

In-line Messung des Aushärtevorgangs eines Teilchenverbundwerkstoffes mittels Aktiver Puls-Thermographie

Gernot MAYR¹, Günther MAYR², Sabine HILD³

¹ Fachhochschule Oberösterreich, Wels, Österreich

² Josef Ressel Zentrum für Thermographische ZfP von Verbundwerkstoffen,
Fachhochschule Oberösterreich, Wels, Österreich

³ Johannes Kepler Universität, Linz, Österreich

Kontakt E-Mail: gernot.mayr@fh-wels.at

Kurzfassung. Ein wesentlicher Schritt in der Herstellung von Verbundwerkstoffen mit Polymermatrix ist das Aushärten des Matrixmaterials. Bei diesem Vorgang werden Prepolymere zu Polymeren vernetzt. Hierbei verändern sich viele Materialeigenschaften und erst durch eine ausreichend lange Aushärtezeit, beispielsweise bei erhöhten Umgebungstemperaturen in einem Autoklaven, wird die Gebrauchstauglichkeit erreicht. Ein Verfahren zur Messung des Aushärtevorgangs während des Herstellungsprozess des Bauteils ermöglicht eine Optimierung des Prozesses, beispielsweise eine Verkürzung der Aushärtezeit oder eine frühzeitige Prozessunterbrechung im Falle eines Fehlers.

An einem stahlverstärkten Teilchenverbundwerkstoff mit Epoxidharzmatrix werden während der Aushärtung bei Raumtemperatur Puls-Thermographie-Messungen durchgeführt. Mittels des *Virtual-Wave-Concepts*, einer relativ neuen thermographischen Auswertemethode, können charakteristische Merkmale aus den Pulsmessungen extrahiert werden. Diese ermöglichen Rückschlüsse auf die thermophysikalischen Eigenschaften während des Aushärtevorgangs. Vergleichsmessungen mittels Dynamischer Differenzkalorimetrie zeigen, dass mittels aktiver Thermographie Materialänderungen während des Prozesses überwacht werden können.

Aktive Thermographie bietet damit das Potential zur Überwachung von Aushärtevorgängen in verschiedenen Anwendungen, beispielsweise bei der Herstellung von Verbundwerkstoffen oder Beschichtungen.

1. Einführung

Ein Reaktionsharz ist eine zähflüssige bis weiche Substanz, welche Prepolymere bzw. Monomere mit reaktiven Gruppen enthält. Durch eine Erhöhung der Energie im Bauteil, beispielsweise durch Erhöhung der Bauteiltemperatur oder Anregung mit Licht, werden chemische Reaktionen ermöglicht. Durch diese wird das Harz in einen festen Zustand überführt. Dieser irreversible Polymerisationsprozess, der als Aushärtung bezeichnet wird, verwandelt die Prepolymere in ein unschmelzbares, unlösliches Polymernetzwerk [1]. Duroplastische Polymere werden in verschiedenen Industriezweigen in Reinform oder als Matrixmaterial in Verbundwerkstoffen eingesetzt. Beispielsweise werden Harze als

Beschichtung von Bauteilen oder zur Imprägnierung von Faserbündeln oder verwobenen Fasermatten verwendet.

Das Materialverhalten während des Aushärteprozesses und die zugrunde liegenden chemischen und physikalischen Vorgängen liefern wichtige Informationen, die einen effizienten und ressourcenschonenden Einsatz von Reaktionsharzen ermöglicht. Generell erfolgt die Charakterisierung des Aushärteprozesses durch die Analyse von Materialeigenschaften während des Aushärtens. Neben der Messung elektrischer, optischer, mechanischer, chemischer oder akustischer Eigenschaften ist die Charakterisierung des Aushärteprozesses anhand von thermophysikalischen Eigenschaften üblich [1]. Zwar gibt es viele verschiedene Techniken zur thermophysikalisch basierten Messung des Aushärteprozesses. Jedoch sind diese nur unter Laborbedingungen, also *off-line*, einsetzbar und können in der Regel nicht *in-line* während eines industriellen Aushärtezyklus eingesetzt werden. In der Regel erfordern *off-line* Methoden das Zerstören des Materials und bilden unter Umständen die wahren Umgebungsbedingungen nicht ausreichend gut oder nur punktuell ab [2].

Die aktive Thermographie als zerstörungsfreie und bildgebende Prüfmethode erlaubt neben der Erkennung von Defekten auch die Bestimmung thermophysikalischer Materialeigenschaften. Insbesondere das *Virtual-Wave-Concept* (VWC), eine Methode zur Extraktion von bauteil- und materialabhängigen Merkmalen ermöglicht sowohl eine verbesserte Defekterkennung als auch die Bestimmung von thermophysikalischen Materialeigenschaften mit höherer Genauigkeit im Vergleich zu bekannten Methoden der aktiven Thermographie [3].

In der vorliegenden Arbeit wird die aktive Thermographie unter Verwendung des VWC erstmalig zur Messung von zeitlich variierenden Materialeigenschaften bedingt durch eine chemische Reaktion vorgeschlagen. Ziel ist es, die prinzipielle Eignung der aktiven Thermographie zur Überwachung von Aushärteprozessen zu zeigen. Zu diesem Zwecke wird ein gängiges Epoxidharzsystem mit Füllstoff thermographisch und kalorimetrisch untersucht. Als Vergleichsgröße wird die Entwicklung der Glasübergangstemperatur T_g herangezogen. Insbesondere im diffusionskontrollierten Bereich des Aushärtevorgangs ist T_g sensitiver als beispielsweise die Messung der verbleibenden Reaktionswärme [1]. Um T_g mittels der *off-line* Methode der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) bestimmen zu können, wird eine Probe mit geringer Masse (wenige mg) mit konstanter Heizrate im DSC erwärmt und die zu- oder abzuführende Wärme, die nötig ist um das definierte Temperaturprofil einzuhalten, gemessen. Es sei an dieser Stelle auf den nichtlinearen Zusammenhang zwischen Aushärtegrad und Glasübergangstemperatur verwiesen, welcher beispielsweise über die DiBenedetto-Gleichung beschrieben werden kann [4]. Für einen ersten, qualitativen Vergleich wird dieser Zusammenhang jedoch vernachlässigt.

2. Bestimmung der thermischen Diffusivität mittels VWC

2.1. Anwendbarkeit des VWC durch Skalentrennung

Die zeitliche Dynamik eines Wärmeleitungsvorgangs kann im 1D-Fall in einem makroskopischen Festkörper mit endlicher Dicke L durch die Diffusionszeit

$$\tau_{th} = \frac{L^2}{\alpha} \quad (1)$$

charakterisiert werden, wobei α die Diffusionszeit ist. Für Reaktionsprozesse können ebenso Zeitkonstanten τ_{ch} definiert werden [5]. Ist die zeitliche Dynamik des Aushärtevorgangs hinreichend groß gegenüber der zeitlichen Dynamik eines transienten

Wärmeleitungsverganges kann angenommen werden, dass sich für kurze Zeiten die Materialeigenschaften in vernachlässigbarem Ausmaß ändern. Gilt demnach

$$\frac{\tau_{th}}{\tau_{ch}} \ll 1 \quad (2)$$

kann näherungsweise lineares Wärmeleitungsverhalten angenommen werden. Damit sind bekannte Lösungen von Wärmeleitungsproblemen als Kurzzeitlösung näherungsweise zulässig. Das VWC [6] beschreibt eine lokale mathematische Transformation, in diskretisierter Matrix-Form

$$\mathbf{T}_{mess} = \mathbf{K} \mathbf{T}_{virt} \quad (3)$$

welche ein virtuelles Temperaturfeld \mathbf{T}_{virt} mit Messdaten \mathbf{T}_{mess} in Beziehung setzt. Für eine pulsartige Anregung ist der Kernel \mathbf{K} der Größe $N_t \times N_{tv}$ definiert als

$$K_{kj} = \frac{\tilde{c}}{\sqrt{\pi} \Delta_{Fo}(k-1)} \exp\left(-\frac{\tilde{c}(j-1)^2}{4 \Delta_{Fo}(k-1)}\right) \quad (4)$$

mit $k = (1, 2, \dots, N_t)$ und $j = (1, 2, \dots, N_{tv})$. Die dimensionslose virtuelle Schallgeschwindigkeit $\tilde{c} = c \Delta_t' / \Delta_z$ und die diskrete Fourier-Zahl $\Delta_{Fo} = \alpha \Delta_t' / \Delta_z^2$ ergeben sich aus der Ortsauflösung und der Zeitaufösungen Δ_t' und Δ_t , wobei $\Delta_t' = \Delta_t$ angenommen wird. In Form eines schlechtgestellten, inversen Problems kann \mathbf{T}_{virt} aus \mathbf{T}_{mess} rekonstruiert werden. Zur Lösung des inversen Problems der Gleichung (3) wird das Regularisierungsverfahren *Alternating Method of Multipliers* (ADMM) verwendet [7]. Kann ein im rekonstruierten, virtuellen Temperaturverlauf \mathbf{T}_{virt} auftretendes Echo der Rückwand oder einer Grenzfläche zugeordnet werden, kann die Diffusionszeit mit

$$\tau_{th} = \frac{L_{init}^2}{\alpha_{init}} = \frac{(N_e \Delta_z)^2}{\alpha_{init}} = \frac{L_{mech}^2}{\alpha} \quad (5)$$

berechnet werden [3]. Dabei gilt für die Echoposition $N_e \in [1, N_{tv}]$ und α_{init} ist die für die Regularisierung im Kernel (4) angenommene Diffusivität.

2.2. Beschreibung des Materialverhaltens

In der Praxis wird bei der Beschreibung des Aushärteverhaltens von Reaktionsharzsystemen vielfach auf phänomenologische Modelle zurückgegriffen [1]. Diese basieren auf der Annahme, dass die Reaktionsgeschwindigkeit $\frac{d\xi}{dt}$ eine Funktion des Reaktionsumsatzes bzw. des Aushärtegrads ξ sowie einer temperaturabhängigen Reaktionsrate $k(T)$ ist:

$$\frac{d\xi}{dt} = k(T) f(\xi). \quad (6)$$

Im allereinfachsten Fall folgt $k(T)$ dabei dem Arrhenius-Gesetz

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_A}{R T}\right). \quad (7)$$

E_A ist dabei die Aktivierungsenergie, R die allgemeine Gaskonstante, T die absolute Temperatur und A ein temperaturabhängiger Frequenzfaktor. Abhängig von der Art der chemischen Reaktion werden für $f(\alpha)$ verschiedene Modelle verwendet. Für Epoxidharze basierend auf Bisphenol-A-diglycidylether (DGEBA) Prepolymeren kann näherungsweise eine autokatalytische Reaktion angenommen werden [8]. Unter der Annahme, dass kurze Temperaturerhöhungen einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Reaktionsrate haben (d.h. $k(T) = \text{const.}$) und die Aushärtung mit einer modifizierten Prout-Tompkins Gleichung [9]

$$f(\xi) = \frac{1}{\xi_\infty} (\xi_\infty - \xi) \xi \quad (8)$$

beschrieben werden kann, folgt für die Lösung dieser autonomen Differentialgleichung mit $\xi(t)|_{t=t_0} = \xi_0$

$$\xi(t) = \frac{\xi_0 \xi_\infty \exp(k t)}{(\xi_\infty - \xi_0) \exp(k t_0) + \xi_0 \exp(k t)} \quad (9)$$

Es ist bekannt, dass mit fortschreitendem Aushärtegrad ξ , die thermische Diffusivität α zunimmt [10]. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich die für den Wärmetransport in Isolatoren maßgebenden Phononen mit steigendem Aushärte- bzw. Vernetzungsgrad leichter ausbreiten können. In erster Näherung wird eine lineare Abhängigkeit zwischen ξ und α angenommen. Damit ist die Diffusionszeit

$$\tau_{th}(\xi) = \frac{L^2}{\alpha(\xi)} = \frac{L^2}{\alpha_0 + \Delta\alpha \xi} \quad (10)$$

indirekt proportional zum Aushärtegrad. Unter Einführung von Ersatzkonstanten kann durch Einsetzen von Gleichung (9) in (10) das Modell

$$\tau_{th}(t) = \tau_{th,0} + \frac{\exp(k t) - 1}{\Delta\tau_{th,-\infty}^{-1} + \Delta\tau_{th}^{-1} \exp(k t)} \quad (11)$$

abgeleitet werden, wobei $\tau_{th,0} = \tau_{th}(t)|_{t=0}$, $\Delta\tau_{th,-\infty} = (\tau_{th,0} - \tau_{th}(t)|_{t \rightarrow -\infty})$, $\Delta\tau_{th} = (\tau_{th}(t)|_{t \rightarrow \infty} - \tau_{th,0})$ und $k > 0$ gilt. Es sei an dieser Stelle auf das Vorhandensein wesentlich komplexere Modelle verwiesen (beispielsweise [11]), die einen Zusammenhang zwischen den thermophysikalischen Materialeigenschaften und dem Aushärtegrad herstellen aber für einen einfachen Vergleich zwischen zwei Messmethoden nicht anwendbar sind.

3. Experimentelle Bestimmung der Diffusionszeit und der Glasübergangstemperatur

Ein kommerziell erhältliches 2K-Epoxid-Harzsystem (LOCTITE® EA3471), in welchem Stahlpartikel als Füllstoff vorhanden sind, wurde ausgewählt, um die prinzipielle Eignung der aktiven Thermographie zur Aushärtegradüberwachung zu zeigen. Der Aufbau des Experiments ist in Abbildung 1 dargestellt. Wie ersichtlich ist, erfolgt eine optische Anregung mittels Xenon-Blitzlampen (Energie je Lampe max. 12 kJ innerhalb von ca. 2 ms). Die Pulsenergie wurde in einem Vorversuch so bestimmt, dass in der dünnsten Probe eine adiabate Temperaturerhöhung von min. 1 K erreicht wird. Das Epoxidharz ist für die IR-Kamera (InSb-Quantendetektor; Detektorgröße [640 x 512] px²; spektraler Sensitivitätsbereich 1,5 ... 5 μ m, thermische Sensitivität < 20 mK) und durch die Stahleinlage auch für das Xenon-Licht opak, damit kann von einer Anregung und Messung an der Materialoberfläche ausgegangen werden. Somit handelt es sich um ein Pulsthermographie-Experiment in Reflexionskonfiguration.

Um die Materialänderungen an der zu Beginn der Reaktion weichen bzw. zähflüssigen Substanz messen zu können, wurde diese auf ein Substrat aus expandiertem Polystyrol (XPS; Dicke ca. 20 mm) aufgetragen. Im Vergleich zum Harz weist XPS über die Aushärtedauer (bei ca. 25 °C min. 12 h) gleichbleibende Materialeigenschaften auf. Die Materialeigenschaften vom Harzsystem und dem Substrat sind, so weit bekannt, in Tabelle 1 aufgelistet. Sind die Stahlpartikel homogen im Harz verteilt, können effektive Materialeigenschaften angenommen werden. Da sich die Effusivität ε_1 und ε_2 der Materialien deutlich unterscheiden, ist es möglich die Grenzfläche in der Tiefe L_{mech} (siehe Abbildung 1, rechts) zwischen Substrat und Harz mittels VWC zu rekonstruieren. Das Epoxidharz wurde unmittelbar nach Mischung mit dem Härter im Verhältnis 1:1 in

unterschiedlichen Dicken aufgetragen und sofort eine initiale Messung durchgeführt und im Intervall von 15 min für ca. 24 h wiederholt.

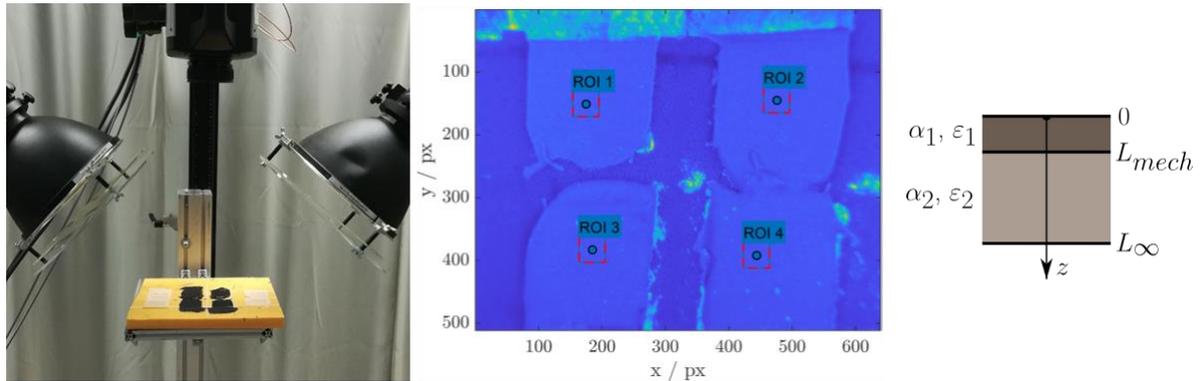


Abbildung 1. Experimenteller Aufbau (links), für die Analyse verwendeten Bildbereiche (Mitte) und Interpretation des Messvolumens als eindimensionales Zwei-Schicht-System (rechts)

Tabelle 1. Materialeigenschaften der Probe und des Substrats

	DGEBA und 32 wt% Stahl ¹	XPS [12]
Wärmeleitfähigkeit [k] = $\frac{W}{m K}$	0.523	0.030
Dichte [ρ] = $\frac{kg}{m^3}$	2700	25
Spezifische Wärmekapazität [c_p] = $\frac{J}{kg K}$	956	1250
Effusivität [ε] = $\left[\sqrt{k \rho c_p} \right] = \frac{J}{K m^2 \sqrt{s}}$	1162	31
Diffusivität [α] = $\left[\frac{k}{\rho c_p} \right] = \frac{m^2}{s}$	2.02e-7	9.60e-7

Jede Messung erfolgt mit den gleichen Messparametern (siehe Tabelle 2). Die gleichzeitige Messung von stark unterschiedlich dicken Schichten, wie im vorliegenden Fall, erfordert einerseits eine hohe Abtastfrequenz f_{s0} um die Grenzfläche bei dünnen Schichten auflösen zu können und andererseits eine lange Messdauer t_{e0} um bei dicken Schichten das Grenzflächenecho zeitlich noch erfassen zu können. Von den unterschiedlich dicken Proben wurde jeweils ein Ausschnitt von $[41 \times 41] px^2$ in der Probenmitte untersucht (siehe Markierung „ROI“ in Abbildung 1, Mitte).

Tabelle 2. Mess- und Rekonstruktionsparameter

ROI-Nr.	1	2	3	4
Abtastfrequenz [f_{s0}] = Hz			300	
ROI-Größe [px^2] = 1			41 x 41	
Örtliche Auflösung [dx] = $\frac{m}{px}$			0.4e-3	
Messdauer [t_{e0}] = s			55	
Neuabtastfrequenz [f_s] = Hz	300	100	37,5	25
verkürzte Messdauer [t_e] = s	5	16	34	55
mittlere Dicke [L] = m	1.2e-3	2.3e-3	3.4e-3	4.5e-3
Tiefenauflösung [dz] = m	10e-6	10e-6	20e-6	25e-6
Virtuelle Kernelgröße [N_{cv}] = 1	1000	1500	1200	1100
Initiale Diffusivität [α_{init}] = $\frac{m^2}{s}$			4.45e-7	

¹Materialdatenblatt unter <https://perma.cc/QCE7-XRNH> abrufbar.

Die gemessenen Temperaturverläufe werden mit steigender Schichtdicke mit niedrigerer Frequenz f_s neuabgetastet und mit abnehmender Schichtdicke bis zur Dauer t_e gekürzt. Dadurch ergibt sich für den nachfolgenden Rekonstruktionsschritt für alle Dicken eine ähnliche Kernelgröße und die Messdaten haben eine handhabbare Größe. Anhand der ersten Messung wurde für jede Dicke ein Satz von Rekonstruktionsparametern bestimmt, welcher für die nachfolgenden Messungen gleich belassen wurde. Abbildung 2 zeigt die Rekonstruktionsergebnisse aus den wiederholten Messungen für ein Pixel. Mit steigendem Alter der Probe verschiebt sich die Grenzflächenposition aufgrund der verbesserten Temperaturleitfähigkeit hin zu niedrigere Zeiten t_v . Die im rekonstruierten, virtuellen Temperatursignal auftretende Quelle kann eindeutig der Grenzfläche zugeordnet werden. Die Quellen und Senken bei $t_v \rightarrow 0$ in Abbildung 2 können der thermischen Anregung zugeordnet werden. Die beschränkte Messdauer und der geringe Energieeintrag bei gleichzeitig hoher Diffusionszeit τ_{th} und Zwei-Wege-Diffusion machen das Auftreten eines zweiten Echos, welches der Substratrückwand zuzuordnen wäre, unmöglich. Unter Verwendung von Gleichung (5) kann aus der Laufzeit des Rückwandechos die Diffusionszeit bestimmt werden.

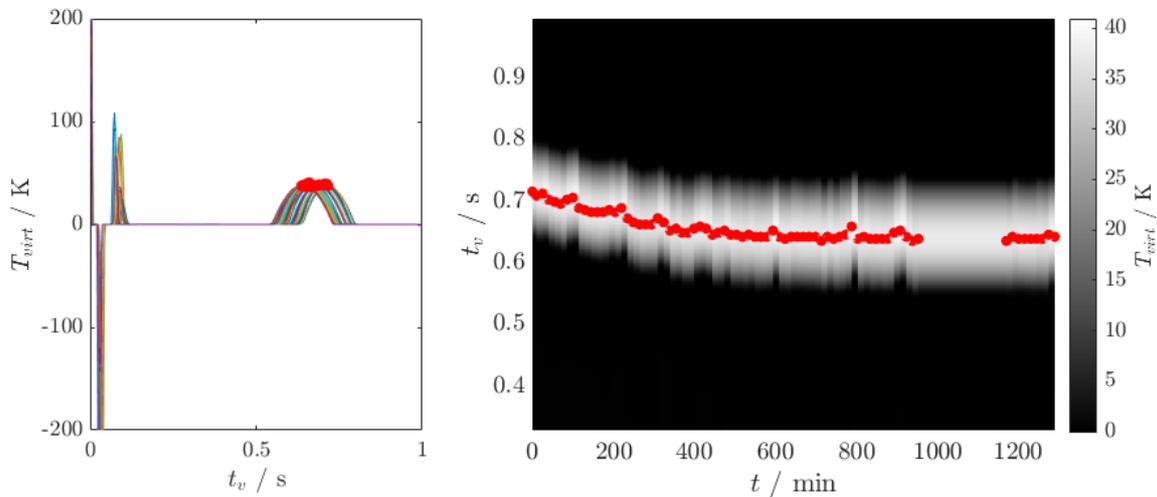
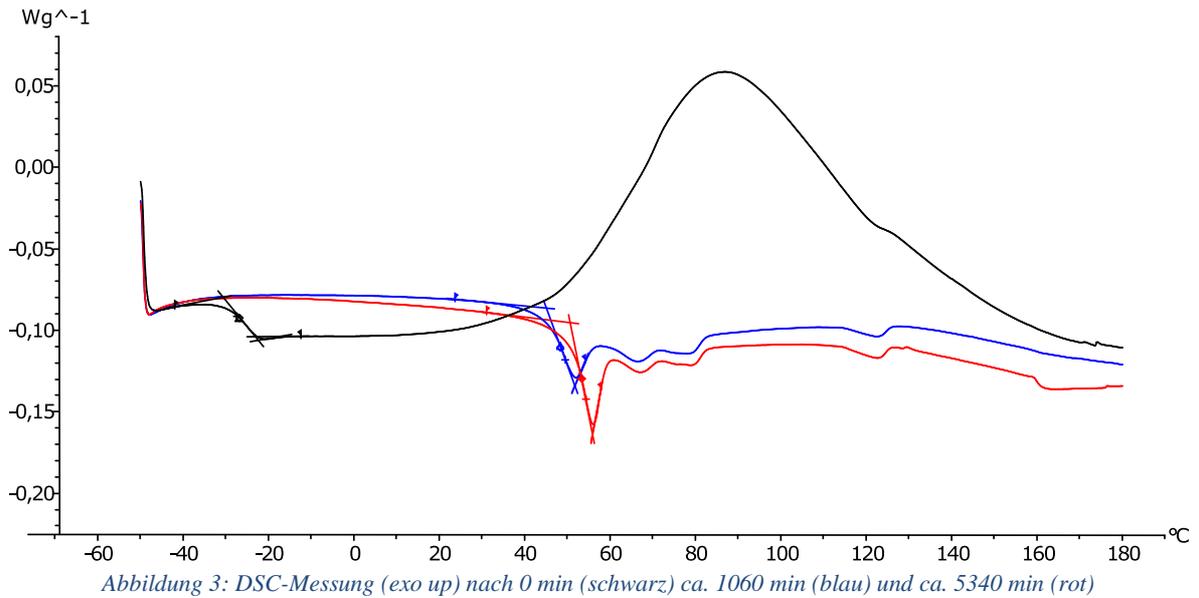


Abbildung 2: Virtuelle Laufzeitsignale eines einzelnen Pixels, rekonstruiert aus wiederholten Pulsmessungen (links) und Veränderung der Position des Grenzflächenechos (rote Punkte) in Abhängigkeit von der Zeit (rechts). Im Zeitraum von 950 bis 1150 min wurden keine Messungen durchgeführt, daher sind hier keine Maxima eingezeichnet.

Um die Entwicklung der Glasübergangstemperatur zu messen, wurde das gleiche 2K-Epoxid-Harzsystem unmittelbar nach der Mischung mit einem Mettler Toledo DSC 3+ untersucht. In Abbildung 3 sind verschiedene DSC-Messungen, normiert auf die jeweilige Probenmasse, exemplarisch dargestellt. Da der Glasübergang eine endotherme Zustandsänderung darstellt, zeigt sich im Bereich von T_g ein stufenförmiger Übergang im gemessenen Wärmestrom [1]. Die Glasübergangstemperatur T_g , gekennzeichnet als Punkt in der Mitte der endothermen Stufe, ist deutlich erkennbar. Es wurden 26 Proben in 40 μ l Al-Tiegel hergestellt und nacheinander über einen Temperaturbereich von $-50 \dots 180$ $^{\circ}$ C mit einer Heizrate von $\beta = 8$ K/min und unter Schutzgasatmosphäre ($N_2 = 50$ ml/min) gemessen. Nach jeder abgeschlossenen Messung wird automatisch eine neue Messung gestartet, somit kann zeitaufgelöst die Entwicklung von T_g gemessen werden und auf den Aushärtevorgang bei Raumtemperatur zurückgeschlossen werden. Auf Grund der Dauer einer Einzelmessung, sowie einer nachfolgenden Zweitmessung zur Basislinienkorrektur, ergibt sich ein Zeitintervall von ca. 80 min.



4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Bildgebendes Aushärteverhalten durch aktive Thermographie

Aus jeder Pulsthermographie-Messung kann für jedes Pixel eine Diffusionszeit bestimmt werden. Somit ergibt sich eine Sequenz aus Diffusionszeitbildern, die zwar eine visuelle Interpretation ermöglicht aber eine weitere quantitative Beschreibung schwierig macht.

Mittels dem Optimierungsverfahren *Nichtlineare Methode der kleinsten Quadrate* werden für jedes Pixel die Parameter des Modells (11) geschätzt. Aus den so bestimmten Parametern können Bilder $\tau_{th,0}[x,y]$, $\tau_{th,\infty}[x,y]$ und $k[x,y]$ erzeugt werden, welche in Abbildung 4 für die dünnste Probe dargestellt sind.

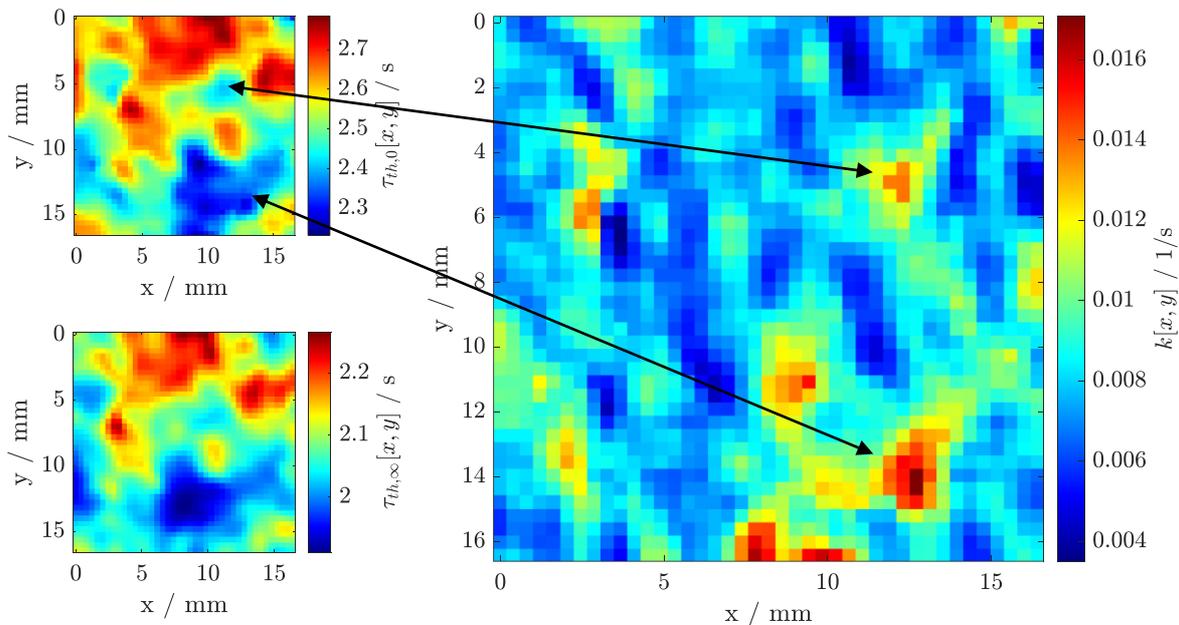


Abbildung 4: Die Parameterbilder $\tau_{th,0}[x,y]$, $\tau_{th,\infty}[x,y]$ und $k[x,y]$ der dünnsten Probe zeigen eine dickenabhängige Reaktionsrate sowie eine sich kaum ändernde relative Dicke.

Gleichung (5) gilt auch für $\tau_{th,0}[x,y]$, $\tau_{th,\infty}[x,y]$ und am Anfang und am Ende der Reaktion können homogene Materialeigenschaften angenommen werden. Damit

repräsentieren diese Bilder die initiale und finale Dickenschwankung des untersuchten Bereichs. Zwar unterscheiden sich die Bilder in absoluten Zahlen, jedoch bleibt die inhomogene Verteilung weitestgehend gleich. $k[x, y]$ zeigt wie schnell bestimmte Bereiche des untersuchten Bereichs aushärten. Hierbei zeigt sich, dass Bereiche mit einer niedrigen Anfangsdicke eine höhere Reaktionsrate aufweisen. Ein ähnliches Verhalten zeigt sich auch bei den dickeren Proben. Tabelle 3 zeigt Medianwerte der geschätzten Parameter jeder Dicke. Mit steigender Dicke nehmen erwartungsgemäß die Diffusionszeiten τ_{th} zu. Die Reaktionsrate k nimmt im Mittel leicht zu. Anhand des Bestimmtheitsmaß R^2 lässt sich erkennen, dass das Modell mit steigender Dicke immer weniger gut die Varianz der Daten beschreibt. Dies ist eine Folge der mit steigender Dicke zunehmenden Ungenauigkeit in der Schätzung der Diffusionszeit. Aufgrund des Informationsverlusts durch den Diffusionsprozess werden die Rekonstruktionsergebnisse zunehmend ungenauer [13]. Des Weiteren ist anzunehmen, dass sich mit steigender Dicke einerseits eine tiefenabhängige Inhomogenität des Aushärtegrads und andererseits die Auswirkungen des Aushärtevorgangs auf die Bauteilgeometrie (beispielsweise chemische Schrumpfung) stärker auf das Ergebnis auswirken. Die dickste Probe ist für eine Auswertung ungeeignet, da die Messdauer und die Anregungsenergie nicht ausreichend groß sind. Dies lässt sich an der geschätzten Reaktionsrate erkennen (Tabelle 3), die sich deutlich von den anderen Proben unterscheidet.

Tabelle 3. Übersicht der geschätzten Parameter

ROI-Nr.	1	2	3	4
initiale Diffusionszeit $[\tau_{th,0}] = s$	2.54	7.75	36.68	65.59
finale Diffusionszeit $[\tau_{th,0} + \Delta\tau_{th}] = s$	2.07	6.96	29.25	53.68
Reaktionsrate $[k] = \frac{1}{\min}$	8.14e-3	8.37e-3	8.60e-3	4.59e-3
Bestimmtheitsmaß $[R^2] = 1$	0.977	0.939	0.886	0.809

4.2. Vergleich Diffusionszeit und Glasübergangstemperatur

Um eine einfache Vergleichbarkeit zu ermöglichen, sind die Diffusionszeitverläufe pixelweise durch eine lineare Skalierung $\tau_{th}[x, y](t) = k[x, y] T_g(t) + d[x, y]$ auf den zeitlichen Verlauf der Glasübergangstemperatur skaliert. Damit zeigen sowohl die kalorimetrischen als auch die thermographischen Ergebnisse ein Wachstumsverhalten. Abbildung 5 zeigt die Bildmittelwerte von $\tau_{th}[x, y, t_i]$ zu jedem Messzeitpunkt t_i sowie das zugehörige Modell einer jeden Probe, skaliert auf den Verlauf von T_g . Die in Abschnitt 4.1 festgestellte Inhomogenität deutet darauf hin, dass eine Mittelwertbildung nicht notwendigerweise aussagekräftig ist und somit eine genauere statistische Auswertung nötig ist. Ein qualitativ ähnliches Verhalten zwischen T_g und τ_{th} lässt sich jedoch erkennen. Am Anfang des Aushärtevorgangs ändert sich T_g schneller als τ_{th} , im mittleren Bereich hingegen ist die Änderung von T_g langsamer. Bei längeren Aushärtezeiten lässt sich erkennen, dass der Aushärtevorgang aus Sicht der thermophysikalischen Materialeigenschaften früher abgeschlossen zu sein scheint als die Entwicklung der Glasübergangstemperatur bzw. das Modell eine Änderung in diesem Bereich nicht mehr ausreichend abbildet. Für eine bessere Beschreibung des Verhaltens von τ_{th} während des Aushärtevorgangs sind genauere Modelle erforderlich welche die Aushärtegrad-Abhängigkeiten der effektiven thermischen Diffusivität und der Geometrie berücksichtigen.

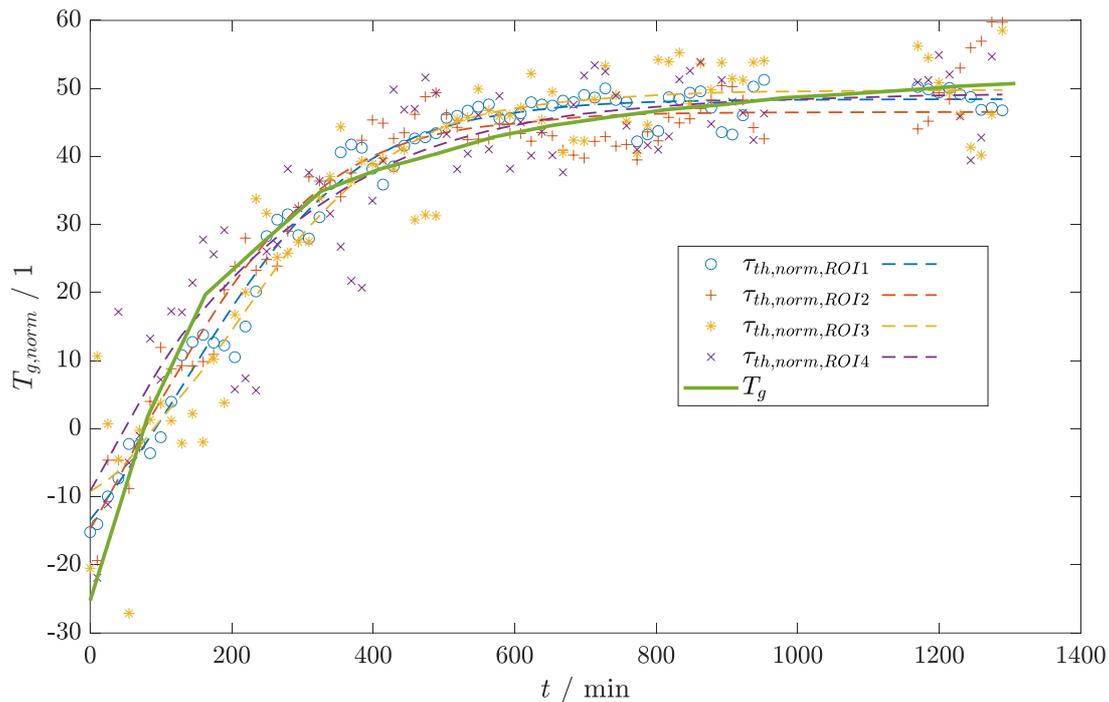


Abbildung 5: Entwicklung der Glasübergangstemperatur (dicke Volllinie) und der mittleren Diffusionszeit (Messung dargestellt durch Marker, das gefittete Modell (11) als strichlierte Linie) während des Aushärtens.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Es konnte gezeigt werden, dass mittels aktiver Pulsthermographie in Reflexionskonfiguration die Diffusionszeit während des Aushärtens eines Teilchenverbundwerkstoffs bestimmt werden kann. Insbesondere der Einsatz des VWC ermöglicht eine höhere Sensitivität gegenüber Materialänderungen. Durch Verwendung eines einfachen Wachstumsmodells können ortsaufgelöst Unterschiede im Aushärteverhalten festgestellt werden. Die zeitliche Entwicklung der Diffusionszeit zeigt ähnliches Verhalten zur Entwicklung der Glasübergangstemperatur. Bei der Verwendung eines hinreichend dünnen Substrats oder bei einem ausreichend hohen Temperaturhub ist eine Messung in Transmissionskonfiguration ebenso möglich. Vor allem da in diesem Fall keine Zwei-Wege-Diffusion vorliegt und damit dort bessere Bedingungen zur Rekonstruktion von Grenzflächen vorherrschen. Die vorgestellte Methode könnte künftig als zerstörungsfreie, berührungslose und bildgebende Messung von Aushärtvorgängen unter realen Umgebungsbedingungen dienen.

6. Danksagung

Das Projekt Zero Defect Manufacturing for Thermo-dynamical Processes (ZDM) wird aus Mitteln des österreichischen Bundesministeriums für Klimaschutz, Umwelt, Energie, Mobilität, Innovation und Technologie, BMK gefördert und im Rahmen des Programmes Produktion der Zukunft durchgeführt

Des Weiteren bedanken wir uns für die finanzielle Unterstützung durch das Bundesministerium für Digitalisierung und Wirtschaftsstandort und die Nationalstiftung für Forschung, Technologie und Entwicklung sowie die Christian Doppler Forschungsgesellschaft.

7. Referenzen

- [1] J.D. Menczel, R.B. Prime (Eds.), *Thermal analysis of polymers*, John Wiley, Hoboken, N.J, 2009.
- [2] M. Hall, X. Zeng, T. Shelley, P. Schubel, *In Situ Thermoset Cure Sensing: A Review of Correlation Methods*, *Polymers (Basel)* 14 (2022).
<https://doi.org/10.3390/polym14152978>.
- [3] H. Plasser, G. Mayr, G. Thummerer, G. Hendorfer, P. Burgholzer, Z. Major, *Photothermal Porosity Estimation in CFRP by the Time-of-Flight of Virtual Waves*, *J Nondestruct Eval* 39 (2020). <https://doi.org/10.1007/s10921-020-00722-0>.
- [4] A.T. DiBenedetto, *Prediction of the glass transition temperature of polymers: A model based on the principle of corresponding states*, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* 25 (1987) 1949–1969. <https://doi.org/10.1002/polb.1987.090250914>.
- [5] P.W. Atkins, J. de Paula, J. Keeler, *Atkins' physical chemistry*, Eleventh edition, Oxford University Press, Oxford, United Kingdom, 2018.
- [6] P. Burgholzer, M. Thor, J. Gruber, G. Mayr, *Three-dimensional thermographic imaging using a virtual wave concept*, *Journal of Applied Physics* 121 (2017) 105102. <https://doi.org/10.1063/1.4978010>.
- [7] G. Thummerer, G. Mayr, P. Burgholzer, *Photothermal testing of composite materials: Virtual wave concept with prior information for parameter estimation and image reconstruction*, *Journal of Applied Physics* 128 (2020) 125108. <https://doi.org/10.1063/5.0016364>.
- [8] S. Vyazovkin, A.K. Burnham, L. Favregeon, N. Koga, E. Moukhina, L.A. Pérez-Maqueda, N. Sbirrazzuoli, *ICTAC Kinetics Committee recommendations for analysis of multi-step kinetics*, *Thermochimica Acta* 689 (2020) 178597. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178597>.
- [9] R. Hardis, J.L.P. Jessop, F.E. Peters, M.R. Kessler, *Cure kinetics characterization and monitoring of an epoxy resin using DSC, Raman spectroscopy, and DEA*, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 49 (2013) 100–108. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2013.01.021>.
- [10] J. McHugh, W. Stark, *Determination and interpretation of changes in thermophysical properties of a carbon-fibre prepreg during cure*, *Polymer Testing* 49 (2016) 115–120. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2015.11.015>.
- [11] G. Struzziero, B. Remy, A.A. Skordos, *Measurement of thermal conductivity of epoxy resins during cure*, *J. Appl. Polym. Sci.* 136 (2019) 47015. <https://doi.org/10.1002/app.47015>.
- [12] Y. Yousefi, F. Tariku, *Thermal Conductivity and Specific Heat Capacity of Insulation materials at Different Mean Temperatures*, *J. Phys.: Conf. Ser.* 2069 (2021) 12090. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2069/1/012090>.
- [13] P. Burgholzer, G. Mayr, G. Thummerer, M. Haltmeier, *Linking information theory and thermodynamics to spatial resolution in photothermal and photoacoustic imaging*, *Journal of Applied Physics* 128 (2020) 171102. <https://doi.org/10.1063/5.0023986>.