=207$ °C. Für die untere Ebene wiederum erreicht die Simulation gegenüber der Messung wesentlich früher die auftretenden Temperaturspitzen. Die zeitliche Differenz beträgt ca. $\Delta t=160$ s. Das Maximum an der unteren Messebene für TE15 liegt in der Berechnung mit $T=229$ °C zur Zeit $t=560$ s um $\Delta T=30$ °C und damit um 15 % höher als für das Experiment mit $T=199$ °C. Nach dem Durchlaufen der Temperaturspitzen fallen die Temperaturen im Experiment weniger stark ab, als in der Simulation bei der Annäherung an die sich einstellende Formtemperatur.

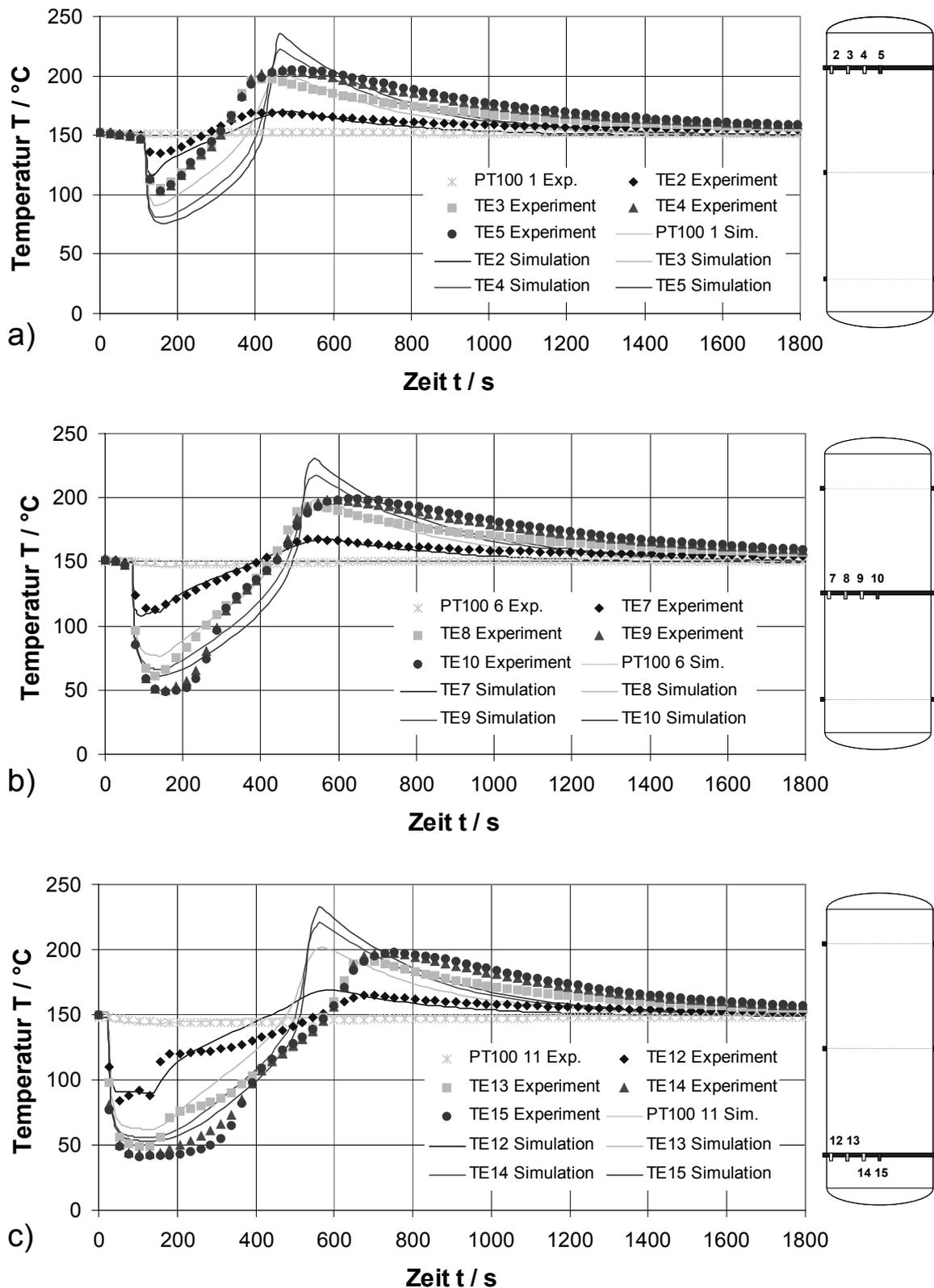


Bild 7.1: Gemessene und berechnete Temperaturen T über der Zeit t an den Positionen der Thermoelemente und Widerstandsthermometer PT100 für die a) obere, b) mittlere und c) untere Ebene bei einer Füllzeit von 140 s und Modellierung des gesamten Formblocks (B x H x T= 200 x 260 x 100 mm).

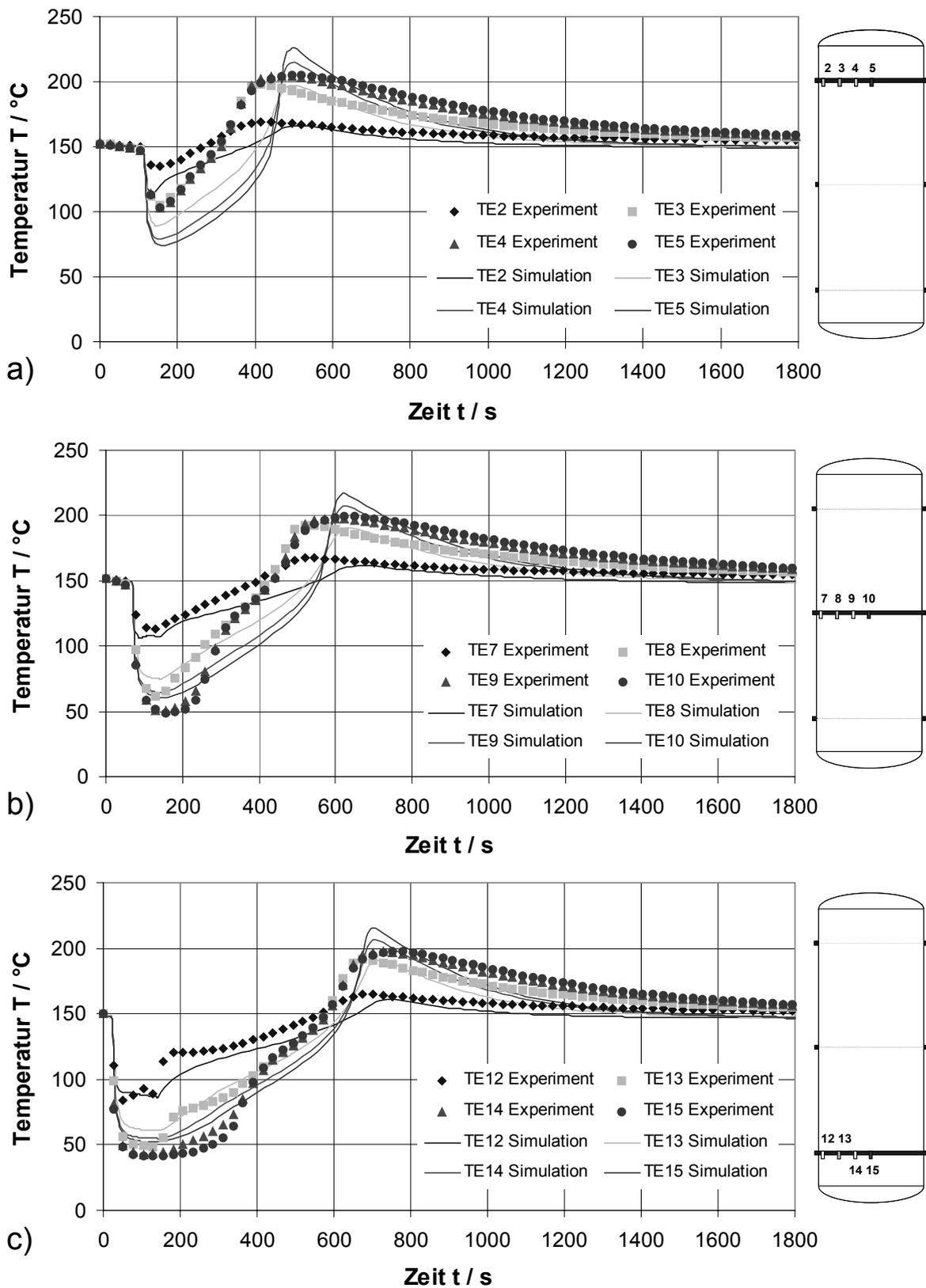


Bild 7.2: Gemessene und berechnete Temperaturen T über der Zeit t an den Positionen der Thermoelemente für die a) obere, b) mittlere und c) untere Ebene bei einer Füllzeit von 140 s und vereinfachtem Formmodell ($B \times H \times T = 80 \times 260 \times 40$ mm).

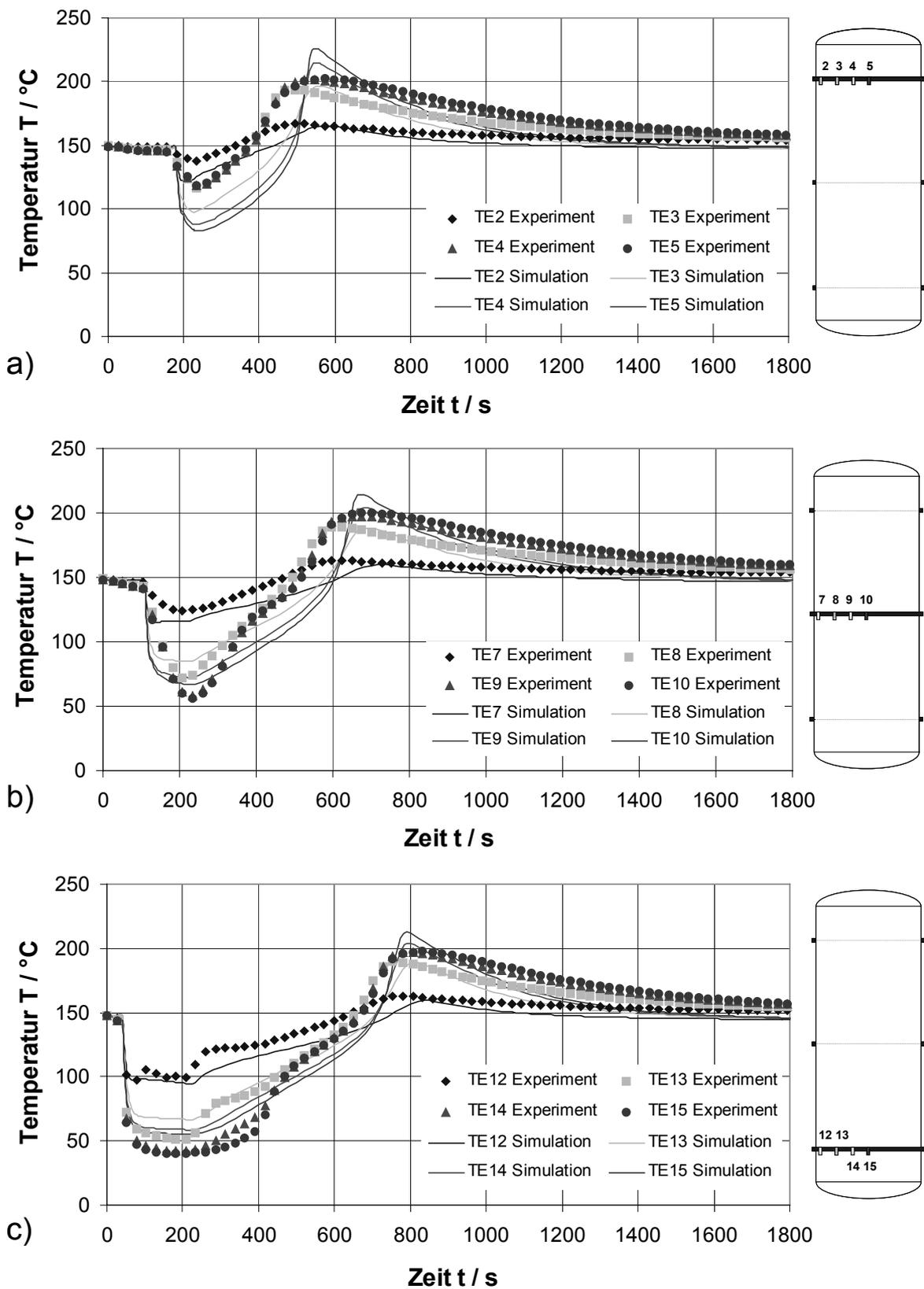


Bild 7.3: Gemessene und berechnete Temperaturen T über der Zeit t an den Positionen der Thermoelemente für die a) obere, b) mittlere und c) untere Ebene bei einer Füllzeit von 225 s und vereinfachtem Formmodell (B x H x T = 80 x 260 x 40 mm).

Bild 7.2 zeigt den Vergleich der gemessenen und berechneten Temperaturen T über der Zeit t an den Positionen der Thermoelemente für die drei Ebene bei einer Füllzeit von 140 s und Verwendung des vereinfachten Formmodells mit Breite x Höhe x Tiefe = 80 x 260 x 40 mm nach Bild 3.7. Es liegen hier grundsätzlich dieselben Verhältnisse vor wie zuvor bei Bild 7.1. Aufgrund der kleineren Aussenabmessung der Form und der somit reduzierten Masse kühlt diese durch den Wärmeaustausch mit dem NPC-Harz im Vergleich zur Berechnung zuvor etwas stärker ab. Damit treten die Temperatur-Maxima zeitlich später auf und nehmen geringfügig kleinere Werte ein. Für das Thermoelement TE5 im Zentrum oben liegt die berechnete Temperaturspitze mit $T=226\text{ °C}$ zur Zeit $t=500\text{ s}$ um $\Delta T=19\text{ °C}$ und damit um 9 % höher als für das Experiment mit $T=207\text{ °C}$. Für das Thermoelement TE10 im Zentrum der mittleren Ebene ergibt sich ein Maximalwert von $T=217\text{ °C}$ zur Zeit $t=620\text{ s}$. Das Maximum an der unteren Messebene für das Thermoelement TE15 liegt in der Berechnung mit $T=215\text{ °C}$ zur Zeit $t=700\text{ s}$ um $\Delta T=19\text{ °C}$ und damit um 9 % höher als für das Experiment mit $T=207\text{ °C}$. Nach dem Durchlaufen der Temperaturspitzen fallen die Temperaturen im Experiment weniger stark ab, als in der Simulation bei der Annäherung an die sich einstellende Formtemperatur. Da die kleinere Form in der Berechnung wie erwähnt insgesamt stärker abkühlt, stellen sich gegen Ende der Berechnung auch kleinere Temperaturen ein.

Bild 7.3 zeigt den Vergleich der gemessenen und berechneten Temperaturen T über der Zeit t an den Positionen der Thermoelemente für die drei Ebene bei einer Füllzeit von 225 s und Verwendung des vereinfachten Formmodells mit Breite x Höhe x Tiefe = 80 x 260 x 40 mm nach Bild 3.7. Es liegen dieselben Verhältnisse vor wie zuvor bei Bild 7.2. Für das Thermoelement TE5 im Zentrum oben liegt die berechnete Temperaturspitze mit $T=223\text{ °C}$ zur Zeit $t=560\text{ s}$ um $\Delta T=21\text{ °C}$ und damit um 10 % höher als für das Experiment mit $T=202\text{ °C}$ zur Zeit $t=572\text{ s}$. Für das Thermoelement TE10 im Zentrum der mittleren Ebene ergibt sich für die Simulation ein Maximalwert von $T=214\text{ °C}$ zur Zeit $t=680\text{ s}$, der um $\Delta T=14\text{ °C}$ und damit 7 % höher liegt, als der Wert von $T=200\text{ °C}$ zur Zeit $t=676\text{ s}$ der Messung. Das Maximum an der unteren Messebene für das Thermoelement TE15 liegt in der Berechnung mit $T=212\text{ °C}$ zur Zeit $t=800\text{ s}$ um $\Delta T=19\text{ °C}$ und damit um 9 % höher als für das Experiment mit $T=198\text{ °C}$ zur Zeit $t=832\text{ s}$.

Die erkennbaren Unterschieden zwischen Experiment und Rechnung ergeben sich aus mehreren Gründen: Die reale Form weist im Bereich des Angusses eine kreisförmige Aussparungen vom Durchmesser $D=80\text{ mm}$ der 15 mm dicken Isolierung auf, womit dieser untere Teil im realen Experiment stärker abgekühlt wird; die Reaktion und der steile Anstieg der Temperaturen tritt damit entsprechend verzögert auf. Die Nichtberücksichtigung dieser Ausparung der Isolierung wird vor allem in Bild 7.1c mit der wesentlich früher ansteigenden Temperaturen deutlich. Die Thermoelemente werden, wie in Bild 3.5a dargestellt, an kleinen Balken aus gehärtetem Epoxidharz fixiert, die quer über den Durchmesser verlaufen. Diese Balken beeinflussen das Strömungsfeld und den Wärmetransport in nächster Nähe der Thermoelemente vermutlich stärker als angenommen. Möglicherweise ändern die Thermoelemente auch geringfügig die Position. Nach dem Erreichen der Temperatur-Maxima könnte sich ein Luftspalt zwischen Forminnenwand und NPC-Zylinder bilden, der den Wärmeübergang verändert.

Der Gebrauch von konstanten Werten für die Wärmeleitfähigkeit und die spezifische Wärmekapazität in der Berechnung zur Erfassung der thermischen Eigenschaften der NPC-

Mischung ist ein weiterer Grund für die vorliegenden Abweichungen. Eine Verbesserung der Übereinstimmung ist bei Berücksichtigung der Abhängigkeit von Temperatur und Reaktionsumsatz der beiden thermischen Eigenschaften zu erwarten.

7.2 Härtungs- und Temperaturverläufe in der Verbundisolator-Form

Bild 7.4 zeigt den Vergleich der gemessenen und berechneten Temperaturen T über der Zeit t an den Positionen der vier Thermoelemente gekennzeichnet mit IDEX03 und IDEX04 im mittleren Schirm und IDEX05 und IDEX06 im äusseren linken Schirm für die Verbundisolator-Form. Die Füllzeit beträgt $t=276$ s. Die genauen geometrischen Verhältnisse sind aus Bild 3.8 ersichtlich.

Für die vier dargestellten Temperaturverläufe stimmen Experiment und Berechnung gut überein. Es wird für dieses geometrisch kompliziertere, dünnwandige Bauteil eine bessere Vorhersagequalität in der Simulation erzielt, als für den einfachen aber dickwandigen Zylinder. Wegen der kleineren Wanddicken treten wesentlich kleiner Temperaturspitzen und damit kleinere Temperaturschwankungen auf. Somit wirkt sich beispielsweise das Vernachlässigen der Temperaturabhängigkeit der beiden thermischen Materialeigenschaften Wärmeleitfähigkeit und spezifische Wärmekapazität weniger stark im Vergleich aus.

Die Simulation gibt während Füll- und Nachhärtungsphase die an diesen Stellen in der Form vorherrschenden Temperaturen richtig wieder. Gut zeitlich erfasst wird das sprunghafte Absinken der Temperaturen an den Thermoelement-Positionen während des Füllens, sobald die NPC-Masse auf die entsprechenden Thermoelemente trifft. So lässt sich auch der Füllvorgang verifizieren.

Die in Bild 7.4 dargestellten Kurvenverläufe erklären sich folgend: Zu Beginn liegt im Formhohlraum die vorgegebene Temperatur $T=140$ °C vor. Die Berechnungszelle IDEX03 passiert die Mischung bereits mit der Temperatur $T=85$ °C nach $t=15$ s; die Temperatur sinkt daher sprunghaft auf diesen Wert ab. Da an dieser Stelle während der Füllphase ständig Mischung mit ähnlicher Geschichte nachgefördert wird, verläuft die Kurve für diese Zeit annähernd gleichbleibend. Mit dem Füllende nach $t=276$ s steigt die Temperatur der NPC-Mischung rasch an und erreicht mit dem Fortschreiten der Vernetzung und dem Freisetzen der Reaktionswärme ein Maximum von $T=146$ °C nach $t=480$ s für die Simulation. Im Vergleich zum Experiment mit einem Maximum von $T=148$ °C nach $t=475$ s liegt dieser Wert um $\Delta T=2$ °C und 1 % niedriger.

Nach $t=65$ s passiert die Mischung, die bereits Wärme aufgenommen hat, mit höherer Temperatur $T=130$ °C die Zelle IDEX05 im unteren Bereich des linken äusseren Schirms, für welche die Ergebnisse dargestellt werden. Die Temperatur sinkt daher sprunghaft auf diesen Wert ab. Die NPC-Masse fliesst zum untersten Punkt des Schirms und steigt dann wieder hoch. Die Fliessfront trifft dabei ein weiteres Mal auf diese Zelle zur Zeit $t=80$ s mit $T=132$ °C, der Fliessfront folgt nun wieder Masse mit geringerer Temperatur. Kurz nachdem der Flüssigkeitsstand die Berechnungszelle überragt zur Zeit $t=105$ s setzt die chemische Reaktion ein und die Kurve erreicht nach 195 s ein Maximum von $T=145$ °C. Im Experiment tritt das Maximum mit ebenfalls $T=145$ °C nach $t=214$ s auf.

Die Positionen für IDEX04 und IDEX05 werden zeitgleich nach $t=245$ s erreicht. Für die noch im Einflussbereich des Angusses liegende Zelle IDEX04 ist ein Absinken der Temperatur auf

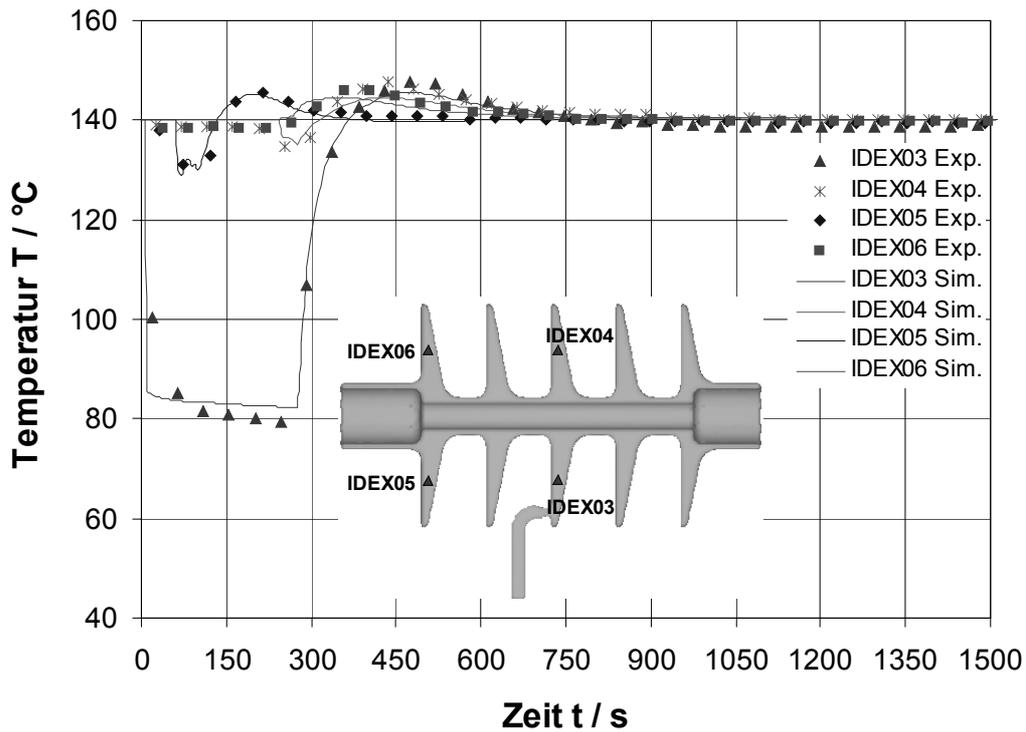


Bild 7.4: Gemessene und berechnete Temperaturen T über der Zeit t in der Verbundisolator-Form.

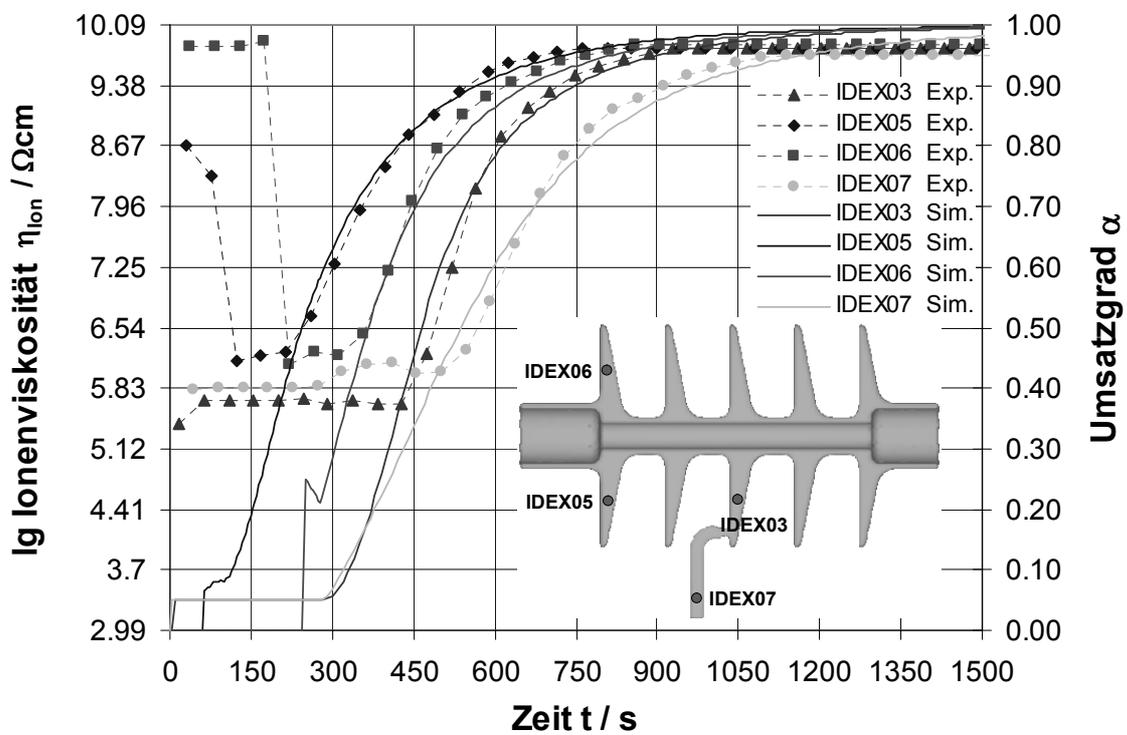


Bild 7.5: Gemessener Verlauf des Logarithmus der Ionenviskosität $\lg \eta_{\text{ion}}$ und berechneter Verlauf des Reaktionsumsatzes α über der Zeit t in der Verbundisolator-Form.

$T=135\text{ °C}$ zu beobachten. Die simulierten Temperaturen der Rechenzelle IDEX06 sinken nicht, beginnen aber leicht zu steigen und erreichen nach ca. $t=360\text{ s}$ einen Maximalwert von $T=145\text{ °C}$. Im Vergleich dazu erzielt das Experiment etwa zeitgleich ein Maximum von $T=146\text{ °C}$. Die berechneten Temperaturen der Zelle IDEX04 erreichen etwas später Temperaturspitzen von $T=145\text{ °C}$ nach $t=430\text{ s}$, die gemessenen Werte liegen bei $T=148\text{ °C}$ zur Zeit $t=436\text{ s}$.

Bild 7.5 stellt den gemessenen Verlauf des Logarithmus der Ionenviskosität $\lg \eta_{\text{Ion}}$ und den berechneten Verlauf des Reaktionsumsatzes α über der Zeit t an den Positionen der vier dielektrischen Sensoren IDEX07 im Anguss, IDEX03 im mittleren Schirm und IDEX05 und IDEX06 im äusseren linken Schirm für die Verbundisolator-Form dar. Um den Vergleich der beiden Eigenschaften zu ermöglichen, wird die Trendlinie nach Bild 5.6 herangezogen, welche die lineare Korrelation der Grössen beschreibt.

Die dargestellten simulierten Kurvenverläufe erklären sich folgend: Für die völlig leere Zelle wird der Umsatzgrad $\alpha=0.0$ vorgegeben. Sobald die Mischung mit dem sich bis dahin ergebenden Umsatzgrad die jeweilige Zelle passiert, für welche die Ergebnisse dargestellt werden, steigt der Reaktionsumsatz sprunghaft auf diesen Wert an. Dieser Sprung geschieht kurz nach Beginn des Füllens zuerst an der Position IDEX07 des Angusses, gefolgt von IDEX03, wobei hier in beiden Fällen noch der gewählte Anfangsumsatz $\alpha_{\text{initial}}=0.05$ vorliegt. Dann folgen die Stellen IDEX05 mit Anstieg auf $\alpha=0.07$ zur Zeit $t=65\text{ s}$ und zuletzt IDEX06 mit $\alpha=0.24$ zu $t=250\text{ s}$. Mit $t=105\text{ s}$ beginnt die Umsatzkurve im Punkt IDEX05 stärker anzusteigen, dieser untere Bereich des äussersten Schirm wird dann nicht mehr von der Strömung beeinflusst. An den übrigen drei Berechnungszellen erfolgt dieser Anstieg des Reaktionsumsatzes mit dem Füllende.

Die experimentell ermittelten Kurvenverläufe der Ionenviskosität η_{Ion} an den entsprechenden Stellen fallen hingegen sprunghaft von einem hohen Wert gemessen in der Luft auf einen niedrigeren Wert, sobald die NPC-Mischung mit bestimmtem Umsatzgrad bzw. bestimmter Temperatur den jeweilige dielektrischen IDEX-Sensor benetzt. Dieser Sprung kann für IDEX07 und IDEX03 nicht beobachtet werden, da das Messgerät nacheinander an den einzelnen Sensoren Messungen durchführt, und diese für IDEX03 bzw. IDEX07 erst nach $t=17.8\text{ s}$ bzw. $t=43.8\text{ s}$ und somit zu spät durchgeführt wurden. Für die Sensoren IDEX05 bzw. IDEX06 kann jedoch gezeigt werden, dass die plötzliche Abnahme der Ionenviskosität bei Benetzung mit dem sprunghaften Anstieg des berechneten Umsatzgrades zusammenfällt.

Nun folgt für alle vier Sensoren ein Bereich, in dem die temperaturbedingte Abnahme der Ionenviskosität mit der vernetzungsbedingten Zunahme konkurriert und die Kurven annähernd horizontal verlaufen. Ab einem an der jeweiligen Position erreichten Reaktionsumsatz von ca. $\alpha=0.45\div 0.5$ steigt die Ionenviskosität wieder an. Nun ist der Vergleich mit den simulierten Umsatzgraden möglich und dieser zeigt eine gute Übereinstimmung der Abläufe bis zu einem Vernetzungsgrad von etwa $\alpha=0.95\div 0.97$. Um auch Änderungen der Ionenviskositäten im Bereich $\alpha=0.97\div 1.0$ optimal auflösen zu können, müssten zusätzliche Messungen mit kleineren Mess-Frequenzen durchgeführt werden.

8 Technische Folgerung

In der vorliegenden Arbeit werden sowohl experimentell, mittels Temperaturmessungen und dielektrischen Analysen, als auch durch aufwendige Simulationsrechnungen erste detaillierte Einblicke in die beschleunigten Abläufe von Aushärtung und Temperaturentwicklung ermöglicht, welche in der Reaktionsharzmasse bei der Verarbeitung von neu entwickelten Non-Post-Cure-(NPC)-Epoxidharz-Systemen durch Vergießen in formgebende Werkzeuge vorliegen.

Die vergleichenden Untersuchungen zeigen, dass mit den NPC-Epoxidharz-Systemen bereits in den Formen ein nahezu vollständiger Umsatz der Härtingsreaktion erzielt wird. Demnach ist der bei Standard-Systemen übliche Nachhärtungsprozess nicht mehr notwendig, da mit Entformung bereits der fertige Epoxidharz-Formstoff mit seine Endigenschaften vorliegt. Die Vernetzungsreaktion verläuft exotherm, wobei die freiwerdende Reaktionsenthalpie ΔH des untersuchten Systems mit ca. 100÷110 J/g im Bereich jener von Standardsystemen liegt. Obwohl die Reaktionen schneller ablaufen und die gesamte Reaktionsenthalpie im Werkzeug freigesetzt wird, erreichen die gemessenen und berechneten Temperaturspitzen bzw. sogenannten Exothermien ähnliche Werte, wie bei der Verarbeitung von Standard-Epoxidharzen. Sehr hohe Temperaturen, die zu einer Materialschädigung durch Überhitzung führen könnten, sind in den Experimenten und Berechnungen nicht aufgetreten.

Die Steuerung der Aushärtungsreaktion über entsprechende Wahl der Formtemperaturen, um angussferne Bereiche im zeitlichen Ablauf vor angussnahen zu gelieren und die Kompensation des chemischen Schwundes zu gewährleisten, kann in gewohnter Weise auch mit den Non-Post-Cure-Epoxidharz-Systemen durchgeführt werden. Die höhere Reaktivität der neuen Systeme ist bei der Wahl von Formtemperaturen und der jeweiligen Formfüllzeiten zu beachten, um vorzeitiges Gelieren während der Füllphase auszuschließen.

Bei einer Umstellung auf ein NPC-System können die Prozessparameter des formgebenden Produktionsschrittes, wie Füllzeiten, Form- und Mischungstemperaturen, und Formbelegungszeiten gewöhnlich übernommen werden. Mit dieser Neuentwicklung sind bei Ersatz bestimmter Standardsysteme je nach Anwendung und spezifischer Prozessparameter neben der Einsparung des Nachhärtens auch Zykluszeitreduktionen von etwa 10÷15 % denkbar. Sollten aufgrund bereits optimierter Zykluszeiten aus der Standardproduktion bei Entformung die Endigenschaften des Non-Post-Cure-Systems noch nicht erreicht sein, sind die Formtemperaturen zu erhöhen und eventuell die Füllzeiten zu reduzieren (oder falls zulässig die Formbelegungszeiten zu verlängern).

Um Simulationsrechnungen für Vorhersagen durchführen zu können, sind in einem ersten Schritt geeignete rheokinetische Modelle und deren Grunddaten für das NPC-Epoxidharz-System zu ermitteln. Der Ablauf der exothermen chemischen Vernetzungsreaktion und die damit verbundene Änderung der Viskosität müssen richtig mathematisch erfasst werden.

Es zeigt sich, dass eine Berücksichtigung der Geschwindigkeit der Diffusion der Reaktanden zueinander notwendig ist, um die effektive Geschwindigkeit der Härtingsreaktion über den gesamten Temperaturbereich mit hinreichender Genauigkeit zu beschreiben. Wenn bei gegebener Temperaturführung die Glasübergangstemperatur T_g des Harzes im Laufe des Aushärtevorgangs nahe an die Reaktionstemperatur heran kommt oder diese überschreitet, wird ein starker Anstieg der Viskosität beobachtet: das Material friert ein bzw. es verglast oder

vittrifiziert. Durch die Einschränkung der Mobilität der Reaktanten wird der Härtingsprozess diffusionskontrolliert. Mit der vorgeschlagenen optimierte Härtingskinetik mit Diffusionskontrolle gelingt es diese Effekte sehr gut nachzubilden. Das gewählte Viskositätsmodell erlaubt neben den Einflüssen der Schergeschwindigkeit und der Temperatur auch den Anstieg der Viskosität mit zunehmendem Reaktionsumsatz genau zu erfassen.

Als industrietaugliches Konzept zur Erarbeitung der in den rheokinetischen Modellen verwendeten Parameter wird folgende Vorgehensweise vorgeschlagen: Durch Kombination von isothermen und dynamischen DSC- und Rheometer-Messungen gelingt es einen grossen Bereich an Temperaturen und Aufheizraten, wie sie auch in der Praxis bei Reaktionen in den Formen auftreten, abzudecken. Die Ergebnisse der Experimente werden als ASCII Dateien exportiert und in die Analyseprogramme NETZSCH Thermokinetics und ChemRheo der Firma Netzsch Gerätebau GmbH, Selb, eingelesen und entsprechend einer multivariaten nichtlineare Regression ausgewertet. Die Parameter sind in einer gemeinsamen Analyse aller Messungen zu bestimmen. Wie dargestellt wird, zeichnen sich die auf diese Weise gefitten Modelle durch eine hohe Fitgüte aus. Mit den angepassten Gleichungen können bereits wichtige Informationen hinsichtlich der optimalen Verarbeitung des Materials berechnet werden.

Um schliesslich auch die vorliegenden geometrischen Verhältnisse der Werkzeuge bzw. Bauteile in die Beurteilung miteinbeziehen zu können, müssen in einem zweiten Schritt die gefitteten Gleichungen zur Beschreibung des rheokinetischen Verhaltens von NPC-Epoxidharz-Systemen in ein passendes Computerprogramm implementiert werden. Als geeignet erweist sich das kommerzielle Strömungsmechanik-Programm Flow-3D[®] aufgrund seiner Stärke Strömungsprobleme mit freien Oberflächen mittels einer VOF-(Volume Of Fluid)-Technik zu beschreiben und der Möglichkeit der Erweiterung durch sogenannte User Defined Functions. Die Verwendung einer Härtingskinetik mit Diffusionskontrolle ermöglicht nun auch eine Berechnung und Darstellung der erreichten Glasübergangstemperaturen. Diese wird in der Industrie aufgrund ihrer einfachen Bestimmbarkeit zur Beurteilung und Kontrolle der erzielten Aushärtegrade der Bauteile herangezogen.

Es wird in einer Reihe von Berechnungen mit unterschiedlichen Prozessparametern und unterschiedlicher räumlicher Auflösung der Geometrien gezeigt, dass mit heute verfügbaren PC-Workstations genügend Rechenleistung und Arbeitsspeicher vorliegen, um auch in 3D mit akzeptablen Rechenzeiten Füll- und Härtingssimulation durchzuführen. Strömungen, bei welchen Oberflächen mit ihren jeweiligen Volumen erscheinen, verschmelzen oder verschwinden, wenn diese auseinanderreißen oder zusammenfliessen, werden robust berechnet. Sowohl die Übernahme von Geometriedaten verschiedener CAD- und FEM-Programme ist möglich als auch der Transfer von Ergebnissen der Strömungssimulation auf Berechnungsnetze anderer CAE-Programme über entsprechende Schnittstellen. Der Einsatz von Flow-3D[®] in späteren Arbeiten, die sich mit anderen Epoxidharz-Applikationen beschäftigen, wie beispielsweise dem Tauchlackieren von Automobilkarosserien oder Beschichtungsanwendungen, ist wahrscheinlich. Von weiterführenden Arbeiten ist auch eine Überprüfung der seit kurzem in Flow-3D[®] verfügbaren Option zur Berechnung innerer Spannungen zu erwarten.

Zur Validierung der Simulation dient ein Messstand, mit dem neben Temperaturmessungen auch die Härtingsverläufe online mittels dielektrischer Analyse (DEA) an verschiedenen Punkten des Werkzeugs verfolgt werden können. Die simulierten und gemessenen Härtings- und Temperaturverläufe stimmen insgesamt gut überein. Es wird ersichtlich, dass die in Strömungsberechnungen übliche Vorgehensweise, die äusseren Berandungen der modellierten Form möglichst nahe an die Kavität zu führen und nicht das gesamte Werkzeug zu modellieren, zulässig ist. Der Gewinn an Rechenzeit aufgrund der kleineren Anzahl an Volumenelementen ist jedoch mit einem gewissen Verlust an Genauigkeit verbunden. Eine bessere Übereinstimmung von gemessenen und simulierten Ergebnissen ist von zukünftigen Arbeiten zu erwarten, welche die Abhängigkeiten der spezifischen Wärmekapazität und der Wärmeleitfähigkeit von Temperatur und Umsatzgrad berücksichtigen und die Werkzeuggeometrie besonders aufwendig, gegebenenfalls sogar mit geregelter Beheizung, modellieren.

Es zeigt sich, dass die Methode der dielektrischen Analyse hervorragend geeignet ist, um Vernetzungsreaktionen online im Werkzeug zu verfolgen. Damit werden auch die Abläufe in dünnwandigen Bereichen des Bauteils in-situ untersuchbar, in welchen bisher mittels Temperaturmessung kein Rückschluss auf den Härtingsverlauf möglich war. In solchen dünnwandigen Bereichen kommt es während der Vernetzungsreaktion nur zu geringen Temperaturerhöhungen, da die freigesetzte Wärme sofort über die Formwände abgeführt wird. Weiterführende Arbeiten, die sich auch mit dem Einsatz von wiederverwendbaren, fest in das Werkzeug eingebauten Sensoren (Tool Mount-Sensoren TMSTM) befassen, sind für eine zukünftig vermehrte Verwendung der dielektrischen Analyse in der Prozesskontrolle und Prozesssteuerung der Giessharz-Industrie notwendig.

9 Literaturverzeichnis

- [1] E.C. Dearborn, R.M. Fuoss, A.K. Mackenzie and R.G. Shepherd; Ind. Eng. Chem. 45, (1953) S 2715.
- [2] H. Lee and K. Neville; (1967a) Handbook of Epoxy Resins, Mc Graw-Hill, New York, sections 1-2 to 1-4.(1967b) sections 3-6 to 3-8 (1967c) sections 4-13 to 4-15.
- [3] P. Michaud; JEC-Composites / no12 October-November 2004, S 24-25.
- [4] R. Stierli in G.W. Becker, D. Braun (Herausgeber); Kunststoff-Handbuch, Bd. 10, S 511, Carl Hanser Verlag, München, Wien, (1988).
- [5] H. Jahn; Epoxidharze, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, (1969).
- [6] H. Batzer, F. Lohse in Ullman; Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 10, S 563, Verlag Chemie, Weinheim, (1975).
- [7] H. Lee, K.Neville (Herausgeber); Handbook of Epoxy Resins, Mc Graw-Hill Book Comp, New York, (1982).
- [8] F. Lohse in G.W. Becker, D. Braun (Herausgeber); Kunststoff-Handbuch, Bd. 10, S 103, Carl Hanser Verlag München, Wien, (1988).
- [9] L.V. Mc Adams, J.A. Gannon; Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 7, S 344, John Wiley & Sons, New York, (1990).
- [10] B. Ellis, W.R. Ashcroft, S.J. Shaw, W.H. Cantwell and H.H. Kausch; Chemistry and Technology of Epoxy Resins, Chapman & Hall Glasgow, London, New York, Tokyo, Melbourne, First Edition (1993).
- [11] Anchor Chemical (UK) Ltd., Ó Air Products and Chemicals, Inc. 1992.
- [12] F. Lohse, W. Seiz in Houben Weyl; Methoden der organischen Chemie, Bd. E 20, Teilband 3, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, (1987).
- [13] H. Domininghaus; Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften, VDI Verlag, (1992).
- [14] F.J. McGary u. J.Sultan; SPI²⁴ RP/Comp. Div. Conf.(1969).
- [15] W.R. Ashcroft in B. Ellis; Chemistry and Technology of Epoxy Resins, Chemistry and Technology, New York, Marcel Dekker Inc., 1988.
- [16] M. Großegger; "Entwicklung rißbeständiger Epoxid-Gießharzsysteme", Diplomarbeit am Institut für Werkstoffkunde und -prüfung der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben.
- [17] Y. Tanaka, R.S. Bauer in Clayton A. May; Epoxy Resins, Chemistry and Technology, S 285, New York, Marcel Dekker Inc.,1988.
- [18] S.J. Shaw in B. Ellis; Chemistry and Technology of Epoxy Resins, Chemistry and Technology, New York, Marcel Dekker Inc., 1988.

- [19] H.S. Katz, J.V. Milewski; Handbook of Fillers for Plastics, Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1987.
- [20] M. Lang; "Werkstoffliches Recycling gehärteter Epoxidharze", Diplomarbeit am Institut für Werkstoffkunde und -prüfung der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben.
- [21] Anlagen für Giessharz-Isolierung; Infobroschüre Wilhelm Hedrich Vakuumanlagen GmbH & Co. KG, Ehringhausen-Katzenfurt.
- [22] The Know-How To Be Your Best in der Giessharz- und Imprägniertechnik; Infobroschüre Verfahrenstechnik Hübers GmbH, Bocholt.
- [23] R. Stierly in [2], S.515.
- [24] G. Lottanti und J. Bötschi; Maschinenmarkt, 73, 1973.
- [25] R. Reichert, D. König und I. Vlase; Kunststoffe, S 840, 9/82, 1992.
- [26] C. Beisele; „Innovative Giessharzsysteme für Elektro-Anwendungen“, Technische Akademie Esslingen, Veranstaltung Nr.30275/71.606, 2004.
- [27] U. Massen, Interne Marketinguntersuchung, Huntsman Advanced Materials, 2004.
- [28] H. Leskosek, Mündliche Mitteilung, ABB Calor Emag, Ratingen, 2004.
- [29] J. Opfermann, Netzsch Gerätebau GmbH, Thermokinetics Manual.
- [30] L. Wilhelmy; Ann. Phys. Chem. Vol. 81,1850, S. 143.
- [31] G. Widmann; Mettler Applikationsblatt Nr. 3004 und 3414, Mettler Instrumente AG, Greifensee Schweiz.
- [32] W.J. Moore; Grundlagen der physikalischen Chemie, Übersetzung von W.Paterno, de Gruyter Verlag, Berlin, New York, 1990.
- [33] H.R. Christen; Thermodynamik und Kinetik chemischer Reaktionen, Diesterweg-Verlag, Salle Sauerland, 1979.
- [34] M.R. Kamal; S.Sourour and M.Ryan; SPE Tech. Papers, 19, S 187 (1973).
- [35] A.J. Malkin, S.G. Kulichikhin; Advances in Polymer Science, Band 101, S. 217, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York,1990.
- [36] Thermokinetics mit Diffusionskontrolle 3/2000; Infobroschüre Netzsch-Gerätebau GmbH.
- [37] E. Rabinowich; Diffusion and Reaction Velocity in Condensed Systems; Transactions of the Faraday Society; Volume 33 (1937).
- [38] H.J. Flammersheim, J. Opferman; Thermochim. Acta 337 (1999), S 141.
- [39] C.W. Wise, W.D. Cook, A.A. Goodwin: Polymer 38 (1997), S 3251.

- [40] D. Hesekamp, H.C. Broeker, M.H. Pahl; Chem. Eng. Technol. 21 (1998) 2, S 287.
- [41] J.P. Pascault, R.J. Williams; J. Polym. Sci., Part B 28 (1990), S 85.
- [42] A.T. DiBenedetto; J. Polym. Sci., Part B 25 (1987), S 1949.
- [43] C.W. Macosko; Rheological Changes During Crosslinking, British Polymer Journal 17 (1985) 2, S 239-245.
- [44] M.B. Roller; Rheology of Curing Thermosets: A Review, Polymer Engineering and Science 26 (1986) 6, S 432-440.
- [45] D. Hesekamp; Chemo-Rheologie von reaktiven Epoxidharz-Klebstoffen, Dissertation Universität-GH Paderborn, 1997.
- [46] P.J. Halley, M.E. Mackay; Chemorheology of Thermosets - An Overview, Polymer Engineering and Science 26 (1996) 5, S 593-609.
- [47] K.M. Hollands, I.L. Kalnin; The Kinetics of Gelation of some Accelerated Acid Anhydride Cured Epoxy Resins, ACS Advances in Chemistry Series (1970) 92, S 60-69.
- [48] M.B. Roller; Characterization of the Time-Temperature-Viscosity Behaviour of Curing B-Staged Epoxy-Resins, Polymer Engineering and Science 15 (1975) 6, S 406-414.
- [49] M.H. Pahl, D. Hesekamp; Viskositätsfunktion reaktiver Epoxidharz-Klebstoffe, Rheology (1993) 3, S 97-104.
- [50] D. Hesekamp, M.H. Pahl; Temperatur und Frequenzeinfluss auf die Viskosität aushärtender Epoxidharz-Klebstoffe. In: Konstruktives Kleben. Universität-GH Paderborn, 1993, S 131-146.
- [51] A.M. Stolin, A.G. Merzhanov, A.Ya. Malkin; Non-Isothermal Phenomena in Polymer Engineering and Science: A Review. Part II: Non-Isothermal Phenomena in polymer Deformation, Polymer Engineering and Science 19 (1979) 15, S 1074-1080.
- [52] A.G. Savin, M.A. Bokii, N.S. Obukhova; Chemoviscous Model of nonisothermal Hardening of Thermosetting Binders, Mechanics of Composite Materials (1989), S 673-676.
- [53] D.S. Kim, S.C. Kim; Rubber Modified Epoxy Resin. I: Cure Kinetics and Chemorheology, Polymer Engineering and Science 34 (1994) 8, S 625-631.
- [54] J.M. Castro, C.W. Macosko; Studies of Mold Filling and Curing in the Reaction Molding Process, American Institute of Chemical Engineers AIChE Journal, 28, S 250 (1982).
- [55] D.W. Sundstrom, S.J. Burkett, Polym. Eng. Sci. 21(1981), S 1108.
- [56] M.D. Hartley, H.L. Williams, Polym. Eng. Sci. 21 (1981), S 135.
- [57] C.C. Riccardi, A. Vazquez, Polym. Eng. Sci. 29 (1989), S 120.

- [58] M.E. Ryan, M.R. Kamal, Proc. VII Int. Congress on Rheology (1976), S 289.
- [59] C.M. Kascaval, F. Musata, D. Rosu, Die Angew. Makromol. Chemie, 209 (1993), S 157.
- [60] E. Knauder, .C. Kubla, D. Poll, Kunststoffe German Plastics 81 (1991),S 39.
- [61] R. Reichert; Beitrag zur rechnergestützten Optimierung der Herstellung von duromeren Elektroisolierteilen im ADG-Verfahren, Dissertation Techn. Hochschule Darmstadt, 1993.
- [62] D. König, I.O. Vlase; Progresses in Computer Modelling of the Automatic Pressure Gelation Process, Proc. of 7th INSUCON Int. Electr. Insul. Conf., Brighton, UK, 1994, S. 40-44.
- [63] J. Grindling; Rechnersimulation des Druckgelier- und RTM-Prozesses, Diplomarbeit Monatnuniversität Leoben, 1994.
- [64] A. Kaindl, R. Röckelein, J. Grindling und M. Gehrig; Proc. of 1998 International Symposium on Electrical Insulation Materials, Sept., 27 (1998).
- [65] J. Grindling; Customized CFD (Computational Fluid Dynamics) Codes to Simulate Casting of Thermosets in Full 3D, Electrical Manufacturing and Coil Winding 2000 Conference, Oct.31-Nov.2, 2000, Session No.14 "Emerging Epoxy Systems Concepts".
- [66] J. Grindling; Beeinflussung des Verarbeitungsprozesses durch Vorerwärmung der Giessharzmasse; eine Untersuchung mittels adaptierter Simulationsprogramme, Technische Akademie Esslingen, 16. Mai-18. Mai 2001, Lehrgang 26688: "Epoxidharze in der Elektrotechnik".
- [67] G. Hohl; L.H. Kallien; Simulation beim Spritzgiessen von EPDM, Kunststoffe Jahrg. 90 (2000) 11, S.106-111.
- [68] W. Michaeli; H. Ehbing; Werkzeugauslegung für RIM-Formteile, Kunststoffe Jahrg. 89 (1999) 1, S.78-82.
- [69] R. Sekula u.a., K. Forsman u.a., J. Grindling; 3-D Modeling Reactive Molding Processes: From Tool Development to Industrial Application, Advances in Polymer Technology, Vol.22, No. 1, 2003.
- [70] MPI Simulationsprogramme für Duroplastverfahren: MPI/Reactive Molding, Infobroschüre Moldflow Vertriebs-GmbH.
- [71] FLOW-3D[®] Excellence in Flow Modeling Software, Brochure Flow Science, Inc., Los Alamos USA.
- [72] C.W. Hirt and B.D. Nichols, Volume of Fluid (VOF) Methods for the Dynamics of Free Boundaries, J. Computational Physics, 39, 201-255, 1981.
- [73] M.R. Barkhudarov, Advanced Simulation of the Flow and Heat Transfer Processes in Simultaneous Engineering; Casting1997-International ADI and Simulation Conference, Helsinki, Finland, May 28-30, 1997.

- [74] C.W. Hirt, The Basics of Computational Fluid Dynamics Modeling; Homepage www.flow3d.com/cfd101.shtml.
- [75] Thermoanalytisches Mess- und Auswertesystem für DSC, Bedienungsanleitung TA Star-System der Firma Mettler Toledo GmbH, Schwerzenbach.
- [76] W.F. Hemminger und H.K. Cammenga; Methoden der Thermischen Analyse, S 104, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, 1989.
- [77] G. Widmann und R. Riesen; Thermoanalyse, Hüthigverlag, Heidelberg, 1984.
- [78] H. Batzer; Polymere Werkstoffe, Band I: Chemie und Physik. Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, 1985.
- [79] DIN 51005, Thermische Analyse (TA), 1992.
- [80] Handbuch zu NETZSCH Thermokinetics; Netzsch-Gerätebau GmbH, Selb/Bayern.
- [81] Owner`s Manual, Rheometrics Mechanical Spectrometer/Dynamic Spectrometer RDS II, Rheometrics Inc., Piscataway, N.J.(1990).
- [82] M.H. Pahl, W. Geissle, H.N.Laun; Praktische Rheologie der Kunststoffe und Elastomere. VDI Gesellschaft Kunststofftechnik, Düsseldorf (1995).
- [83] W.P. Cox, E.H.Merz; J. Polym. Sci., 28 (1958), S 619.
- [84] M.H. Pahl, D. Hesekamp; Zwischenbericht zum DFG-Forschungsvorhaben: "Ermittlung und Beeinflussung der rheologischen Eigenschaften von Klebstoffen. Universtät-GH Paderborn, 1993.
- [85] A. Tanaka, T. Asano, S. Oizumi, K. Niwa and T. Nishioka; Electrica Components and Technology Conference, Conf44, 134 (1994).
- [86] P.J. Halley,; Applied Rheology, 6, 106 (1996).
- [87] G. Schramm; Einführung in Rheologie und Rheometrie. Gebrüder HAAKE GmbH, Karlsruhe.
- [88] Handbuch zu NETZSCH Thermokinetics; Netzsch-Gerätebau GmbH, Selb/Bayern.
- [89] P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 63 (1941), 3082.
- [90] W.H. Stockmayer, J. Chem. Phys. 11 (1943), 45.
- [91] P.H. Hermans, Colloid Science II; Elsevier: Amsterdam (1949), 483.
- [92] S.A. Bidstrup, C.W. Macosko; Chemorheology Relations for Epoxy-Amine Crosslinking; J. of Polymer Science; Part B, Polymer Physics; Volume 28 (1990).

-
- [93] S. Lipshitz, C.W. Macosko, Polym Eng. Sci. 16 (1976), 803.
- [94] J.M. Castro, C.W. Macosko, S.J. Perry, Polym. Commun. 25 (1984), 82.
- [95] T.H. Hsieh, A.C. Su; Cure Behavior of an Epoxy-Novolac Molding Compound; J. of Applied Polymer Science; Volume 44 (1992).
- [96] M. Feve; Network formation in an Epoxy System: A kinetics, viscometric and viscoelastic Study; Chem. Macromol. Symp. 30 (1989).
- [97] C.J.M. Tung, P.J. Dynes, J. Appl. Polym. Sci. 27 (1982), 569.
- [98] H.H. Winter, F. Chambon, J. Rheol. 30 (1986), 367.
- [99] F. Chambon, H.H. Winter, Polym. Bull. 13 (1985), 499.
- [100] D. Durand, M. Delsanti, M. Adam, L.M. Luck, Europhys. Lett. 3 (1987), 97.
- [101] J.C. Scanlan, H.H. Winter, Macromolecules 24 (1991), 47.
- [102] Dielektrische Analyse DEA; Infobroschüre Netzsch-Gerätebau GmbH, Selb/Bayern.

10 Anhang

Namelist USRDAT

```

c           this namelist is specifically supplied to
c           permit the user to add additional input data.
c
c
c           namelist / usrdat / icase,uchtot,uca1,ucl1,ucn1,uca2,ucl2,ucn2,
+
1           ucm,
2           uck2tg,ucl1s,ucl2s,uctg0,ucg1,ucg2,ucag,ucn,
              uctaus,ucb,uctb,ucl1,ucl2,remark

```

Common block CBUSR

```

c           this common block is specifically supplied to
c           permit the user to transfer data between standard
c           FLOW-3D routines and his own special purpose routines
c
c
c           common/cbusr/
1uchtot,uca1,ucl1,uca2,ucl2,ucn1,ucn2,ucm,uctg0,ucg1,ucg2,uck2tg,
2ucl1s,ucl2s,
3ucag,ucl1,ucl2,uctb,ucb,uctaus,ucn
save /cbusr/

```

Subroutine QSADD.F

```

c           this subroutine is called when nsc>0. the call is near the
c           end of the cycle, after the pressure/velocity update and fluid
c           advection and diffusion,
c           but before new cells are initialized, nf's are set,
c           and the chemistry routine is called.
c

```

```

c           scalar species sources and sinks

```

variable	description
ijk	current cell index
ipjk	cell to right
imjk	cell to left
ijpk	cell to back
ijmk	cell to front
ijkp	cell to top
ijkm	cell to bottom
i	current x index
j	current y index
k	current z index
t	time
delt	time step size
nbl	current mesh block number

```

c
c      x(i)          mesh coordinate at right of cell ijk
c      xi(i)         cell ijk center
c      y(j)          mesh coordinate at back of cell ijk
c      yj(j)         cell ijk center
c      z(k)          mesh coordinate at top of cell ijk
c      zk(k)         cell ijk center
c      delx(i)       cell size in x direction
c      dely(j)       cell size in y direction
c      delz(k)       cell size in z direction
c      rri(i)        correction factor for cylindrical coordinates
c                   i.e., delta y at x(i) is dely(j)/rri(i)
c
c      vf(ijk)       open volume fraction in cell
c      afr(ijk)      open area fraction at right face
c      afb(ijk)      open area fraction at back face
c      aft(ijk)      open area fraction at top face
c
c      u(ijk)        x velocity at right face
c      v(ijk)        y velocity at back face
c      w(ijk)        z velocity at top face
c      fn(ijk)       fluid fraction in cell at beginning of cycle
c      p(ijk)        pressure in cell
c      tn(ijk)       temperature in cell
c      rhoe(ijk)     density*specific energy in cell
c      arint(ijk)    free surface area in cell
c      rho(ijk)      density in cell (only for variable density)
c
c      nf(ijk)       free surface indicator in cell
c                   =0      interior fluid cell
c                   =1      surface cell - fluid at left
c                   =2      surface cell - fluid at right
c                   =3      surface cell - fluid at front
c                   =4      surface cell - fluid at back
c                   =5      surface cell - fluid at bottom
c                   =6      surface cell - fluid at top
c                   =7      surface cell - cavitating cell
c                   >=8     void cell -- void id number
c
c      nsc           number of scalars
c      sclr(ijk,ns) concentration of scalar ns at cell ijk
c                   after advection and diffusion
c                   (update this variable to change scalar
c                   concentration)
c      sclrn(ijk,ns) concentration of scalar ns at cell ijk
c                   at beginning of time step
c
c
c ----- Kamal-Malkin Kinetik (ohne Diff.Kontrolle) - Parameter via
c Dummy Variables.-Start-----
c
c      if(idum1.eq.11) then
c
c          uca1 = dum5
c          uce1 = dum6
c          uca2 = dum7
c          uce2 = dum8
c
c          ucm =
c          ucn =
c          ucht =
c

```

```

c
c --- loop over real cells (set boundary cells in subroutine bc)
      do 100 k=kprb,kprt
      do 100 j=jprf,jprbk
      do 100 i=iprl,iprr
c ----- calculate current cell index
      include '../comdeck/ijk.f'
c ----- skip calculation for completely blocked cells
      if(vf(ijk).lt.em6) goto 100
c ----- calculate "neighbor indices"
      include '../comdeck/mijk.f'
      include '../comdeck/pijk.f'
c ----- skip empty (void) cells
      if(fn(ijk).lt.emf .and. nmat.eq.1) go to 100
c
c          ... enter changes here ...
c
c          uctemp = max(tn(ijk),200.)
c
c          uck1 = ucal*exp(-uce1/uctemp)
c          uck2 = uca2*exp(-uce2/uctemp)
c
c          ucdadt = (uck1+uck2*sclr(ijk,1)**ucm
+                + (1.0-sclr(ijk,1))**ucn)
c
c          sclr(ijk,1) = sclr(ijk,1) + delt*ucdadt
c
c          rhoe(ijk) = rhoe(ijk) + ucdadt*ucht*rho(ijk)*fn(ijk)*delt
c
100    continue
c
      endif
c
c ----- Kamal-Malkin Kinetik (ohne Diff.Kontrolle) - Parameter via
Dummy Variables.- Ende-----
c
c
c----- Modifizierte Kinetik mit Diff.kontrolle - Parameter via
USRDAT.- Start -----
c
      if(icase.eq.2) then
c
c
ccc          if(ivisit.eq.0) then
ccc              open(77,file='qsadd.log')
ccc              ivisit=1
ccc          endif
c
c
c          ucrgas=8.3143
c
c          alle anderen user constants (uc) über /comdeck/cbusr.f
c --- loop over real cells (set boundary cells in subroutine bc)
      do 200 k=kprb,kprt
      do 200 j=jprf,jprbk
      do 200 i=iprl,iprr
      include '../comdeck/ijk.f'
c ----- skip calculation for completely blocked cells
      if(vf(ijk).lt.em6) goto 200
c ----- skip empty (void) cells
      if(fn(ijk).lt.emf .and. nmat.eq.1) go to 200
c
c          ... enter changes here ...

```

```

c      uca=sclr(ijk,1)
      sclr(ijk,2)=uctg0*exp(ucg1*uca/(ucg2-uca))
      uctga=sclr(ijk,2)
c
      uceldf=ucrgas*uctga*uctga*ucc1s/ucc2s
      uce2df=ucrgas*ucc1s*ucc2s*(uctga+100)*(uctga+100)/
1      ((ucc2s+100)*(ucc2s+100))
c
      uctemp=max(tn(ijk),273.)
      uctga2=uctga+100.
      if(uctemp.lt.uctga)then
        uck2df=uck2tg*exp(-uceldf/ucrgas) * (1/uctemp-1/uctga) )
      elseif(uctemp.lt.uctga2)then
        uck2df=uck2tg*exp( (ucc1s*(uctemp-uctga)) /
1      (ucc2s+uctemp-uctga) )
      else
        uck200=uck2tg*exp( ucc1s*100. / (ucc2s+100.) )
        uck2df=uck200*exp( (-uce2df/ucrgas) * (1/uctemp-1/uctga2) )
      endif
c
      uck1=uca1*exp( -uce1 / (ucrgas*uctemp) )
      uck2=uca2*exp( -uce2 / (ucrgas*uctemp) )
      if(uck2df.gt.1.e6)then
        uckeff=uck2
      else
        uckeff=uck2*uck2df / (uck2df+uck2)
      endif
c
      ucdadt=uck1*(1-uca)**ucn1 + uckeff*uca**ucm * (1-uca)**ucn2
      uca=uca + delt*ucdadt
      sclr(ijk,1)=uca
c
ccc  write(77,774)
ccc774  format(1h ,2x,'time',8x,'i',2x,'j',2x,'k',2x,'uca',9x,'ucdadt',
ccc      16x,'uck1',8x,'uck2',8x,'uckeff')
ccc  write(77,775)t,i,j,k,uca,ucdadt,uck1,uck2,uckeff
ccc775  format(1h ,e12.5,3i3,5e12.5)
c
      rhoe(ijk) = rhoe(ijk) + ucdadt*uchtot*rho(ijk)*fn(ijk)*delt
c
200  continue
c
      endif
c
c----- Modifizierte Kinetik mit Diff.kontrolle - Parameter via
USRDAT - Ende -----

```

Subroutine MUCAL.F

```

c * * evaluate dynamic viscosity
c
c   definition : esqr = eij*eij
c   definition : eij=(dui/dxj+dúj/dxi)/2
c
c-----Viskositätsglg.- Parameter via Dummy Variables - Start -----
c
c   if (idum1.eq.11.and.f(ijk).gt.emf) then
c
c       ucb   = dum1
c       uctb  = dum2
c       uctaus = dum3
c       ucn   = dum4
c       ucag  = dum9
c
c       ucc1  =
c       ucc2  =
c
c       uctemp = max(tn(ijk),200.)
c       ucmu0  = ucb*exp(uctb/uctemp)
c
c       ucmu = ucmu0/(1.0+(ucmu0*2*sqrt(esqr(ijk))/uctaus)**(1.0-ucn))
c       ucalpha= max(sclr(ijk,1),1.0e-10)
c
c       if (ucalpha.lt.ucag) then
c           mucal = ucmu*(ucag/(ucag-ucalpha))**(ucc1+ucc2*ucalpha)
c           mucal = min(mucal,1.0e+3)
c       else
c           mucal = 1.0e+3
c       endif
c
c   endif
c
c-----Viskositätsglg.- Parameter via Dummy Variables - Ende -----
c
c-----Viskositätsglg.- Parameter via USRDAT - Start -----
c
c   if( (icase.eq.2) .and. (f(ijk).gt.emf) )then
c
c       uctemp=max(tn(ijk),111.)
c       ucmu0 =ucb*exp(uctb/uctemp)
c
c       ucmu =ucmu0/(1.0+(ucmu0*2*sqrt(esqr(ijk))/uctaus)**(1.0-ucn))
c       uca  =max(sclr(ijk,1),1.0e-10)
c
c       if(uca.lt.ucag) then
c           mucal = ucmu*(ucag/(ucag-uca))**(ucc1+ucc2*uca)
c           mucal = min(mucal,1.e3)
c       else
c           mucal = 1.e3
c       endif
c
c   endif
c
c-----Viskositätsglg.- Parameter via USRDAT - Ende -----

```