



NMR-INSPECT

Kernspinresonanz in Aufsatztechnik
für die gummiverarbeitende Industrie



Fraunhofer

Institut
Zerstörungsfreie
Prüfverfahren



Handliche Kernspinresonanz für die zerstörungsfreie Werkstoffprüfung

Situation

Elastomere sind extrem hohen Belastungen ausgesetzt sowohl mechanischer als auch thermischer und chemischer Art. Demnach können Verschleißerscheinungen auftreten. Der unerwartete Ausfall von Elastomerbauteilen kann empfindliche Folgen haben. Die zerstörungsfreie Prüfung der Funktionseigenschaften und Alterungsbeständigkeit dieser Werkstoffe gewinnt daher zunehmend an Bedeutung. Bisher beschränkten sich qualitätssichernde Maßnahmen bei der Herstellung von Gummiprodukten meist auf die Bestimmung mechanischer Kenngrößen mit zerstörenden Labormessverfahren. Eine kontinuierliche Überwachung der Prozess- und Produktqualität mittels zerstörungsfreier Prüfverfahren war nicht möglich. Die Methode der Kernspinresonanz liefert einen neuartigen Ansatz, um die Mikrostruktur von makromolekularen Werkstoffen, wie Elastomeren zerstörungsfrei zu charakterisieren.

Bekannt ist diese Methode in der chemischen Analytik und in der medizinischen Humandiagnostik. Bisher war diese Messtechnik zerstörungsfrei nur bedingt einsetzbar, denn das Prüfobjekt musste in das Innere eines umfassenden Sensors eingebracht werden. Daher konnten große und sperrige Bauteile nicht untersucht werden. Das Prüfsystem NMR-INSPECT ist das weltweit erste komplett tragbare Messgerät in Aufsatztechnik. Dieses einfach zu bedienende und optional batteriebetriebene Gerätesystem ermöglicht Messungen an beliebig großen Prüfobjekten und kann auch für prozessintegrierte Qualitätsprüfungen eingesetzt werden.

Methode

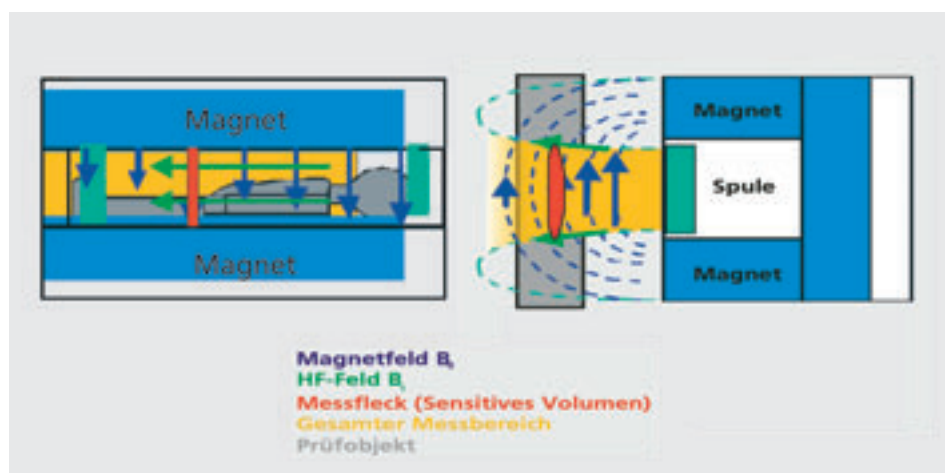
Kernspinresonanz basiert auf der Wechselwirkung zwischen eingestrahlten Radiowellen und Atomkernen, die sich in einem starken Magnetfeld befinden. Wasserstoffkerne zeigen naturgegeben den größten Effekt. Die Kerne, die sich in dem Einflussvolumen des NMR-Sensors befinden, werden zu einer phasenkohärenten Schwingung angeregt und erzeugen ein Signal. Durch Relaxation, d.h. durch Energietransferprozesse, geht die Phasenkohärenz verloren und die Schwingung kommt zum Erliegen. Die Amplitude des Signals ist eine Kenngröße für die Anzahl der beteiligten Wasserstoffkerne im erfassten Volumen (Spindichte), während die Relaxationszeiten für die molekulare Beweglichkeit der Kerne charakteristisch sind (Spinbeweglichkeit).

Lösung

In einem Gemeinschaftsprojekt des Fraunhofer Instituts für Zerstörungsfreie Prüfverfahren IZFP und der Q NET Quality Management GmbH wurde ein Messsystem in Aufsatztechnik, basierend auf der Methode der Wasserstoff-Kernspinresonanz, entwickelt.

Damit können folgende Werkstoffeigenschaften von Elastomeren ortsauflösend ermittelt werden:

- Die Netzstellendichte (Monitoring des Vulkanisationsprozesses, oxidative thermische und feuchtebedingte Alterung)
- Die Verteilung der Porosität bzw. der Dichte
- Inhomogenität der Füllstoffverteilung
- Der Gehalt und der Bindungszustand der Feuchte und anderer niedermolekularer Flüssigkeiten.

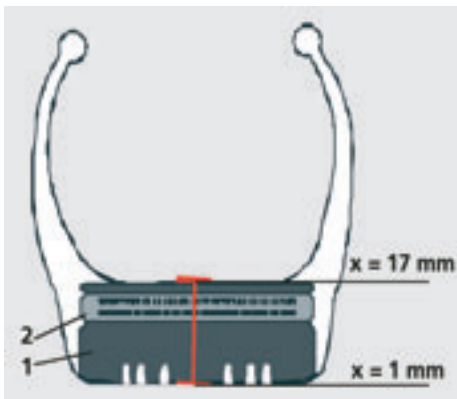


Schematischer Messaufbau

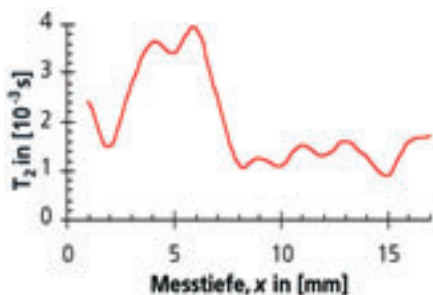
Anwendungsbeispiele

Schichtaufbau von Reifen

Moderne Stahlgürtelreifen sind aus mehreren Schichten mit unterschiedlicher Kautschukmischung aufgebaut. Verwendet werden meist Mischungen aus Isopren-Kautschuk, Butadien-Kautschuk und Styrol-Butadien-Kautschuk. Die einzelnen Kautschukarten weisen unterschiedliche NMR-Relaxationszeiten auf, weshalb sich das Mischungsverhältnis aus einer Analyse der Relaxation quantitativ ermitteln lässt. Bei einem Bauteil, das aus mehreren Schichten verschiedener Kautschukmischungen aufgebaut ist (z.B. Fahrzeugreifen), kann aus dem Tiefenprofil der Relaxationszeiten die Dicke der einzelnen Schichten charakterisiert werden.



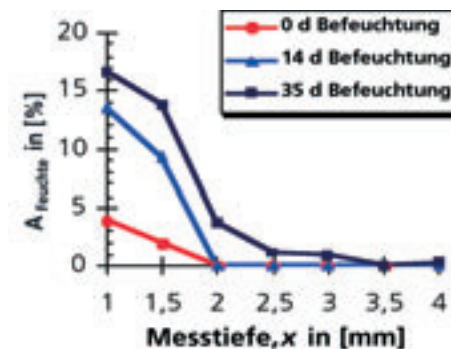
Querschnitt-Aufbau eines Stahlgürtelreifens



Tiefenprofil der Relaxationszeit über dem Reifenquerschnitt

Korrosionsschutzschichten aus Gummi

In diesem Beispiel wurden gealterte und nicht gealterte Gummierungen einer Rauchgasentschwefelungsanlage untersucht. Die gealterten Gummierungen wurden teilweise unter Wasser gelagert und die Feuchteaufnahme nach 14 bzw. 35 Tagen gemessen.



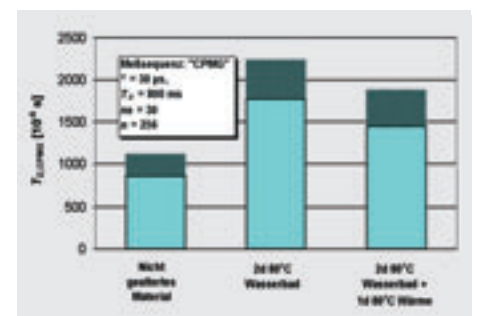
Tiefenprofil der eindiffundierten Feuchte (Spindichte)

Das NMR-Signal der feuchten Prüfkörper relaxiert wesentlich langsamer als das Signal der nicht befeuchteten Prüfkörper. Mittels rechnerischer Analyse dieses Zeitsignals kann die Spindichte der eindiffundierten Feuchte und somit der Feuchtegehalt ermittelt werden. Auf diese Weise kann ein Tiefenprofil der Feuchte in der Gummierung bestimmt werden. Dies ermöglicht eine präzise Vorhersage der Restlebensdauer der Gummierung.

Beschichtete Textilien

Auch elastomerbeschichtete Textilien unterliegen Alterungsprozessen, wenn diese massiven mechanischen, thermischen und chemischen Belastungen ausgesetzt werden. Auch hier kann der Alterungszustand mit Hilfe von NMR-Relaxationsmessungen in Aufsatztechnik nachgewiesen werden. Im Beispiel von PUR/PVC beschichteten Textilien soll dies verdeutlicht werden. Die Prüfkörper wurden 2 Tage bei einer Temperatur von 80°C unter Wasser gelagert und dadurch einer beschleunigten Alterung unterzogen. Einer der Prüfkörper wurde anschließend 1 Tag im Ofen bei 80°C rückgetrocknet. Ein drittes unbehandeltes Gewebestück diente als Referenz. Es konnte nachgewiesen werden, dass die zweitägige Wasserbehandlung zu einer deutlichen Veränderung der Relaxationszeiten in der Beschichtung der Textilien führt. Ursache hierfür ist Wasser, das sich in Poren und Mikrorissen des Gewebes einlagert und eine irreversible Auflockerung der Polymerstruktur bewirkt. Dieser Wasseranteil verbleibt auch nach der Rücktrocknung im Elastomer. Die Balken in der Abbildung stellen die gemessene Relaxationszeiten der Prüfkörper dar. Die schraffierten Flächen zeigen die Messfehler:

1. Unbehandelter Prüfkörper
2. Feucht-/ warmgelagerter Prüfkörper
3. Feucht-/ warmgelagerter und anschließend rückgetrockneter Prüfkörper.



Relaxationszeitendiagramm bei beschichteten Textilien

Vorteile

- Zerstörungsfreies, hochempfindliches Prüfverfahren zur Messung der Feuchtebelastung, des Alterungszustands und der Netzstellendichte
- Das Messsystem arbeitet in Aufsatztechnik und berührungslos
- Gegenwärtig das einzige komplett portable NMR-Messgerät auf dem Markt
- Probeentnahme ist nicht erforderlich
- Das gesamte System ist tragbar, Batteriebetrieb ist möglich
- Modulares Konzept:
Das Prüfgerät kann je nach Applikationswunsch mit verschiedenen Sensoren betrieben werden.
Das System ist daher leicht an kundenspezifische Anforderungen anzupassen
- Wir liefern maßgeschneiderte Prüfsysteme
- Prüfungen werden nach Kundenauftrag durchgeführt

Anwendungen und Prüfungen

- Elastomere
Feuchtealterung, Vernetzungsdichte, Rußgehalt
- Faserverbundkunststoffe
Feuchtealterung, Feuchtecluster
- Polymerschäume
Dichte (Porosität), Alterungszustand
- Klebstoffe
Aushärtungszustand
- PVC Beschichtungen
Alterungszustand

Messtechnik

Herzstück des NMR INSPECT ist der Sensor, ein starker Permanentmagnet mit einer Hochfrequenzantenne, einschließlich der Abstimmungselektronik

Im Außenraum des Sensors wird ein kreisscheibenförmiges Messvolumen erzeugt (sensitives Volumen). Durch Änderung der Sendefrequenz der Antenne kann der Abstand zwischen dem Sensor und dem sensitiven Volumen und somit die Messtiefe variiert werden.

Die Stärke der Prüfelektronik ist, neben der hohen Leistungsfähigkeit, die kompakte Bauweise.

Technische Daten

- Messdauer 0,5-2 Minuten
- Messparameter: Spindichte und Relaxationszeiten
- Gewicht des Prüfgerätes: ca. 10 kg
- Gewicht des Prüfsensors: 2-30 kg
- Frequenzbereich: 5-9,5 MHz
(Messtiefenbereich : 2-30mm, abhängig von der Sensorausführung)
- Sender: 30 KW Pulsleistung
- Signalmittlung
- Wahlweise Netzanschluss oder Batterieanschluss
- Bedieneroberfläche: Windows NT

Fraunhofer-Institut für Zerstörungsfreie Prüfverfahren IZFP

Prof. Dr. Dr. h.c. Michael Kröning
Dipl.-Ing. Siegfried Kraus
Geschäftsführender Leiter
Universität, Gebäude 37
D-66123 Saarbrücken

Vertrieb

Q NET ENGINEERING GmbH

Ansprechpartner
Dr. Ludwig von Bernus

Altenkesseler Str. 17 B6
D-66115 Saarbrücken
Tel.: +49 (0) 6 81 /9 76 71 53
Fax: +49 (0) 6 81 /9 76 71 58
E-Mail: q-net@t-online.de
Internet: www.qnetworld.com