

# Intelligent composites manufacturing using DC-based cure monitoring tools

Nikolaus Pantelalis - SYNTHESITES



N. Pantelalis



The electrical resistance measurement was always tempting for industrial cure monitoring however the lack of reliable equipment to measure low conductivity resins at harsh environment had turn researchers into the use of conventional AC-based dielectric equipment. It was only in 2009 that the first DC-based cure monitoring system for composites manufacturing was introduced by Synthesites. The Optimold system measures directly the resin's resistivity and the temperature using proprietary sensors, advanced

electronics and software and is capable for the in-situ monitoring of the full transformation

of thermoset or thermoplastic resins i.e. from very low viscosities at high temperatures to fully cured resins at room temperature with the resistance ranging from 105 Ohm (100 KOhm) up to 1014 Ohm (100 TOhm). Through the years, this technology has been adopted by major R&D and University centres across Europe but also by leading industrial players in aerospace, automotive and wind energy sectors. Comparison between the DC and AC-based dielectric systems using durable sensors showed the superiority of the DC sensing particularly after gelation when conductivity is measured by the DC-based system more reliably and quicker. Furthermore, the DC sensing

Fig. 1 - Electrical resistance, degree of cure,  $T_g$  and viscosity correlation at an isothermal curing of an epoxy resin (courtesy of Isabel Harismendy, Tecnalia)

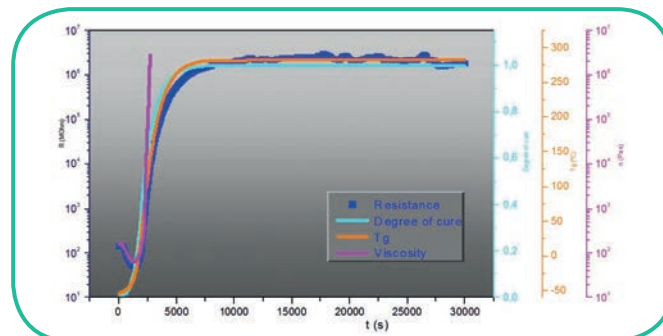


Fig. 1 - Correlazione fra resistenza elettrica, grado di reticolazione,  $T_g$  e viscosità con reticolazione isoteramica di una resina epossidica (per gentile concessione di Isabel Harismendy, Tecnalia)

## Produzione intelligente di compositi grazie agli strumenti di monitoraggio

Nikolaus Pantelalis - SYNTHESITES



Misurare la resistenza elettrica è sempre stato molto interessante per il monitoraggio della reticolazione in ambito industriale ma, la mancanza di attrezzature adeguate per misurare le resine a bassa conducibilità in ambienti aggressivi ha indotto i ricercatori ad utilizzare le attrezzature AC dielettriche. La data della presentazione del primo sistema di monitoraggio DC per compositi da parte di Synthesites è il 2009. Il sistema Optimold misura direttamente la resistività della resina e la temperatura grazie all'utilizzo di sensori brevettati, dell'elettronica e software avanzati e può monitorare in situ la trasformazione totale

delle resine termoindurenti o termoplastiche, vale a dire a partire da viscosità minime alle alte temperature fino ad ottenere resine completamente reticolate a temperatura ambiente con una resistenza variabile da 105 Ohm (100 KOhm) a 1014 Ohm (100 TOhm). Nel corso degli anni, questa tecnologia è stata adottata dai più importanti centri R&D e Universitari in tutti i paesi europei, ma anche da note industrie operanti nei settori aerospaziale, automobilistico e dell'energia eolica. L'analisi comparata fra i sistemi dielettrici DC e AC che utilizzano sensori durevoli ha dimostrato la superiorità dei sensori DC dopo la gelificazione quando la conducibilità viene

misurata con i sistemi DC in modo più affidabile e veloce. Oltre a ciò, il sistema DC è relativamente poco costoso e richiede sensori più semplici che possono essere più flessibili e robusti nella loro geometria, e che possono essere installati in diversi punti dello stampo, nelle linee di verniciatura, di alimentazione o di evacuazione rendendo possibile un processo globale di monitoraggio. In ultimo, diversamente dalla misura dello spessore interno dei sistemi dielettrici AC, il sistema DC è meno vulnerabile alle fibre di carbonio nella cavità per via della tipologia di misura superficiale intrinseca, tale da poter essere utilizzata nella produzione



is relatively cheaper and requires simpler sensors which can be more flexible in geometry and robust and can be installed in several locations in the mould, in the die, in the feeding or in the evacuation lines so a global process monitoring is possible.

Last but not least, in contrast to the through-thickness measuring nature of the AC dielectric systems, the DC sensing is less vulnerable to carbon fibres in the cavity due to its inherited “surface” measuring nature so it may be used in industrial production of carbon fibre parts even without any protection. All cure sensors have an integrated temperature sensor providing the temperature of the resin which is absolutely necessary in conjunction with its conductivity for the calculation of the resin state. There are many evidence that resin’s viscosity is directly related to the electrical resistance (reversely to ion viscosity).

### **CORRELATION BETWEEN ELECTRICAL RESISTANCE AND PROCESSING PARAMETERS**

Viscosity is the most important property for the first step of composite moulding which is the fibre impregnation. During this step it is important to maintain the viscosity below a certain threshold in order to ensure part quality. Using the DC-based monitoring system it is possible to monitor this viscosity in real-time and in the mould in order to check



*industriale delle parti in fibra di carbonio anche senza alcuna protezione.*

*Tutti i sensori di reticolazione ne comprendono uno termico che fornisce la temperatura della resina necessaria insieme alla sua conducibilità per la valutazione dello stato della resina.*

*Sono state raccolte molte prove del fatto che la viscosità della resina è direttamente correlata alla resistenza elettrica (inversamente alla viscosità dello ione).*

### **CORRELAZIONE FRA I PARAMETRI DI RESISTENZA ELETTRICA E DI PROCESSO**

*La viscosità è la proprietà più importante per la prima fase dello stampaggio del composito, vale a dire l’impregnazione della fibra. In questa fase, è importante mantenere la viscosità al di sotto di una certa soglia per garantire la qualità della parte.*

*Grazie al sistema di monitoraggio DC è possibile tenere sotto controllo la viscosità in tempo reale e nello stampo così da controllare che l’impregnazione della fibra progredisca come previsto. Dopo di ciò, è importante individuare il punto di gelificazione e il termine della reticolazione.*

*Nella Figura 1 è rappresentata l’analisi comparata simultanea fra*



that the fibre impregnation is progressing as planned.

After that it is important to identify the gelation and the end of cure. Figure 1 shows the simultaneous comparison between the measured viscosity, the degree of cure and  $T_g$  evolution versus the measured electrical resistance for a low-temp epoxy resin. Tests were executed by Tecnalìa at lab scale conditions for a popular epoxy resin showed that the evolution of viscosity at the early stages of the process is directly correlated to resistance. Then, there is a point where a sharp increase of viscosity occurs due to gelation and the two curves start to diverge. At the gelation point ( $\alpha=0.69$ ) resistance starts to correlate with the degree of cure and  $T_g$ . When vitrification occurs, reaction stops ( $da/dt=0$ ), the resistance curve flatens and depends only on temperature. The direct correlation between the electrical resistance and the  $T_g$



la viscosità misurata, il grado di reticolazione e l'evoluzione della  $T_g$  in funzione della resistenza elettrica misurata nel caso di una resina epossidica a bassa temperatura.

I test sono stati eseguiti da Tecnalìa su scala di laboratorio su una resina epossidica nota. La resina non è prodotta da Tecnalìa. L'azienda ha fatto i test e hanno dimostrato che l'evoluzione della viscosità nelle prime fasi del processo è direttamente correlata alla resistenza.

Oltre a questo, vi è un punto in cui ha luogo un incremento molto pronunciato della viscosità a causa della gelificazione con le due curve che iniziano a divergere.

Nel punto di gelificazione ( $\alpha = 0,69$ ) la resistenza inizia a correlarsi al grado di reticolazione

Fig. 2 - Electrical resistance of an epoxy system at three isothermal cure cycles and the corresponding  $T_g$  evolution (resin datasheet)

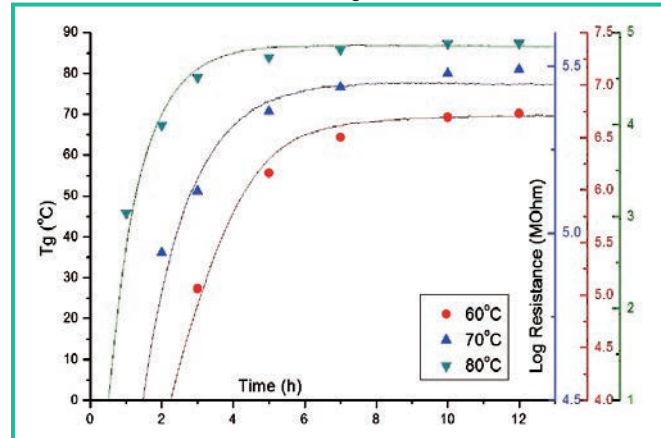


Fig. 2 - Resistenza elettrica di un sistema epossidico con tre cicli di reticolazione isoteramica ed evoluzione della  $T_g$  corrispondente (scheda tecnica resina)

Fig. 3 - Isothermal curing of Epoxy resin: Correlation between resistance,  $T_g$  real-time prediction and  $T_g$  as provided by the TDS

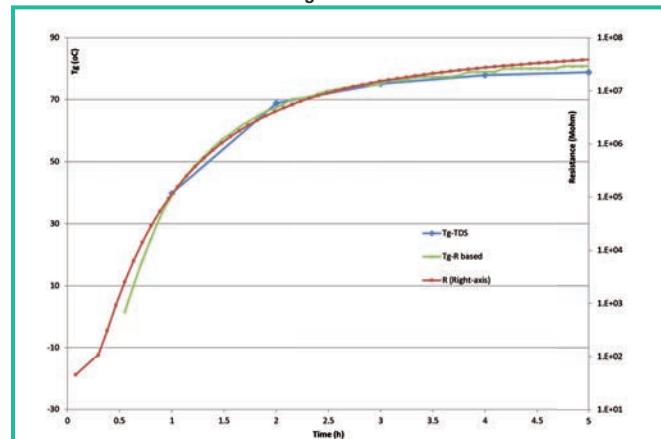


Fig. 3 - Reticolazione isoteramica della resina epossidica: correlazione fra resistenza, previsione  $T_g$  in tempo reale e  $T_g$  come da TDS

e alla  $T_g$ . Quando avviene la vetrificazione, la reazione si interrompe ( $da/dt=0$ ), la curva della resistenza si appiattisce e dipende soltanto dalla temperatura. La correlazione diretta fra la resistenza elettrica e il consolidamento della  $T_g$  nel processo di reticolazione delle resine termoindurenti è stato studiato in modo approfondito ed è illustrato in modo chiaro nella Figura 3 per un sistema epossidico tipico nei processi di reticolazione isotermitici a diverse temperature. La ricerca che si è basata sulla prova dielettrica AC non è riuscita ad ottenere informazioni precise in tempo reale, ad esempio la  $T_g$  o il

build-up in the curing of thermoset resins has been extensively studied and is clearly shown in Figure 3 for a typical epoxy system in isothermal cures at different temperatures. Research based on AC dielectrics has failed to extract in real-time accurate information such as  $T_g$  or degree of cure in a reliable way especially if carbon fibres are involved and/or temperature is not constant.

Synthesites has developed and applied successfully a unique intelligent tool for the real-time estimation of the  $T_g$  and degree of cure that can be used in all industrial conditions no matter if carbon fibres are used. In a series of demo trials of the production of a large CFRP part with sharp exotherms it was demonstrated that the  $T_g$  calculated in real-time in all six cure sensors used was within the statistical error ( $\pm 5\%$ ) of the  $T_g$  calculated by DSC after demoulding.

grado di reticolazione in modo affidabile, in special modo nei casi in cui vengano utilizzate le fibre di carbonio e/o se la temperatura non è costante.

Synthesites ha messo a punto e applicato con successo uno strumento unico e intelligente per stimare in tempo reale la  $T_g$  e il grado di reticolazione utilizzabile in tutte le condizioni operative in campo industriale, indipendentemente dal fatto che vengano usate o no le fibre di carbonio.

In una serie di prove demo della produzione di una parte di grandi dimensioni CFRP con picchi esotermici, si è dimostrato che la  $T_g$  calcolata in tempo reale in tutti i sensori di reticolazione rientrava nei limiti dell'errore statistico ( $\pm 5\%$ ) della  $T_g$  calcolata mediante DSC dopo il distacco dallo stampo.