

1. Einleitung

Die Motivation dieses Dokuments liegt darin, die sichere Verwendung von GFK-Behältern und Rohren mit Chemieschutzschicht in Anlagen der chemischen Industrie zu unterstützen. Diese Bauteile bestehen im Allgemeinen von außen nach innen: aus einer harzreichen Außenschicht, einem Traglaminat und einer Chemieschutzschicht. Letztere ist die den Medien zugewandten Seite des Bauteils und daher hängt die chemische und thermische Widerstandsfähigkeit des Bauteils maßgeblich von deren Aushärtegrad ab.

Je nach Betriebsbedingung oder Anforderung kann eine thermische Nachhärtung erforderlich sein. Das ist fallweise zu entscheiden. Kritische Bedingungen werden unter anderem definiert durch:

- aggressive Medien wie Lösemittel, oxidierende Chemikalien;
- das Härtingssystem (BPO/Amin-Systeme erfordern grundsätzlich eine Nachhärtung);
- Anforderungen von Regelwerken oder Zulassungen;
- dynamische Betriebsparameter (wechselnde Temperaturen, Druck);
- wechselnde Betriebsbedingungen.

Beteiligte Unternehmen, Institutionen und Personen:

AOC, BASF SE, IMA Materialforschung und Anwendungstechnik GmbH,
INEOS Composites Germany GmbH, Kurotec-KTS, SBKS, United Initiators GmbH

2. Anwendbare Regelwerke

In der Tabelle werden übliche Methoden, Prüfnormen sowie Normen angeführt, die Anforderungen beschreiben. Es wird kein Anspruch auf Vollständigkeit erhoben.

Methode	Prüfnorm	Anforderungen nach Produktnorm	Produktnorm	Bemerkung
Acetontest	ASTM C 582	Oberfläche des fertigen Laminats muss klebfrei sein	ASME RTP-1	Nur eingeschränkt empfohlen
Barcol Härte	DIN EN 59	Mind. 80% des im Technischen Datenblatt des Harzherstellers angegebenen Wertes. Im Zweifel, Anhang D.13.	EN 13121-3 17.5.3	
	ASTM D 2583	Mind. 90% des Referenzwerts.	ISO 14692 8.3.3	
Reststyrol (Wijs-Methode)	DIN 53394	Rohrtyp A, D, E max 2% Rohrtyp B (thermoplastische Auskleidung) max 4% oder wird mit Auftraggeber vereinbart	DIN 16964 3.6	DIN 53394 zurück gezogen
Reststyrol (Gas Chromatographie GC)	ISO 4901	Für Rohrverbindungen: Reststyrolgehalt maximal 2Gew%	ISO 14692-2 8.3	

Methode	Prüfnorm	Anforderungen nach Produktnorm	Produktnorm	Bemerkung
DSC	EN ISO 11357-2		EN 13121-3 D.13	
	EN ISO 11357-2	Mind. 90% des Referenzwerts (Tg).	ISO 14692-2	
	EN ISO 11357-5	Ein Alpha Wert > 0,95 bedeutet, das Laminat ist voll ausgehärtet. Alternativ wird ein Referenzwert ermittelt.	Vorschlag Eurocode CEN/TC25 WG4	Norm für Pultrusion/Heißhärtung
MDSC	ISO 19935-1		---	
DM(T)A	EN ISO 6721-1		---	
Biegekriechversuch	DIN EN ISO 899-2, EN 13121-3 D.10		EN 13121-3	Prüfung für das Traglaminat
HDT	DIN EN ISO 75-2		ISO 14692-2	Formstoff unverstärkt

3. Geltungsbereich

Die Empfehlungen dieses Dokuments beziehen sich auf Härtungssysteme, die bei Raumtemperaturen mit folgenden Verfahren verwendet werden:

- Handlaminieren/Faserspritzen
- Wickelverfahren
- Schleuderverfahren
- Light-RTM
- Vakuuminfusion

Es liegt in der Verantwortung des Bauteilherstellers, das Laminat zu qualifizieren, in einer gleichbleibenden Qualität herzustellen und eine definierte Durchhärtung sicher zu stellen.

Bei Bedarf können zusätzliche Prüfmethode und daraus resultierende Anforderungen mit Kunden vereinbart werden.

4. Prüfmethode

Im Folgenden werden verschiedene Methoden beschrieben, die zum Nachweis des Aushärtegrades herangezogen werden können.

Grundsätzlich ist eine Voraussetzung für weitere Prüfungen, dass die Oberfläche des fertigen Laminats hart und klebfrei ist.

4.1. Barcol Härte

Methode:
DIN EN 59 / ASTM D2583

Titel:
Glasfaserverstärkte Kunststoffe - Bestimmung der Eindruckhärte mit einem Barcol-Härteprüfgerät

Messprinzip:
Der spezifizierte Eindringkörper dringt mit einer Kraft in die Oberfläche des Prüfkörpers ein. Die Eindringtiefe gibt Auskunft über die vorhandene Härte des Prüfkörpers.

Messung:
Mindestens jeweils 10 Messungen auf der inneren und ggf. äußeren Schicht des Bauteils an Stellen mit möglichst großem Radius und möglichst ebener Oberfläche.

Probengeometrie:
Die Probekörper müssen mindestens 1,5 mm dick und groß genug sein, um einen Mindestabstand von 3 mm in jeder Richtung von der Eindringkörperspitze zum Rand des Probekörpers oder zu einer anderen früheren Prüfposition zu gewährleisten.

Auswertung:
Die Prüfung sollte an repräsentativen Bereichen durchgeführt werden und kann fotodokumentiert bzw. die Stelle in der Zeichnung dokumentiert werden.

Einheit:
Barcol Einheiten

ANMERKUNG:
Da es sich bei dem getesteten Material um ein Verbundmaterial handelt, ist es nicht ungewöhnlich, dass eine große Streuung beobachtet wird. Zu den Faktoren, die den Barcol-Härtewert beeinflussen können, gehören, ob der Tester auf Verstärkungsfasern trifft, auf eine Deckschicht aus Harz, Wachs oder Lufteinschlüsse. Ein niedriger Messwert wird zum Beispiel erhalten, wenn der Tester auf ein (synthetisches) Oberflächenvlies trifft.

Empfehlung:
DIN EN 13121-3: Bei Polyesterharzen und Vinylesterharzen darf die Barcol-Härte des gehärteten Harzes nicht weniger als 80 % des vom Harzhersteller für das jeweilige Aushärteverfahren angegebenen Wertes betragen (Nachhärteprozesse sind gegebenenfalls zu beachten).
Wenn das Ergebnis des Barcol-Härtetests Zweifel über den Aushärtungszustand des Harzes gibt, kann zum Beispiel eine Prüfung der Glasübergangstemperatur (MDSC, DSC, DMA) durchgeführt werden.

4.2. Bestimmung der Glasübergangstemperatur mittels DSC

Um die Glasübergangstemperatur T_g zu bestimmen, können verschiedene Methoden verwendet werden. Das sind:

DSC/MDSC – Kalorimetrische Methode

TMA – Volumetrische Methode (hier nicht behandelt)

DM(T)A – Dynamisch-mechanisch (thermische) Methode

Die verschiedenen Methoden sind nicht direkt vergleichbar. Daher sollte mit der gewählten Methode ein Referenzwert für das zu prüfende Laminat / Harz ermittelt werden.

Wenn das System unbekannt ist, sollte zuerst eine MDSC (temperaturmodulierte DSC) durchgeführt werden. Bei bekannten Systemen und zur Überwachung, kann eine Standard DSC durchgeführt werden.

Methode:

DIN EN ISO 11357-2

Titel:

Kunststoffe - Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) - Teil 2: Bestimmung der Glasübergangstemperatur und der Glasübergangsstufenhöhe

Messprinzip:

Die Änderung des Wärmestroms in Abhängigkeit von der Temperatur wird gemessen und aus der so erhaltenen Kurve wird die Glasübergangstemperatur bestimmt. Prüfmaterial wird unter kontrollierter Temperatur mit einem festgelegten Spülgas und mit kontrollierter Durchflussrate erhitzt und die Differenz des Wärmeeintrags (aufgrund von Energieänderungen) zwischen einem Referenzmaterial und dem Prüfmaterial durch eine geeignete Überwachung kontinuierlich überwacht. Ein Übergang durch die Aufnahme oder Abgabe von Energie durch die Probe wird markiert, was zu einem entsprechenden endothermen oder exothermen Peak in der Aufheizkurve führt.

Messung:

Relevante Parameter

- 2 Aufheizungen je Probe
- Heizrate von 3 K/min (MDSC) bzw 10 K/min (DSC) empfohlen – (20 K/min bevorzugte Rate nach Norm)
- Temperaturbereich: mindestens 50 K unterhalb des erwarteten T_g bis mindestens 50 K über T_g . Es ist auch üblich, dass eine Prüfstelle eine Starttemperatur festlegt und diese als Basislinie für alle Versuche beibehält.
 - Z.B.: $25^{\circ}\text{C} \leq T \leq +250^{\circ}\text{C}$, Abkühlen auf 25°C , zweiter Durchgang $+250^{\circ}\text{C}$
- Amplitude: $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ (MDSC)
- Periode: 60 s (MDSC)
- Material Tiegel: Aluminium
- Der Tiegel sollte geschlossen und gelocht sein.

Anzahl Proben:

Mindestens 2 Proben aus der zu überprüfenden Schicht des Bauteils.

Probengeometrie:

Die Masse des Probenkörpers sollte zwischen 10 mg und 20 mg liegen und möglichst konstant sein sowie repräsentativ für den Werkstoff.

Gewichtsbestimmung mit einer Genauigkeit von: 0,1 mg

Die Probenkörper sollten möglichst dünn, homogen und gleichmäßig sein um einen gleichmäßigen Wärmedurchgang zu ermöglichen. Die Fläche des Tiegels ist möglichst zu bedecken.

Auswertung:

Nach Vereinbarung / Spezifikation

Zum Beispiel:

1. Durchlauf: $T_{g1,m}$ = Glasübergangstemperatur (Mittelpunkt/Wendepunkt) gibt den Aushärtegrade des Laminats an

2. Durchlauf: $T_{g2,m}$ = Glasübergangstemperatur (Mittelpunkt/Wendepunkt) gibt den potentiellen Aushärtegrad des Laminats an

Einheit:

°C

ANMERKUNG:

Wenn der T_{g1} im ersten Durchlauf nicht auswertbar ist, kann die DMA nach Absatz 4.3 eine gute Alternative sein oder die Bestimmung der Restenthalpie nach Absatz 4.4.

Empfehlung:

Der Bauteilhersteller kann mit dem Auftraggeber für sein Laminat Werte (T_g , Restenthalpie) festlegen. Diese können während der Fertigung oder/und bei der Abnahme als Referenz dienen.

4.3. Bestimmung der Glasübergangstemperatur mittels DM(T)A

Methode:

DIN EN ISO 6721 – Teil 1-11

Titel:

Bestimmung dynamisch-mechanischer Eigenschaften

Messprinzip:

DMA wird verwendet, um die Variation des Speichermoduls, des Verlustmoduls und des Verlustfaktors in Abhängigkeit von Temperatur und Frequenz zu bestimmen. Aus diesen Daten wird ein Wert für die Glasübergangstemperatur bestimmt. Es gibt viele Arten von kommerziellen Geräten, die diese Technik verwenden und in den Teilen der DN EN ISO 6721 beschrieben werden. Für GFK eignen sich zum Beispiel die Verfahren, die in den Teilen 2, 5 und 7 beschrieben werden.

Eine Probe mit einer definierten Geometrie wird einer dynamisch-mechanischen Belastung mit einer definierten Frequenz ausgesetzt, die deutlich unter der fundamentalen Resonanzfrequenz liegt. Die Amplituden der auf die Probe ausgeübten Zyklen und der Phasenwinkel zwischen diesen Zyklen werden gemessen.

Die Speicher- und Verlustkomponenten des Schubkomplexmoduls und des Verlustfaktors werden berechnet. Die Glasübergangstemperatur (T_g) wird ab dem Einsetzen des E' -Übergangs (Speichermodul) bestimmt. Bei der Berechnung des Biegemoduls wird ein definierter / vorher bestimmter Poissonzahlwert (von 0,35) verwendet.

Messung:

- 2 Aufheizungen je Probe
- Heizrate von 1-10 K/min (niedrigere Heizraten werden für Systeme empfohlen, die nachhärten können, bzw. in Abhängigkeit von der Probengeometrie)
- Temperaturbereich: Start mind. 50 K unterhalb des erwarteten T_g und Ende mind. 50 K über T_g
- Amplitude: Einzelfallentscheidung
- Frequenz: z.B. 1 Hz (laut Norm 1-10 Hz)

Anzahl Proben:

Mindestens 2 Proben aus der zu überprüfenden Schicht des Bauteils.

Probengeometrie:

Die Proben sollten repräsentativ sein für den Laminataufbau und das Herstellungsverfahren. Die Breite und Dicke der Stäbe und der Durchmesser der Stäbe dürfen entlang der Probenlänge nicht um mehr als 2 % eines Mittelwerts variieren.

Auswertung:

Empfehlung: Die T_g wird ab dem Einsetzen des E' -Übergangs berechnet und identifiziert den Beginn des Glasübergangsbereichs (onset des Speichermoduls).

Einheit:

°C

Empfehlung:

Der Bauteilhersteller kann mit dem Auftraggeber für sein Laminat Werte (T_g) festlegen. Diese können während der Fertigung oder/und bei der Abnahme als Referenz dienen.

4.4. DSC – Reaktionsenthalpie

Methode:
DIN EN ISO 11357-5

Titel:
Kunststoffe - Dynamische Differenz-Thermoanalyse (DSC) - Teil 5: Bestimmung von charakteristischen Reaktionstemperaturen und -zeiten, Reaktionsenthalpie und Umsatz

Messprinzip:
Flüssigharz Harzansatz von 100g.
Vor dem Testlauf sind Härter und Beschleuniger zuzusetzen und die Probe 30 min lang im Kühlschranks zu kühlen. Auf diese Weise verlangsamt sich die Reaktion und wird kontrollierbarer.

Messung:

- 2 Aufheizungen je Probe
- Heizrate von 1-10 K/min (niedrigere Heizraten werden für Systeme empfohlen, die nachhärten können, bzw. in Abhängigkeit von der Probengeometrie)
- Temperaturbereich: Start mind. 50 K unterhalb des erwarteten T_g und Ende mind. 50 K über T_g

Anzahl Proben:
Mindestens 2 Proben zur Bestimmung des Polymerisationsgrades.

Probengeometrie:
Die Masse des Probenkörpers sollte zwischen 3 mg und 6 mg liegen.

Auswertung:

- Von 2 parallel bestimmten Prüfungen wird der Mittelwert gebildet
- Die Reaktionsenthalpie (Residual reactivity RR) wird normalisiert angegeben in J/g.
- Der Wert T_{g2} (T_{i,g}) beschreibt den maximalen Aushärtegrad, den das Harz unter den gegebenen Bedingungen (Härtungssystem, Nachhärtung etc.) erreichen kann. Dieser Wert kann mit den Angaben des Harzherstellers verglichen werden.
- Der Polymerisationsgrad α eines Laminats wird auf den Harzanteil angegeben, bezogen auf die Restenthalpie des ausgehärteten Harzmusters (Laminat) gegenüber der Gesamt-Reaktionsenthalpie des Flüssigharzansatzes.

Einheit:
°C, J/g, (-)

Empfehlung:
 α von $\geq 0,9$ bezogen auf die Reaktionsenthalpie des Flüssigharzansatzes entsprechen $\geq 90\%$ Aushärtegrad.

4.5. Reststyrol durch GC

Mittels GC (Gaschromatographie) kann der Reststyrolgehalt ermittelt werden.

Methode:

In Anlehnung an ISO 4901

Titel:

Verstärkte Kunststoffe basierend auf ungesättigten Polyesterharzen - Bestimmung des Restgehaltes an Styren-Monomer

Messprinzip:

Die zerkleinerten Proben werden mit Aceton ($\geq 99,5\%$) bei Raumtemperatur für 24 h (lt. Norm 15-20 h) extrahiert und anschließend mittels GC der Reststyrolgehalt bestimmt. Die Messung erfolgt in Doppelbestimmung.

Messung:

Die Proben werden möglichst schonend zerkleinert (z.B. Hebelschere, flüssiggekühlte Säge bzw kryogene Vermahlung). Von jeder zerkleinerten Probe werden 2-mal ca. 2 g in 50 ml Erlenmeyerkolben mit Schliffstopfen eingewogen (Doppelbestimmung). Anschließend werden 40 ml Aceton in den Erlenmeyerkolben gegeben und die Proben 24 h extrahiert. Danach werden 0,5 μ l der Probe in den GC eingespritzt.

GC-Parameter (typische Parameter nach Prüfnorm für Kapillarsäule CP-Sil-8 CB - Filmdicke 0,15 μ m, Länge 15 m, Innendurchmesser 150 μ m):

Injektor Temperatur = 250 °C;

Detektor Temperatur = 225 °C;

Heizprogramm für GC = 50 °C isotherm für 1 min,

mit 15 °C/min auf 220 °C,

220 °C isotherm für 1.66 min

Probengeometrie:

Die Masse des Probenkörpers sollte mindestens 6 g betragen.

ANMERKUNG:

Der Reststyrolgehalt wird auf die normalisierte Menge (reines Harz) umgerechnet. Der Harzgehalt kann exemplarisch an einem separaten Muster im Muffelofen bestimmt werden (nach DIN EN ISO 1172).

Empfehlung:

In Anlehnung an DIN 16964 werden maximal 2% Reststyrolgehalt bei GFK bezogen auf das Harzsystem empfohlen.

4.6. 24h-Biegekrechversuch (nur für das Traglaminat)

Mit dem 24h-Biegekrechversuch wird die Kriechneigung des Traglaminats bei einer definierten Prüfspannung ermittelt. Dieser kann als Referenzwert zur Beurteilung der Aushärtung des Traglaminats herangezogen werden.

Methode:

Zeitstand-Biegeversuch nach ISO 899-2 (unter Verwendung der DIN EN ISO 14125), in Anlehnung an EN 13121-3

Titel:

Kunststoffe – Bestimmung der Aushärtung durch Messung der 24 h-Kriechdehnung im Dreipunkt-Biegeversuch

Messprinzip:

Probekörper werden im Dreipunktbiegeversuch für 24 h mit einer konstanten Masse (entsprechend 20 % der Biegefestigkeit) belastet. Die gemessene Kriechdehnung für den Zeitraum zwischen 1 h und 24 h ist ein Maß für die Anbindung des Harzsystems an die Glasfaserverstärkung und dessen Aushärtung.

Messung:

- Probenanzahl: 3
- Prüflage: Medienseite = Zugseite des Prüfkörpers
- Prüfklima: Normklima ($23 \pm 2^\circ\text{C}$, 50 ± 10 % rel. Luftfeuchte) nach DIN EN ISO 291, Klasse 2
- Für die Probekörper wird eine Länge von 20 mal der Laminatdicke und eine Breite von 2,5 mal Laminatdicke (mindestens 25 mm) empfohlen, bei einem Auflagerabstand von (18 ± 2) mal der Laminatdicke
- Aufbringen der Last entsprechend einer Biegespannung von 20% der nach DIN EN ISO 14125 ermittelten Biegefestigkeit auf den Prüfkörper innerhalb von 1 bis 5 s
- (kontinuierliche Aufzeichnung der Durchbiegung über die gesamte Zeit sinnvoll um Fremdeinwirkung auszuschließen)
- Die Kriechdehnungsrate ergibt sich wie folgt:
 $f_{c,24h} = 100 \times (d_{24h} - d_{1h}) / d_{1h}$

Messgeräte / Beispiele:

- Verformungsmessung: mittels Messuhren
- Radius Druckfinne $R1 = 5 \pm 0,2$ mm
- Radius Auflager $R2 = 5 \pm 0,2$ mm

Empfehlung:

Bevorzugt sind die Anforderungswerte des Werkstoffgutachtens heranzuziehen. Der Bauteilhersteller kann mit dem Auftraggeber für sein Laminat Werte (Kriechneigung) festlegen. Diese können während der Fertigung oder/und bei der Abnahme als Referenz dienen.