

# ONset

## NETZSCH

KUNDENMAGAZIN

Ausgabe 17 | Dezember 2017



# Inhalt

- 4 TITEL | Feierliche Eröffnung bei NETZSCH-Gerätebau
- 6 Kinetics Neo – Analyse und Vorhersage Ihres chemischen Prozesses
- 10 *Kunden für Kunden*: Erweiterung der Aussagekraft der Thermogravimetrie anhand chemometrischer Methoden
- 14 *Kunden für Kunden*: Hochtemperaturabhängige thermische Eigenschaften eines Kohlefaser-Epoxy-Verbundwerkstoffs
- 18 *Tipps & Tricks*: Welchen Einfluss haben Tiegeldeckel auf das thermische Verhalten von Hydraten?
- 20 *PRAXIS KONKRET*: Neuer LFA 467 *HyperFlash*®-Probenhalter – speziell für Metallschmelzen
- 22 Veranstaltungen
- 24 Impressum



4



10

## Liebe Leserin, lieber Leser:

diesmal freue ich mich gleich mehrfach, Ihnen die aktuelle Ausgabe von **onset** vorstellen zu dürfen. Zum einen, weil sich **onset** das erste Mal im neuen Design präsentiert. Im Mai 1990 als 4-seitiges Infoblatt über Geräte-Neuheiten und Aktivitäten von NETZSCH-Gerätebau ins Leben gerufen, hat es sich inzwischen zu einem Kundenmagazin mit einem frischen, modernen Layout und vielen interessanten Artikeln entwickelt. Allen Autoren, die an der aktuellen Ausgabe mitgewirkt haben, herzlichen Dank dafür.

Zum anderen, weil NETZSCH-Gerätebau Anfang Oktober sein neues Produktions-, Entwicklungs- und Logistikzentrum in Selb einweihen durfte. Mit einer zusätzlichen Fläche von mehr als 6500 m<sup>2</sup> ist die Firma für die Zukunft bestens gerüstet. Impressionen aus dem Neubau und von dessen Einweihung finden Sie im Leitartikel.

Doch diese **onset**-Ausgabe bietet Ihnen noch viel mehr:

Kinetics Neo ist die Weiterentwicklung des erfolgreichen NETZSCH-*Thermokinetics*-Programms zur kinetischen Auswertung thermoanalytischer Daten. Damit lassen sich rechnerisch Vorhersagen treffen und Prozesse optimieren, was ansonsten aufwändige Versuche erfordern würde. Kinetics Neo wartet mit einer neuen, intuitiven Benutzeroberfläche sowie einer Reihe von einzigartigen Analysemöglichkeiten auf. Mehr darüber ab Seite 6.

Das thermische Verhalten von kohlefaserverstärkten Verbundwerkstoffen steht im Fokus der beiden interessanten Kundenbeiträge. Prof. Dr. Sebastian Eibl vom Wehrwissenschaftlichen Institut in Erding berichtet darüber, dass sich mit chemometrischen Methoden die Aussagekraft von thermogravimetrischen Untersuchungen noch beträchtlich erweitern lässt. Dr. Pauline Tranchard und Prof. Dr. Serge Bourbigot von der Universität Lille beleuchten die thermischen Eigenschaften (im Besonderen die spezifische Wärmekapazität und die Temperaturleitfähigkeit) von neuen und bereits geschädigten Laminaten.

Welchen Einfluss die Lochgröße der Tiegeldeckel auf DSC-Kurven bei Verdampfungsprozessen haben kann zeigt der Beitrag auf den Seiten 18/19 am Beispiel des Antibiotikums Amoxicillin-Trihydrat.

Der Beitrag ab Seite 20 führt schließlich einen neuen Probenhalter zur Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit ein, der eine definierte Probenstärke speziell von Proben im flüssigen Zustand gewährleistet und damit präzise Ergebnisse von Metallmessungen bis in die Schmelze liefert.

Viel Spaß beim Lesen  
wünscht Ihnen, Ihre



Dr. Gabriele Kaiser  
Wissenschaftliche & Technische Kommunikation



# Feierliche Eröffnung bei NETZSCH-Gerätebau

Yann Jeschke, Marketing



Von links nach rechts: Dr. Jürgen Blumm, Dr. Hanns-Peter Ohl, Landrat Dr. Karl Döhler, Dr. Thomas Denner, Regierungsvizepräsident Robert Engel, Dr. Claudia Netzsch, der Selber Oberbürgermeister Ulrich Pötzsch, Moritz Netzsch, Abgeordneter des Bayerischen Landtags Martin Schöffel, Christian Netzsch und Dietmar Bolkart

Am 9. Oktober 2017, nach gerade einmal 12 Monaten Bauzeit, wurde die neue Produktionsstätte bei NETZSCH-Gerätebau am Standort Selb offiziell eingeweiht.

Bei frischem Oktober-Wetter nahm Geschäftsbereichsleiter Dr. Thomas Denner in Anwesenheit zahlreicher Mitarbeiter, Nachbarn, Mitgliedern der Netzsch-Familie sowie Gesellschafter, Vertreter aus der Politik und NETZSCH-Geschäftsführer das neue Gebäude in Betrieb.

In ihren Ansprachen würdigten Thomas Engel (Regierungsvizepräsident der Regierung von Oberfranken), der Landrat Dr. Karl Döhler sowie der Selber Oberbürgermeister Ulrich Pötzsch die erfolgreiche

Entwicklung des traditionsreichen Unternehmens. Unter anderem waren sie sehr erfreut, dass NETZSCH sich erneut für den Standort Selb entschlossen hat, was eine enorme Strahlkraft innerhalb und außerhalb der Region bewirke.

## Der Mensch im Mittelpunkt

Mit der neuen Produktionshalle wurde ein weiterer wichtiger Meilenstein für das Wachstum gelegt. Die Produktionskapazitäten der NETZSCH-Gerätebau GmbH sind um 60 % gesteigert worden. Heute werden hier bereits 20 % mehr Geräte gefertigt als vor dem Bau.

## Ein Blick ...



... in die neue Produktionshalle



... auf einen Arbeitsplatz in der neuen Produktionsstätte



... in die "Social Area", die zum gemütlichen Beisammensein mit Kollegen in den Pausen einlädt

Trotz der hochmodernen Fertigungs- und Logistik-konzeption steht hier weiterhin der Mensch im Mittelpunkt.

Geschäftsbereichsleiter Dr. Thomas Denner: "Digitalisierung in der Produktion heißt bei uns nicht Automatisierung. Kann es gar nicht, da wir nicht in Serie produzieren, sondern jedes Gerät individuell nach Kundenwunsch erstellen. Wir konzentrieren uns vielmehr auf die effiziente Gestaltung der Schnittstelle zwischen Mensch und IT."

## Investition in die Mitarbeiter

Richtig ist, dass in den nächsten Jahren einfachere Tätigkeiten zunehmend wegfallen und der Bedarf an qualifizierten Fachkräften mit vielfältigen Qualifikationen weiter steigt. Um alle NETZSCH-Mitarbeiter fit zu machen für diese neue Arbeitswelt, investiert das Unternehmen in regelmäßige Schulungen und Weiterbildungen. Dabei geht es sowohl um die fachliche Qualifikation, aber auch um ein digitales Grundverständnis, die Offenheit für neue Lösungen, die Bereitschaft, sich neue Dinge anzueignen und diese dann auch einzusetzen.

Zusammen mit dem Geschäftsführer Dr. Jürgen Blumm, den beiden Geschäftsführern der Erich NETZSCH Holding, Dr. Hanns-Peter Ohl und Dietmar Bolkart, sowie den Gesellschaftern Dr. Claudia Netzsch, Moritz Netzsch und Christian Netzsch durchschnitt Dr. Denner das Eröffnungsband und das Bauteam gab im Anschluss das Startsignal für eine erfolgreiche Arbeit in den neuen Hallen.

Im Nachgang konnten alle Anwesenden die neue Produktionshalle, die neuen Büros und die stylische "Social Area" unter die Lupe nehmen und die anwesenden NETZSCH-Mitarbeiter antworteten gern auf alle Fragen. Mit köstlichen Grillgerichten und kalten Getränken klang der Abend gemütlich aus.



# Analyse und Vorhersage Ihres chemischen Prozesses

Dr. Elena Moukhina, Forschung & Entwicklung

## Wie schnell ist Ihr Prozess bei einer neuen Temperatur?

Ob bewusst oder unbewusst, jeder von uns hat im täglichen Leben mit chemischen Prozessen oder mit deren Ergebnissen zu tun. In diesem Zusammenhang ist die Kenntnis der Prozessdauer ausschlaggebend. Wollen wir beispielsweise zwei Dinge miteinander verkleben, ist es wichtig zu wissen, bis wann eine feste Verklebung vorliegt: in einigen Sekunden oder erst nach mehreren Stunden? Die Dauer vieler Prozesse ist abhängig von der Temperatur: So dauert z. B. der Backvorgang bei niedrigerer Temperatur länger als bei höherer Temperatur. Oder – um in der Küche zu bleiben: Welche Temperatur und wieviel Zeit werden benötigt, um Pommes frites so zuzubereiten, dass in kürzester Zeit das bestmögliche Ergebnis vorliegt?

Die gleichen Fragen nach dem optimalen Temperaturprogramm und der optimalen Prozessdauer sind auch in der Industrie weit verbreitet, wie zum Beispiel bei Fragen zur Aushärtung von Lacken oder Epoxidharzen in der Automobilindustrie.

Oder z.B. das Sintern von Keramiken: Es geht bei höheren Temperaturen schneller vonstatten, wodurch die Produktionszeit verkürzt wird. Hohe Temperaturen können jedoch zu einer ungleichmäßigen Aufheizung und somit zum Entstehen von Mikrorissen führen, was wiederum die Qualität des Produktes herabsetzt. So stellt sich hier die Frage: Wie hoch kann die Temperatur zur Zeitersparnis noch steigen, ohne die Produktqualität zu mindern?

Diese Fragen lassen sich üblicherweise mit sehr zeit- und aufwändigen Trial-and-Error-Methoden beantworten. Fehler in der Küche führen lediglich zu ungenießbarem Essen, Fehler in der Industrie können jedoch gefährliche Unfälle mit beträchtlichen Schäden zur Folge haben. Aus diesem Grund sollten Prozessvorhersagen und -simulationen vor dem eigentlichen Herstellungsprozess, also vor Beginn der Produktion, durchgeführt werden.

Mit der Software Kinetics Neo lassen sich Fragestellungen dieser Art beantworten und das optimale Temperaturprogramm sowie die Dauer der chemischen Prozesse bestimmen.



## Kinetics Neo – Immer an Ihrer Seite

- Bestimmung der Aushärtezeit eines Lackes
- Optimierung der Produktionszeit hochwertiger Keramiken
- Qualitätssteigerung von Pulvermetallen während des Polymerausbrennens
- Optimierung des Syntheseprozesses eines Materials bei der Verwendung eines neuen Katalysators
- Bestimmung der Aushärtezeit einer Zahnfüllung

## Vorhersage der Lebensdauer

Die zweite Art von Herausforderungen, bei denen die Prozessdauer sehr wichtig ist, bezieht sich auf Fragen zur Vorhersage von Lebensdauer und zur Lagersicherheit. So ist z.B. bekannt, dass manche Pharmazeutika kühl gelagert werden müssen, da sie im schlimmsten Fall ihre Aktivität einbüßen, sobald die Kühlkette unterbrochen wird. Wie lang kann man diese Substanzen bei gegebener Temperatur aufbewahren, um sie aktiv zu halten? Die Isolierung von elektrischen Leitungen funktioniert bei Raumtemperatur gut, aber elektrische Geräte weisen manchmal so hohe Temperaturen auf, dass eventuell bereits eine Zersetzung der Isolierung auftreten kann. Wie lange hält eine elektrische Isolierung erhöhte Temperaturen aus, ohne einen Kurzschluss zu verursachen?

Beträgt die Prozessdauer Tage oder Monate, lassen sich diese Fragen mittels konventioneller Untersuchungen beantworten. Manchmal beträgt sie jedoch Jahre oder Jahrzehnte, wie bei der Zersetzung von Wasserleitungsrohren. Hier waren direkte Untersuchungen bis jetzt nicht möglich. Heutzutage besteht jedoch die Möglichkeit, kurze Experimente zur Initiierung des Zersetzungsprozesses bei hohen Temperaturen durchzuführen und dann die Daten mittels Software zu extrapolieren.

Die Lagerung von Gefahrstoffen kann das Risiko von thermischen Explosionen bergen. Daher ist es wichtig zu wissen, wie lange und bei welcher Temperatur sie sicher gelagert oder transportiert werden können.

Mit Kinetics Neo können all die Probleme überwunden werden, bei denen Intensität und Dauer der chemischen Prozesse von der Temperatur abhängen.

## Kinetics Neo: All in One

NETZSCH Kinetics Neo ist eine neue Software zur Analyse experimenteller chemischer Reaktionsraten bei unterschiedlichen Temperaturbedingungen und zur Bestimmung der kinetischen Parameter von Reaktionen, wie:

- Aktivierungsenergie
- Reaktionsordnung
- Anzahl der individuellen Stufen

Kinetics Neo gibt dem Anwender ein Werkzeug an die Hand, um das optimale Temperaturprogramm für industrielle Prozesse zu ermitteln und ein qualitativ hochwertiges Produkt in kürzester Zeit und mit minimalen Energiekosten zu erhalten.

Zusätzlich erlaubt die Software die Vorhersage von Reaktionsrate und -dauer eines chemischen Prozesses bei Bedingungen, die vom Experiment abweichen; z.B. Jahrzehnte für die Degeneration einer Leitung oder Sekunden für thermische Explosionen von Gefahrstoffen.

In der kinetischen Analyse chemischer Prozesse gibt es zwei Ansätze: modellfrei und modellbasiert. Kinetics Neo bietet beide Möglichkeiten. Beide kinetischen Ergebnisse können für Vorhersagen und Optimierungen herangezogen werden.

## Modellfreier Ansatz: Schnell für einfache Reaktionen

Der Vorteil der modellfreien Methode ist deren Schnelligkeit; einer der Gründe für das häufige Vorkommen in der Literatur. Sie wird dann angewendet, wenn die Vermutung zugrunde liegt, dass nur eine kinetische Gleichung den chemischen Prozess beschreibt und die Aktivierungsenergie lediglich eine

### Analyse

- ▲ Modellfrei
  - ASTM E698
  - ASTM E2890
  - ASTM E1641
  - Friedman
  - Ozawa-Flynn-Wall (OFW)
  - Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)
  - Numerische Optimierung

Funktion des Umsatzgrades ist. Deshalb funktioniert dieser Ansatz nicht nur schnell und gut für einstufige Reaktionen, sondern auch für Prozesse, bei denen keine konkurrierenden oder unabhängigen Reaktionsschritte auftreten.

Kinetics Neo beinhaltet sieben unterschiedliche modellfreie Methoden (siehe graue Box): drei davon werden in ASTM-Normen beschrieben; drei andere (Friedman, OFW, KAS) werden häufig in der Literatur über kinetische Analysen verwendet. Mit der sieben, leistungsstarken numerischen Methode lassen sich Aktivierungsenergie und Präexponentialfaktor finden, um die beste modellfreie Lösung mit bester Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment zu erhalten.

## Modellbasierter Ansatz: Leistungsstark für komplexe Reaktionen

Jedoch sind nicht alle chemischen Prozesse einstufig oder weisen nur aufeinanderfolgende Schritte auf. Bereits auf Mischungen aus zwei sich unabhängig voneinander zersetzenden Substanzen kann der modellfreie Ansatz nicht mehr angewandt werden, denn für jede unabhängige Zersetzung in dieser Mischung ist eine unabhängige kinetische Gleichung erforderlich. Im Allgemeinen muss die Anzahl kinetischer Gleichungen der Anzahl der individuellen Reaktionsschritte des gesamten Prozesses entsprechen. Für abhängige Reaktionsstufen, wie z.B. aufeinanderfolgende oder konkurrierende Reaktionsschritte, sind die Gleichungen im System miteinander verbunden. Diesen kinetischen Ansatz nennt man modellbasiert. Er setzt Kenntnis des Anwenders über die individu-

# NETZSCH Kinetics NEO

ellen Reaktionsstufen voraus. Der Vorteil dieses Ansatzes liegt darin, dass sich jeder chemische Prozess beschreiben lässt, auch sehr komplexe Vorgänge mit einer beliebigen Anzahl an kinetischen Stufen in beliebigen Kombinationen. Diese Analyse ist einzigartig und weltweit nur von NETZSCH realisiert.

Die Software Kinetics Neo erlaubt dem Anwender die visuelle Erstellung des gewünschten kinetischen Modells durch Hinzufügen unabhängiger, konkurrierender oder aufeinanderfolgender Reaktionsschritte an jeder beliebigen Position eines bestehenden Modells. Die Anzahl an Reaktionsstufen und ihre Kombinationen sind unbegrenzt. Jeder Reaktionsschritt kann einem von 18 unterschiedlichen Reaktionstypen entsprechen, einschließlich n-ter Reaktionsordnung, Phasengrenzflächen-Reaktionen, Diffusion, Autokatalyse und Nukleierung.

Modellfreie und modellbasierte Ergebnisse können in der Software statistisch zur Auswahl des besten Ergebnisses miteinander verglichen werden, das später für Vorhersagen und zur Optimierung herangezogen werden kann.

## Vorhersagen und Prozessoptimierung

Basierend auf dem kinetischen Modell (modellfrei oder modellbasiert) simuliert die Software das Signal, die Konversionsrate und den Umsatz für ein anwenderdefiniertes Temperaturprogramm. Dies erlaubt die Vorhersage von Probeneigenschaften für Temperaturbedingungen, die von den ursprünglich während der Messung(en) verwendeten Bedingungen abweichen.

Eine weitere Möglichkeit ist die Prozessoptimierung. Sie erlaubt die Simulation von Daten, sobald die experimentellen Daten durch modellfreie oder modellbasierte Kinetik beschrieben wurden. Das Temperaturprofil lässt sich unter Berücksichtigung definierter Randbedingungen berechnen und optimieren, wie z.B. für konstante Konversionsrate, konstante Signalrate, Temperatur- und Heizratenbereich.

### ▲ Vorhersagen

Isotherm  
Dynamisch  
Mehrstufig  
Step iso  
Moduliert isotherm  
Moduliert dynamisch  
Adiabatisch  
Zeit-Temperatur-Umwandlungsschaubild (ZTU, engl. TTT, Time Temperature Transition)

### ▲ Optimierung

Konversionsrate  
Signalrate (ratenkontrollierter Massenverlust (RCM) für Thermogravimetrie und ratenkontrolliertes Sintern (RCS) für Dilatometrie)

## Was Kinetics Neo so wertvoll macht ...

- Vollkommen neue Software, programmiert auf Basis aktueller Technologie
- Schnelle und bedienungsfreundliche Benutzeroberfläche
- Inklusive aller modellfreien und modellbasierten Methoden; statistischer Vergleich der Ergebnisse aus allen Methoden
- Leistungsstarke numerische modellfreie Methode zur schnellen Bestimmung der besten modellfreien Lösung
- Vorhersagen und Optimierungen mittels modellfreier und modellbasierter Methoden
- Schnelle und unkomplizierte visuelle Erstellung eines kinetischen Modells mittels modellbasierter Methode
- Unbegrenzte Anzahl kinetischer Modelle
- Beliebige Anzahl an individuellen Reaktionsstufen in jeder gewünschten Kombination durch einfaches Hinzufügen, Eliminieren oder Änderung der Stufe
- Anpassung individueller Reaktionsstufen zu jedem Zeitpunkt
- Anpassung eines einzelnen Schrittes oder des gesamten kinetischen Modells per Mausklick
- Formale Konzentration eines jeden Reaktanden und Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Zeit oder Temperatur
- Analyse und Prognose isothermer Kristallisationsreaktionen

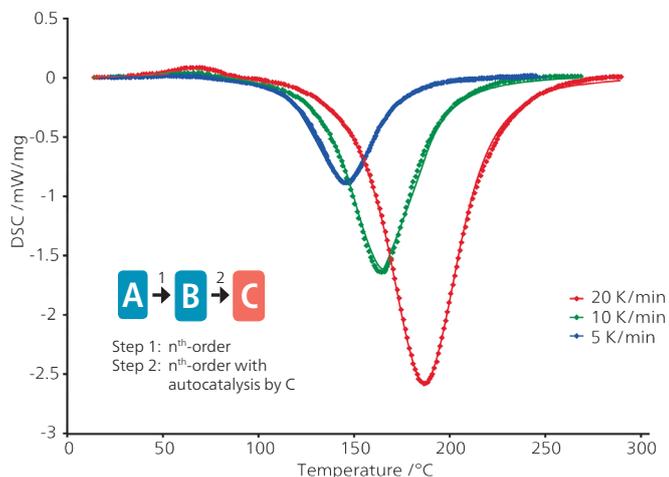


Abb 1. Modellbasiert; DSC-Messungen; Probeneinwaagen ca. 20 mg

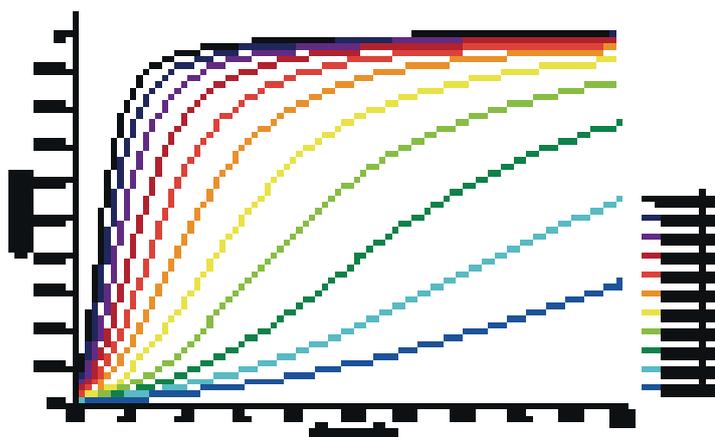


Abb. 2. Vorhersagen für unterschiedliche isotherme Bedingungen. Der sigmoidale Verlauf ist typisch für autokatalytische Reaktionen.

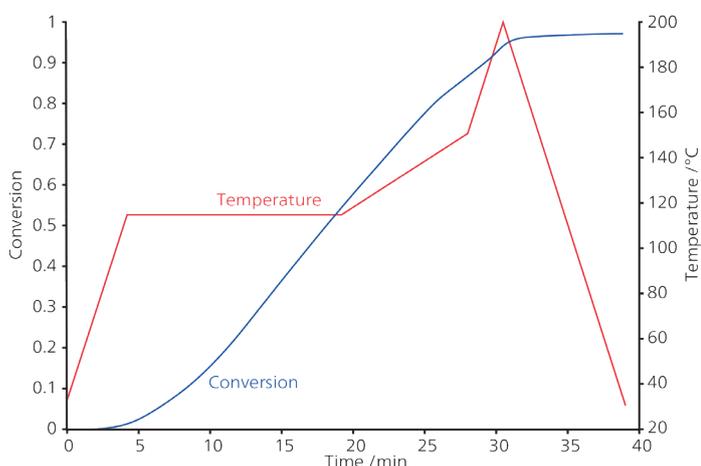


Abb. 3. Vorhersage gemäß eines anwenderdefinierten Temperaturprofils einschließlich Aufheizung und isothermer Stufen

## Analyse und Vorhersage des Aushärteverhaltens

Das Aushärteverhalten von Klebstoffen auf Epoxidbasis wirft viele Fragen auf, unteren anderem:

- Was ist die Mindesttemperatur, die für eine spezifische Kurve über einen bestimmten Zeitraum benötigt wird?
- Wie hoch ist der Aushärtegrad für ein gegebenes Temperaturprogramm?

Abbildung 1 zeigt die experimentellen DSC-Daten (Punkte) eines Aushärteprozesses mit drei unterschiedlichen Heizraten. Der Prozess beinhaltet Reaktionsstufen unterschiedlicher Richtung: Endothermes Schmelzen bei ca. 60 °C und exotherme Aushärtung zwischen 120 °C und 200 °C. Auf solche Prozesse lässt sich die modellfreie Analyse nicht anwenden. Der Plot enthält die Simulationen nach dem Aushärteprozess (durchgezogene Linien), erstellt mit dem in Abbildung 1 gezeigten kinetischen Modell. Dieses kinetische Modell kann zur Berechnung verschiedener Vorhersagen herangezogen werden, woraus sich wiederum die Prozessoptimierung ableiten lässt.

Abbildung 2 stellt das Aushärteverhalten für viele isotherme Bedingungen dar. Zum Beispiel wird ein Aushärteniveau von 95 % bei 150 °C nach 16,4 min, bei 170 °C nach 9,2 min und bei 200 °C nach 4,2 min erreicht.

Abbildung 3 zeigt den Verlauf der Aushärtung (blaue Kurve) eines anwenderdefinierten Profils (rote Kurve).

Weitere Informationen und Download-Optionen finden Sie unter <https://kinetics.netzsch.com/en/>.

# Erweiterung der Aussagekraft der Thermogravimetrie anhand chemometrischer Methoden

Prof. Dr. Sebastian Eibl, Wehrwissenschaftliches Institut für Werk- und Betriebsstoffe, Erding

## Einleitung

Die Thermogravimetrische Analyse (TGA) stellt ein sehr etabliertes Verfahren dar, um verschiedenste Materialtypen zu charakterisieren. Im Bereich der Kunststoffanalytik lassen sich damit beispielsweise die thermische Stabilität oder Füllstoffgehalte ermitteln. Eine Erweiterung der Aussagekraft kann in Form der multivariaten Datenanalyse (Chemometrie) erfolgen. Im Folgenden wird am Beispiel von thermisch vorgeschädigten kohlenstoffaserverstärkten Kunststoffen (CFK) gezeigt, wie mittels der TGA eine Vorhersage der Restfestigkeit sowie der Belastungsdauer und -temperatur einer Probe mit unbekannter thermischer Historie möglich wird.

## Kohlenstoffaserverstärkte Kunststoffe

CFKs werden in allen modernen Luftfahrzeugen eingesetzt. Sie zeichnen sich durch ausgezeichnete Festigkeiten bei gleichzeitig geringem Gewicht aus. Nachteilig gegenüber metallischen Strukturen ist ihre vergleichsweise geringe thermische Stabilität aufgrund ihres Polymergehaltes. Im Bereich der Luftfahrt werden als Polymermatrix typischerweise Epoxidharze verwendet, die einen hochtemperaturstabilen

Thermoplasten, wie im vorliegenden Fall, in Form eines Polyethersulfons enthalten können.

Für eine aussagekräftige Schadensuntersuchung ist es erforderlich, Prüfverfahren bereit zu stellen, die in der Lage sind, eine thermische Schädigung zu quantifizieren und z.B. die aufgetretene Temperatur zu ermitteln.

## Chemometrie

Die Chemometrie stellt ein Verfahren dar, das es erlaubt, Materialeigenschaften anhand von typischerweise spektroskopischen Daten vorherzusagen. Dazu wird zunächst eine Vielzahl von Proben mit unterschiedlichen bekannten Eigenschaften analysiert. Dieses Kalibrierset wird dann, nach multivariater Datenanalyse, benutzt, um anhand des Spektrums einer unbekannt Probe, deren Eigenschaften vorherzusagen. Am Beispiel thermisch belasteter CFKs bedeutet dies, Proben werden bei unterschiedlichen Temperaturen ausgelagert, ihre Festigkeit ermittelt und einer thermogravimetrischen Analyse unterzogen. Die chemometrische Auswertung der TG-Kurven erlaubt im Anschluss die Vorhersage der Kennwerte: Auslagerungsdauer, Temperatur und Restfestigkeit.

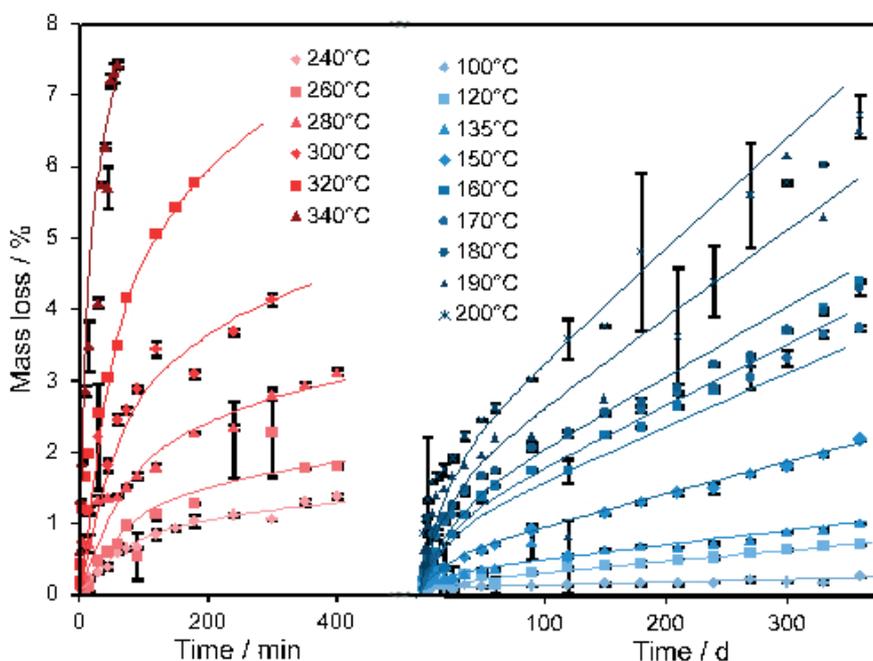


Abb. 1. Auslagerungsbedingungen thermisch belasteter CFK, gezeigt anhand des relativen Massenverlusts durch die unterschiedlich lange Auslagerung zwischen 100 °C und 340 °C

Abbildung 1 zeigt den Gesamtsatz an ausgelagerten CFK-Proben anhand der ermittelten Massenverluste.

## Thermogravimetrische Analyse

Aus dem Probensatz wurden 120 Proben ausgewählt und jeweils anhand von Doppelbestimmungen untersucht (Heizrata: 10 °C/min; Fluss: 50 ml/min Stickstoff, Einwaage: 20 mg). Abbildung 2 zeigt die TGA ausgewählter, thermisch belasteter CFK-Proben. Bei ca. 350 °C ergibt sich ein Wendepunkt der Massenabnahme, die der Zersetzung der Polymermatrix zuzuordnen ist. Der Rückstand setzt sich aus Pyrolyse- resten des Harzes und dem Kohlenstoffaserteil zusammen. Der Faseranteil des thermisch nicht belasteten CFK beträgt 65 %.

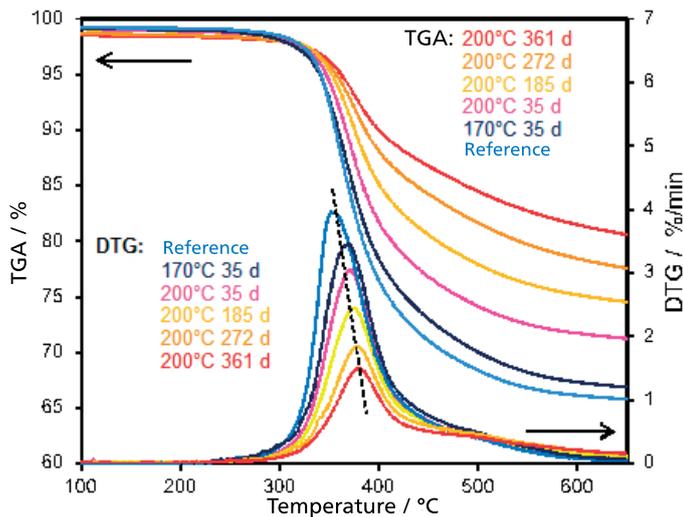


Abb. 2. Thermogravimetrische Analyse unterschiedlich thermisch belasteter CFK-Proben; Referenz = nicht belasteter CFK; zunehmende thermische Vorbelastung von blau nach rot

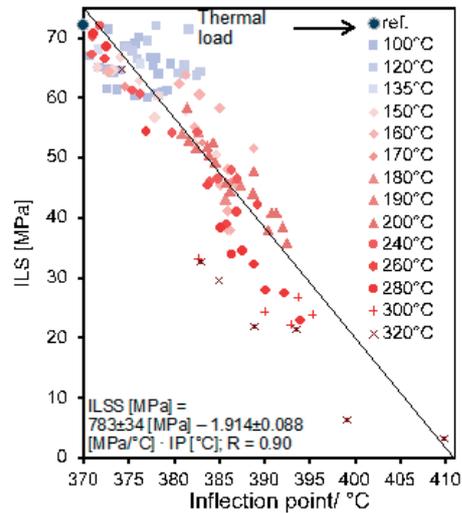


Abb. 3. Empirische Korrelation des Wendepunktes der Harzerzersetzung mit der Restfestigkeit (Interlaminare Scherfestigkeit, ILSS)

Mit zunehmender thermischer Vorbelastung erkennt man eine Verschiebung der Polymerzerersetzung zu höheren Temperaturen und eine Zunahme des Rückstandes. Beide Beobachtungen lassen sich dadurch erklären, dass bei der vorangegangenen, thermischen Auslagerung bereits vergleichsweise leicht abbaubare Bestandteile der Kunststoffmatrix entfernt wurden. Bei der TGA zersetzen sich im Anschluss die thermisch stabileren Anteile bei höheren Temperaturen. Thermisch vorgeschädigte Proben weisen damit einen geringeren Polymeranteil auf, was sich in den relativ höheren Rückständen bei der TGA äußert. Aus diesem Grund ist die Summe der Massenverluste durch die thermische Vorbelastung (Abbildung 1) und die thermogravimetrische Analyse für alle Proben ähnlich.

Um einen Einfluss einer unterschiedlichen Zusammensetzung hinsichtlich Faser- und Polymergehalt in den analysierten Proben entgegenzuwirken, wurden alle Proben vor der Analyse gemahlen.

## Empirische Korrelation

Die Temperatur des Wendepunktes (DTG-Maximum,  $DTG = 1$ . Ableitung), der für die Polymerzerersetzung charakteristisch ist, zeigt, wie zu erwarten, eine Kor-

relation mit der Restfestigkeit der Proben (vgl. Abbildung 3).

Diese Korrelation kann genutzt werden, um aus den TG-Analysen die Restfestigkeit zu ermitteln. Die Temperatur der thermischen Belastung lässt sich auf diese Art und Weise jedoch nicht bestimmen, da der Grad der thermischen Schädigung formal ein Produkt aus Belastungsdauer und Temperatur darstellt.

Ebenso ergibt sich mit zunehmendem Rückstand ein eindeutiger Zusammenhang mit der Festigkeit (nicht abgebildet). Aufgrund der Tatsache, dass der Faser- und Matrixanteil für das intakte Probenmaterial nicht immer konstant ist und für die TG vergleichsweise wenig Probenmaterial verwendet wird, ist diese Korrelation jedoch weniger genau.

## Chemometrische Analyse der TG-Kurven

Eine separate Ermittlung von Belastungsdauer und -temperatur sowie der Restfestigkeit ist jedoch anhand der chemometrischen Analyse der TGA-Daten möglich. Dabei werden alle Datenpunkte der TG-Kurve ohne weitere Datenvorbehandlung in die Berechnung einer sog. Partial Least Squares Regression (PLS) einbezogen.

# Kunden für Kunden

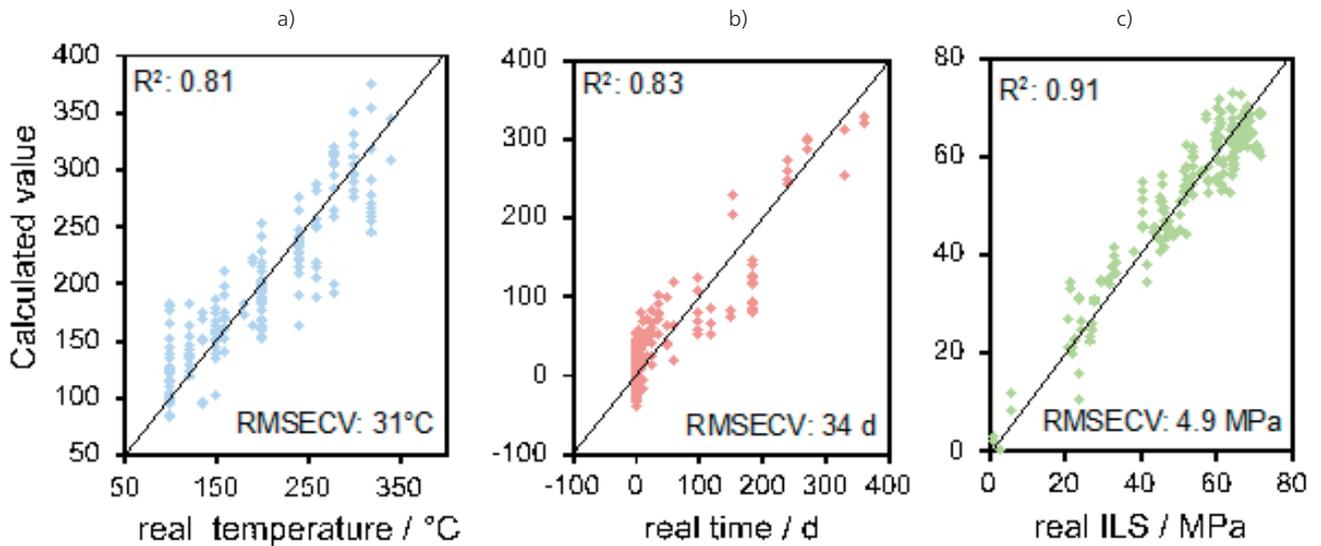


Abb. 4. Gegenüberstellung der realen Auslagerungstemperatur, -zeit und Restfestigkeit gegenüber den anhand einer PLS aus den TG-Kurven berechneten Werten (Root mean square error of cross validation, RMSECV)

Abbildung 4 gibt die Vorhersagegenauigkeit für die Belastungstemperatur in Form der Gegenüberstellung von realer Auslagerungstemperatur und der anhand der TG-Kurven ermittelten Temperaturen wieder.

Die mittlere Abweichung eines Datenpunktes vom realen Wert (Root mean square error of cross validation, RMSECV) beträgt im besten Fall ca. 15 °C. Entsprechende Abweichungen für die Dauer der thermischen Belastung sowie der Restfestigkeit können der Tabelle 1 entnommen werden.

Während die Ermittlung der Restfestigkeit (4c) und der Belastungstemperatur (4a) mit einer ausreichenden Genauigkeit erfolgen kann, ist die bestimmte

Dauer (4b) der thermischen Belastung als ungenau anzusehen. Dies liegt an der inhomogenen Verteilung der Datenpunkte, wobei eine Vielzahl von nur kurz ausgelagerten Proben ein Ungleichgewicht erzeugt. Um eine genauere Vorhersage zu ermöglichen, kann der Datensatz in lang und kurz ausgelagerte Proben aufgeteilt werden. Diese Methode erhöht die Vorhersagegenauigkeit signifikant.

## Regressionskoeffizienten der chemometrischen Analyse

Um die Temperaturbereiche zu ermitteln, aus denen die chemometrische Analyse Informationen aus

Tab. 1. Mittlere Abweichungen (RMSECV) der für die chemometrische Analyse ermittelten Kennwerte

	Temperatur [°]	Zeit	ILS [MPa]
Kurzzeitdaten	15	49 d	4,0
Langzeitdaten	10,1	70 min	3,3
Alle Daten	31,4	34 d	4,9

Kurzzeitdaten: 1min-600 min. 240 °C-340 °C. 0-70 MPa; 80 TG-Kurven, Langzeitdaten: 1d-360 d. 100 °C-200 °C. 35-70 MPa; 160 TG-Kurven  
Alle Daten: 1min-360 d. 100 °C-340 °C. 0-70 MPa; 240 TG-Kurven

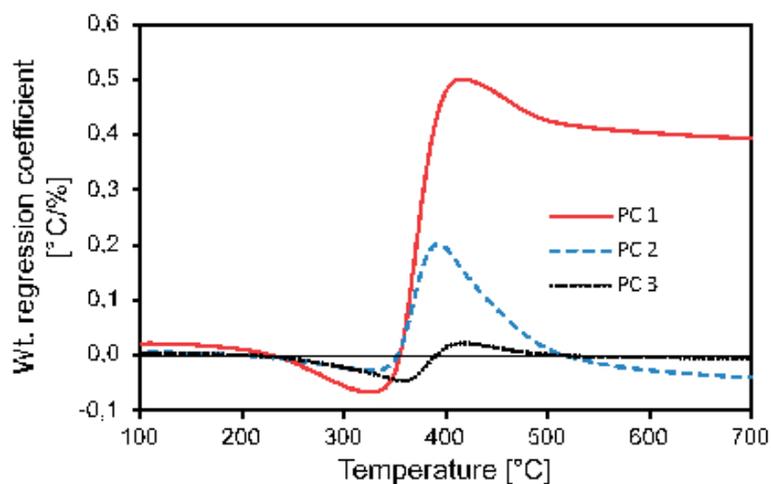


Abb. 5. Gewichtete Regressionskoeffizienten der ersten drei Hauptkomponenten (PC 1-3) für die Vorhersage der Temperatur der thermischen Vorbelastung

den TG-Kurven für die Vorhersage der Kennwerte gewinnt, können die Regressionskoeffizienten herangezogen werden. Die Multiplikation der Regressionskoeffizienten mit dem entsprechenden Wert der TG-Kurve ergibt dabei nach Aufsummation über alle Werte der TG-Kurve den vorhergesagten Kennwert. Ergeben sich in einem Temperaturbereich beispielsweise positive Regressionskoeffizienten, so bedeutet das, dass der berechnete Kennwert dadurch erhöht wird. Abbildung 5 zeigt die Regressionskoeffizienten der ersten drei Hauptkomponenten für die Vorhersage der Belastungstemperatur, die eine Gesamtvarianz des Datensatzes von 60 % abdecken.

Aus der Darstellung wird ersichtlich, dass sich eine hohe Belastungstemperatur anhand der TG-Kurve v.a. im Temperaturbereich oberhalb von 400 °C errechnet. In diesem Bereich wirken sich die hohen Rückstände stark thermisch geschädigter Proben in Form der ersten Hauptkomponente besonders aus. Mit der zweiten Hauptkomponente errechnen sich hohe Temperaturen v.a. bei Proben, deren Wendepunkt bei vergleichsweise hohen Temperaturen liegt. Weitere Regressionskoeffizienten insbesondere höherer Hauptkomponenten lassen sich nicht unmittelbar einem bestimmten thermogravimetrisch erfassbaren Zersetzungsprozess zuordnen und lassen sich nicht ohne Weiteres interpretieren.



## Der Autor

Prof. Dr. Sebastian Eibl hat Chemie an der LMU München studiert, wo er auch promoviert hat.

Seit 1999 ist er Laborleiter im Bereich Analytische Chemie am Wehrwissenschaftlichen Institut für Werk- und Betriebsstoffe in Erding bei München.

2014 erhielt er eine Honorarprofessur an der Universität der Bundeswehr München.

## Zusammenfassung

Eine detaillierte Auswertung von TG-Kurven anhand chemometrischer Methoden kann die Aussagekraft der Thermogravimetrie erweitern. Geringfügige Unterschiede in den Kurvenverläufen unterschiedlich thermisch vorbelasteter CFK-Proben erlauben am vorgestellten Beispiel die Vorhersage von Kennwerten, die ansonsten nicht zugänglich wären.

## Details in:

Eibl S. Comparison of surface and bulk analytical techniques for the distinct quantification of a moderate thermal pre-load on a carbon fibre reinforced plastic material, *Polymer Degradation and Stability*, 10.1016/j.polymdegradstab. 2016.11.015

# Temperaturabhängige thermische Eigenschaften eines Kohlefaser-Epoxy-Verbundwerkstoffes

Dr. Pauline Tranchard und Prof. Dr. Serge Bourbigot, Universität Lille, Unité Matériaux et Transformation

**Mit der zunehmenden Anwendung von Verbundwerkstoffen im Flugzeugbau ergibt sich die Notwendigkeit, sich ein detailliertes Bild des Verhaltens der Lamine im Brandfall zu machen. Ein Hauptanliegen ist die Ermittlung von Eingangsdaten für die entwickelten Brandmodelle. Hier ist die Bestimmung von temperaturabhängigen Materialeigenschaften, wie der spezifischen Wärmekapazität und der Temperaturleitfähigkeit, unerlässlich.**

Fokus der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung von Methoden zur Charakterisierung der thermischen Eigenschaften von Laminaten. Gemessen wurde die spezifische Wärmekapazität und Temperaturleitfähigkeit eines im Luftfahrtsektor verwendeten Kohlefaser/Epoxy-Laminates (Isotrop T700/M21 [1]) in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Zersetzungsgrad.

## Zersetzungswärmen (nicht-reversierendes Signal)

Die spezifische Wärmekapazität und Zersetzungswärmen wurden auf Basis des mit der simultanen Thermoanalyse-Apparatur von NETZSCH (STA 449 F1 Jupiter®) erhaltenen modulierten DSC-Signals (TM-DSC) bestimmt. TM-DSC-Messungen wurden anstelle von klassischen dynamischen Differenzkalorimetriemessungen verwendet, um genauere spezifische Wärmekapazitätswerte zu erhalten. Dies erlaubt die Separation nichtreproduzierbarer experimenteller

Artefakte von der Messung. Die Messungen erfolgten in Inertatmosphäre an einer geschädigten Probe zum Erhalt einer Basislinie sowie an einem Neumaterial während der Zersetzung. Aus diesen beiden Kurven können die Zersetzungswärmen durch Integration der Fläche unter den Zersetzungspeaks bestimmt werden. Die Ergebnisse der nicht-reversierenden spezifischen Wärmekapazität und die Restmasse sind in Abbildung 1b dargestellt.

Der erste Peak ist exotherm mit einer Zersetzungswärme von  $2,6 \cdot 10^5$  J/kg (315 °C bis 425 °C); der zweite Peak ist endotherm mit einer Zersetzungswärme von  $1,5 \cdot 10^5$  J/kg (425 °C bis 545 °C). Der erste Peak ist ungewöhnlich, da die Materialzersetzung unter Inertbedingungen im Allgemeinen endotherm verläuft. Diese Phänomene sind auf verschiedene Vorgänge, wie Bindungsbruch, Bildung neuer Bindungen und dem Verdampfen von Gasen, zurückzuführen. Einige Materialien können jedoch eine exotherme Reaktion unter Inertatmosphäre [2] eingehen. Insbesondere PAN und Bisphenol C Polyacrylat (extrem feuerfeste Polymere) zeigen eine stark exotherme Zersetzungsreaktion. Die meisten Polymere mit exothermer Zersetzung (unter Stickstoff) beinhalten entweder Halogene oder ungesättigte Doppel- oder Dreifachbindungen, die durch Vernetzungs- oder Zyklisierungsreaktionen Verkohlungsrückstände entstehen lassen.

Diese Erklärung kann mit dem Zersetzungsmechanismus von Epoxidharzen in Verbindung gebracht

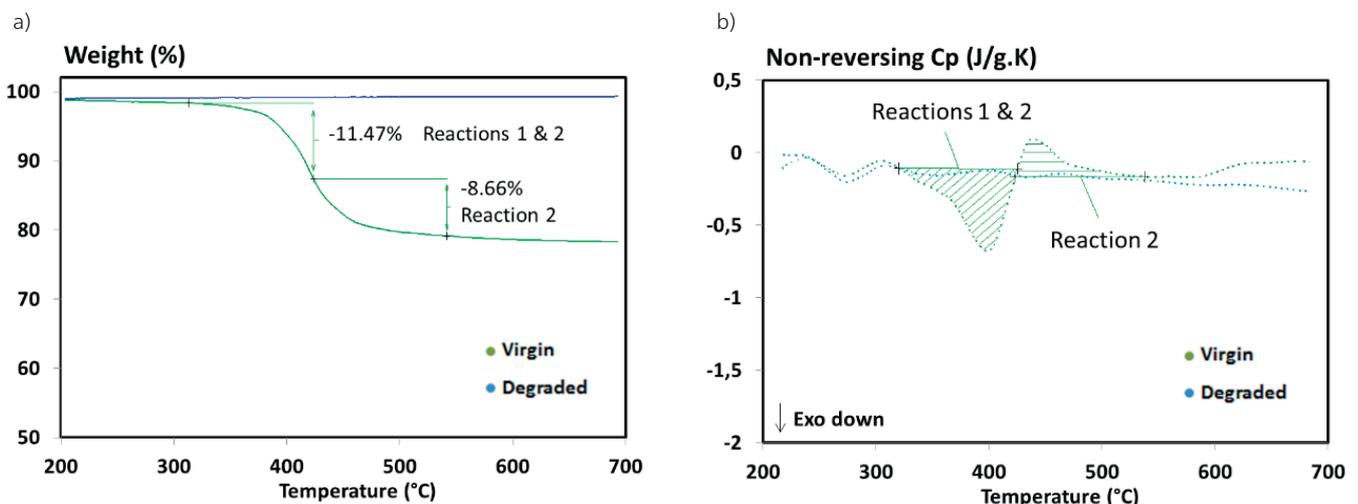


Abb. 1. (a) Restmasse und (b) nicht-reversierende spezifische Wärmekapazität während eines STA-Tests unter Stickstoff zur Bestimmung der Zersetzungswärmen von T700/M21 [1]

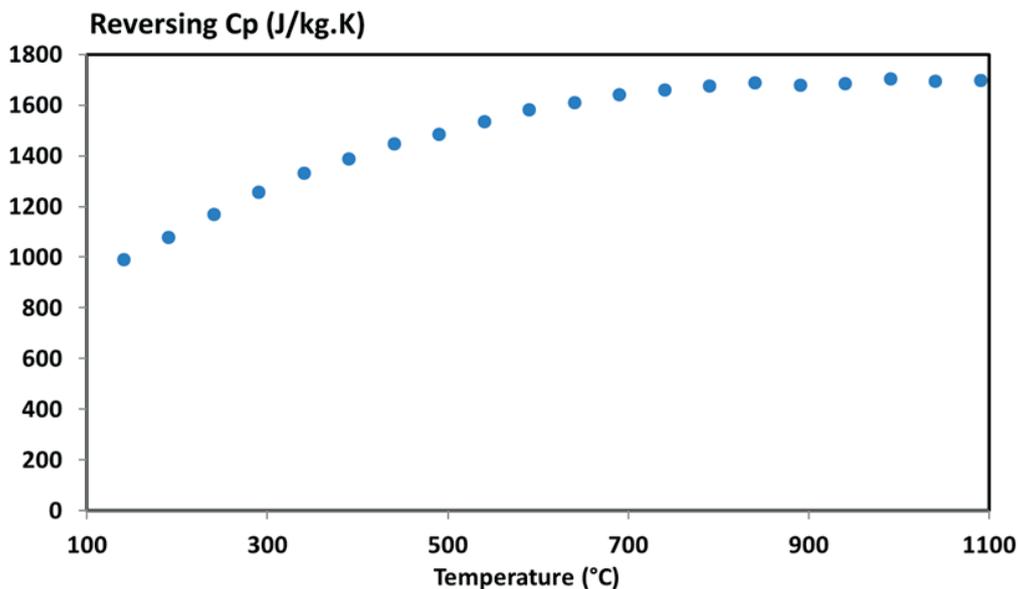


Abb. 2. Spezifische Wärmekapazität der vorgeschädigten Materialien, erhalten mittels STA **F1**-Messungen [1]

werden, die in früheren Arbeiten vorgestellt wurden [1, 3]. Die Zersetzung tritt durch Zyklisierung aliphatischer Kettenenden auf und erklärt somit die in unserem Fall identifizierte exotherme Zersetzung. Ähnliche Ergebnisse wurden kürzlich von McKinnon et al. [4] veröffentlicht, in denen ein Kohlefaser-/Epoxy-Verbundwerkstoff ebenfalls exotherme und endotherme Reaktionen zeigt.

## Effektive spezifische Wärmekapazität (reversierendes Signal)

Die spezifischen Wärmekapazitäten der vorgeschädigten Materialien wurden mittels TM-DSC bis 1100 °C gewonnen. Soweit uns bekannt ist, ist dies das erste Mal, dass diese Methode auf ein anisotropes Kohlefaser-/Epoxy-Laminat angewandt wurde [1]. Das reversierende Signal aus den Messungen an den vorgeschädigten Materialien ist in Abbildung 2 dargestellt.

In beiden Fällen konnte eine mit ansteigender Temperatur zunehmende spezifische Wärmekapazität beobachtet werden. Die spezifische Wärmekapazität der nicht vorgeschädigten Probe liegt nahe an den in der Literatur gefundenen Werten für ähnliche Materialien [6-7]. Die vorgeschädigte Probe zeigt einen Anstieg der spezifischen Wärmekapazität bis auf 1600 J/(kg·K) bei 1000 °C. Es wurde berichtet [8], dass

die spezifische Wärmekapazität von Kohlefaser-/Kohlenstoff-Kompositen einen Wert von 2020 J/(kg·K) bei 1230 °C erreichen kann.

## Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit

Zur Messung der Temperaturleitfähigkeit der Proben in Dickenrichtung sowie in der Fläche (in-plane) wurde die Light Flash-Apparatur von NETZSCH (LFA 467 *Hyper-Flash*®) eingesetzt. Die Messungen wurden bis 450 °C an Neumaterialien und vorgeschädigten Proben durchgeführt. Der Verbundwerkstoff besitzt eine anisotrope Struktur, sodass Messungen in drei Raumrichtungen nötig wären. Es wird jedoch davon ausgegangen, dass die Temperaturleitfähigkeiten in den zwei In-plane-Richtungen für das isotrope Laminat T700/M21 (Annahme homogener Zwischenschichten) identisch sind.

Einige Probenkörper wurden dem von Tranchard et al. [9] entwickelten Brandtest für 150 s und 300 s ausgesetzt, um eine Abhängigkeit vom Zersetzungsgrad – d.h. halbgeschädigt und geschädigt – zu erhalten. Anschließend wurden die Temperaturleitfähigkeiten der Neuware, der halbgeschädigten und der geschädigten Probenkörper in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen; die Ergebnisse sind in Abbildung 3 dargestellt. Die Temperaturleitfähigkeit des Neumaterials zeigt eine lineare Abnahme bis 350 °C und fällt dann plötzlich

# Kunden für Kunden

rapide ab. Die Temperatur von 350 °C ist nahe an der Zersetzungstemperatur des Verbundwerkstoffs. Verantwortlich für diesen Abfall scheinen Rissbildung und thermische Delamination zu sein. Diese Phänomene erhöhen die Probendicke (die während der Messung als konstant angenommen wurde); infolgedessen nimmt die gemessene Temperaturleitfähigkeit ab. Die halbgeschädigten und geschädigten Proben zeigen bei niedrigen Temperaturen eine viel geringere Temperaturleitfähigkeit sowie eine geringere Abhängigkeit von der Temperatur. Aufgrund ihrer unterschiedlichen thermischen Vorgeschichte weisen die zwei geschädigten Materialien recht verschiedene Temperaturleitfähigkeiten auf. Die Temperaturleitfähigkeit der stärker geschädigten Probe steigt oberhalb von 300 °C leicht an, was wahrscheinlich auf weitere strukturelle Änderungen und eine erhöhte Wärmestrahlung innerhalb der Probe zurückzuführen ist. Bei hohen Temperaturen (>400 °C) weist das Neumaterial eine 2 bis 3 mal geringere Temperaturleitfähigkeit auf als das thermisch behandelte Material. Dieser Unterschied lässt sich aufgrund der unterschiedlichen Materialdicke und dem unterschiedlichen Zersetzungszustand und somit auch der unterschiedlichen thermischen Vorgeschichte erklären.

Die Temperaturleitfähigkeit in In-plane-Richtung des Neumaterials und der halbgeschädigten Proben wurde bis 250 °C gemessen (die Herstellung von Probestreifen aus dem geschädigten Material gestaltete sich schwierig und machte Messungen in In-Plane-Richtung an der gänzlich geschädigten Probe unmöglich). Die Ergebnisse der Messung Abbildung 3b weichen von den Ergebnissen der in Querrichtung dazu vorgenommenen Messungen ab.

Der isotrope Verbundwerkstoff (symmetrische Stapelung) wurde nur in eine Richtung gemessen. Die in Abbildung 3 dargestellten Ergebnisse zeigen, dass die Temperaturleitfähigkeit in der In-plane-Richtung ca. 15 mal höher ist als in Dickenrichtung, was die thermische Anisotropie des Materials bestätigt. Zwischen dem Neumaterial und den halbgeschädigten Proben wurden kleine Unterschiede detektiert. Diese werden dem Wärmeübergang in horizontaler Richtung zugeschrieben, der mehr oder weniger unabhängig vom Zersetzungsgrad ist (es wären jedoch weitere Untersuchungen notwendig). Andererseits zeigen das Neumaterial und das halbgeschädigte Material denselben Massenanteil an nicht geschädigten [9] Fasern, aber unterschiedliche Massenanteile des Harzes und des kohlenstoffhaltigen Rückstands.

## Zusammenfassung

Die spezifische Wärmekapazität, Zersetzungswärmen und Temperaturleitfähigkeit eines Kohlefaser-Epoxy-Verbundwerkstoffs wurde in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Zersetzungsgrad bestimmt. Diese Eigenschaften und die damit verbundenen Protokolle erlauben das Bestücken einer öffentlichen Datenbank [10], die Informationen über ein Laminat, das Feuer oder hohen Temperatur ausgesetzt ist, liefert. Die Eigenschaften sind spezifisch für einen Kohlefaser-Epoxy-Verbundwerkstoff, der im Flugzeugbau eingesetzt wird. Darüber hinaus werden die Eigenschaften für Brandschutz-Applikationen wie z.B. der Modellierung von Laminaten im Brandfall verwendet.

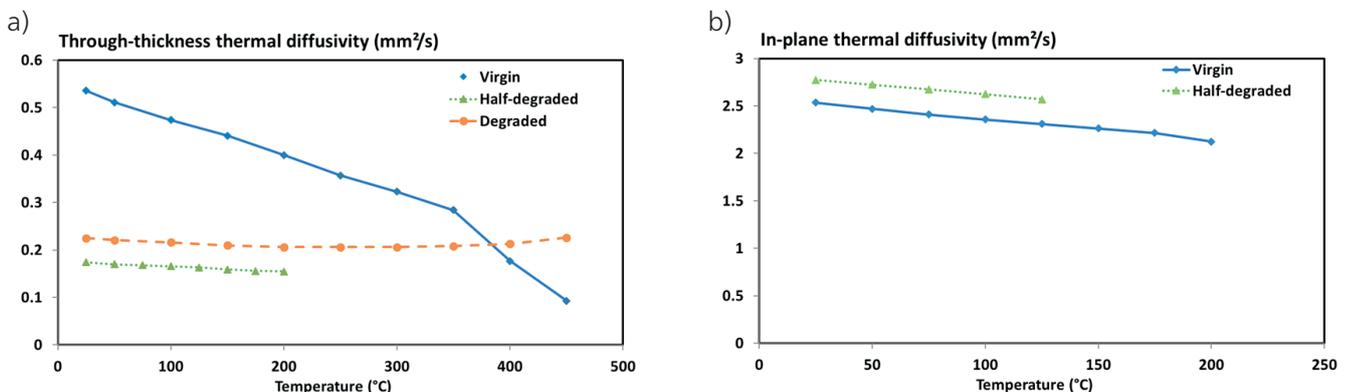


Abb 3. a) Temperaturleitfähigkeit des Verbundwerkstoffs T700/M21 (Neuzustand, halbgeschädigter und geschädigter Zustand) in Abhängigkeit von der Temperatur [1]

## Literaturverzeichnis

- [1] Tranchard, P. Modelling the behaviour of a carbon/epoxy composite submitted to fire. PhD thesis, University of Lille, Lille, 2015.
- [2] Zhang, H. Fire-safe polymers and polymer composites. Federal Aviation Administration (FAA): 2004.
- [3] Levchik, S.V.; Weil, E.D. Thermal decomposition, combustion and flame-retardancy of epoxy resins—a review of the recent literature. *Polymer International* 2004.
- [4] McKinnon, M.; Stolarov, S. Pyrolysis model development for a multilayer floor covering. *Materials* 2015.
- [5] Chippendale, R.D.; Golosnoy, I.O.; Lewin, P.L. Numerical modelling of thermal decomposition processes and associated damage in carbon fibre composites. *Journal of Physics D: Applied Physics* 2014.
- [6] Scott, E.; Beck, J.V. Estimation of thermal properties in epoxy matrix/carbon fiber composite materials. *Journal of*

*Composite Materials* 1992.

- [7] Kalogiannakis, G.; Van Hemelrijck, D.; Van Assche, G. Measurements of thermal properties of carbon/epoxy and glass/epoxy using modulated temperature differential scanning calorimetry. *Journal of Composite Materials* 2004.
- [8] Cezairliyan, A.; Miiller, A.P. Specific heat capacity and electrical resistivity of a carbon-carbon composite in the range 1500–3000 K by a pulse heating method. *International Journal of Thermophysics* 1980.
- [9] Tranchard, P.; Samyn, F.; Duquesne, S.; Thomas, M.; Estèbe, B.; Montès, J.-L.; Bourbigot, S. Fire behaviour of carbon fibre epoxy composite for aircraft: Novel test bench and experimental study. *Journal of Fire Sciences* 2015.
- [10] Tranchard, P.; Samyn, F.; Duquesne, S.; Estebe, B.; Bourbigot, S. Modelling behaviour of a carbon epoxy composite exposed to Fire: Part I – Characterisation of thermophysical properties. *Materials* 2017.



### Die Autorin

Dr. Pauline TRANCHARD erhielt ihren Masterabschluss 2011 in Thermal and Energy Sciences an der Engineering School "Ecole Polytechnique der Universität Nantes". Im Anschluss daran begann sie als Forschungsingenieurin bei Airbus in Toulouse, Frankreich und beschäftigte sich mit der Modellierung von Verbundwerkstoffen im Brandfall. Ihre Forschungsarbeiten setzte sie mit ihrer Doktorarbeit in Zusammenarbeit mit der R<sub>2</sub>Fire-Forschungsgruppe (Brandreaktion und -widerstand) und dem Airbus-Team als Teil einer Forschungsvereinbarung mit der Industrie (CIFRE) fort. 2015 erhielt sie ihren Dokortitel und wurde Mitarbeiterin der R<sub>2</sub>Fire-Forschungsgruppe. Ihre Forschungsarbeiten beziehen sich auf die Auswirkung von Feuer auf das Materialverhalten, auf thermophysikalische Eigenschaften bei hohen Temperaturen und die Modellierung des Materialverhaltens im Brandfall.



### Der Autor

Nach Erhalt seines Dokortitels trat Prof. Serge BOURBIGOT 1993 eine Assistenzprofessur bei ENSCL an. 1998 erhielt er die französische Lehrbefähigung in chemischer Verfahrenstechnik an der Universität Lille und 1999 eine Anstellung als Dozent in chemischer Verfahrenstechnik bei der ENSAIT. 2002 verließ Prof. Bourbigot sein Labor für ein Sabbatjahr bei NIST (Gaithersburg, MD, USA). 2003 wechselte er als Professor für Flammhemmung an die Universität Lille. Aktuell ist er Forschungsleiter bei ENSCL und Leiter der R<sub>2</sub>Fire-Forschungsgruppe (Reaktion und Widerstand im Brandfall). Seine Forschungsarbeiten umfassen Reaktion und Widerstand polymerer Materialien im Brandfall, einschließlich Thermoplaste, Duomere, Textilien und Beschichtungen mit Schwerpunkt auf Festkörper-NMR und Modellierung des Wärmeübergangs.

# Welchen Einfluss besitzen Tiegeldeckel auf das thermische Verhalten von Hydraten?

Dr. Gabriele Kaiser und Claire Strasser, Wissenschaftliche & Technische Kommunikation



## Einleitung

Hydrate sind eine Gruppe von kristallinen Feststoffen, die beim Erhitzen ihr Kristallwasser abgeben. Die Freisetzungstemperatur hängt einerseits von der Bindungsenergie ab, mit der das Wasser in der Struktur gebunden ist. Damit ergibt sich die Möglichkeit, mit Hilfe der Thermischen Analyse Informationen über die Bindungsverhältnisse in der Kristallstruktur zu gewinnen. Andererseits wird die Freisetzungstemperatur auch vom verwendeten Tiegelssystem beeinflusst. Es ist zu erwarten, dass der Lochdurchmesser im Tiegeldeckel einen Einfluss auf die Freisetzungstemperatur hat. Effekte in DSC- oder TG-Kurven, die auf dieselbe Wasserabgabe aus einem Hydrat zurückzuführen sind, können daher – nur aufgrund der gewählten Messbedingungen – stark in ihrer Temperaturlage variieren.

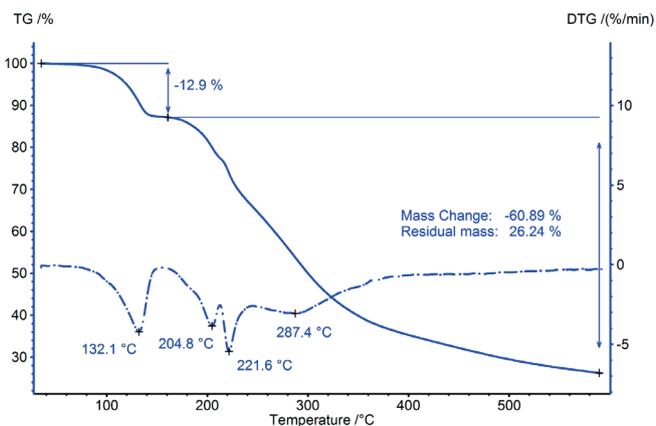


Abb. 2. TG-Messungen an Amoxicillin-Trihydrat, dargestellt sind die TG- (durchgezogene Linie) und DTG-Kurven (gestrichelte Linie); Einwaage: 3,5 mg, Tiegel: Al-Tiegel (Deckel manuell gelocht), Heizrate: 10 K/min, Atmosphäre: N<sub>2</sub>. Die Kurvenverläufe (TG und DTG) im Bereich zwischen ca. 170 °C und 250 °C sind wahrscheinlich durch die verwendete recht kleine Lochgröße beeinflusst (Zersetzungsprodukte können den Tiegel nicht schnell genug verlassen).

Mit welchen Auswirkungen bei DSC-Kurven zu rechnen ist, soll im Folgenden am Beispiel von Amoxicillin-Trihydrat gezeigt werden.

Amoxicillin ist ein Antibiotikum, das bei Menschen und Tieren zur Behandlung bakterieller Infektionen wie z.B. bei Mittelohrentzündung, Bronchitis oder bei Hautkrankheiten eingesetzt wird. Die Substanz wird von der Magensäure nicht angegriffen und kann daher sowohl als Infusion oder Injektion als auch als Tablette oder Suspension verabreicht werden. Die oralen Darreichungsformen enthalten meist Amoxicillin in Form des Trihydrats, ein weißes kristallines Pulver [1].

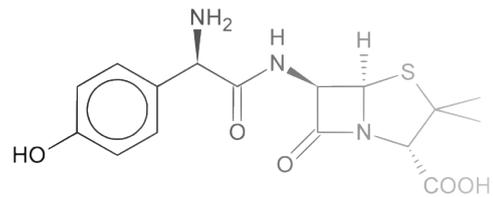


Abb. 1. Strukturformel von Amoxicillin

## Voruntersuchungen mittels TG-FT-IR

Um zu verifizieren, dass die Wasserabgabe von Amoxicillin nicht mit der Zersetzung der Substanz überlagert ist, wurde zunächst eine Thermogravimetriemessung in

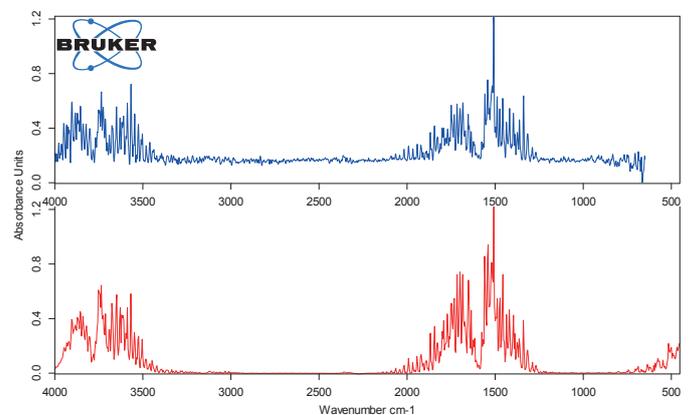


Abb. 3. FT-IR-Spektrum des bei 133 °C freigesetzten Gases (blau, oben) im Vergleich mit dem Bibliotheksspektrum (EPA-Bibliothek) von Wasser (rot, unten)

# Tipps & Tricks

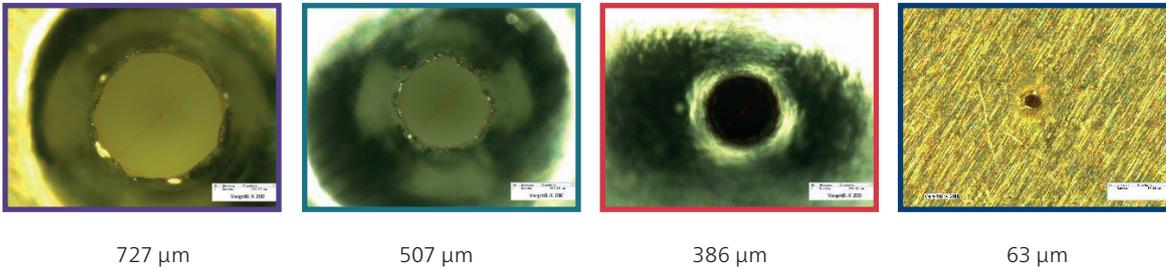


Abb. 4. Mikroskopieaufnahmen der Deckel mit unterschiedlich großen Löchern; da die Löcher nicht vollkommen rund sind, handelt es sich bei den angegebenen Durchmessern um Circa-Angaben.

Kombination mit einem Bruker FT-IR durchgeführt, deren Ergebnis Abbildung 2 wiedergibt.

Die Probe zeigt beim Aufheizen bis 600 °C mehrere Massenänderungen. Die erste Stufe mit einer DTG-Peaktemperatur von 132 °C entspricht einem Massenverlust von 12,9 %. Dieser Wert stimmt gut mit dem theoretischen Massenverlust von 12,88 % überein, der sich auf der Basis einer Molmasse von Amoxicillin-Trihydrat von 419 g/mol und der Abgabe aller drei Wassermoleküle berechnen lässt.

Abbildung 3 bestätigt, dass es sich bei dem freigesetzten Gas tatsächlich ausschließlich um Wasser handelt.

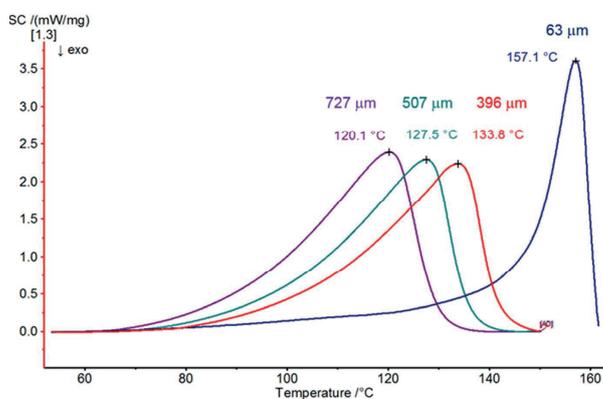


Abb. 5. DSC-Messungen an Amoxicillin-Trihydrat; Einwaagen: ca. 2,25 mg, Tiegel: *Concavus*® (Al) – unterschiedliche Lochgröße, Heizrate: 10 K/min, Atmosphäre: N<sub>2</sub>. Die DSC-Messung mit dem kleinsten Lochdurchmesser (dunkelblau) wurde bei 165 °C abgebrochen, um noch unterhalb des Zersetzungs-bereichs zu bleiben.

## DSC-Untersuchungen mit unterschiedlich gelochten Tiegeldeckeln

Eine 2,25 mg Probe wurde jeweils in *Concavus*®-Aluminiumtiegel eingewogen und die Tiegel mit unterschiedlich gelochten Deckeln verschweißt. Aufnahmen der präparierten Löcher finden sich in Abbildung 4.

Die Wasserabgabe zeigt sich in den DSC-Kurven in einem endothermen Peak. In Abbildung 5 ist deutlich zu erkennen, dass sich sowohl der Peakbeginn, besonders aber die jeweilige Peakspitze mit abnehmender Lochgröße zu höheren Temperaturen verschiebt. Eine Verkleinerung des Lochdurchmessers um den Faktor 11,5 (von ca. 727 µm auf ca. 63 µm) führt zu einer Verschiebung der Peaktemperatur um 37 K. Zusätzlich ändert sich die Peakform: je kleiner das Loch im Deckel, desto schmaler und steiler fällt der Peak aus.

## Fazit

Werden Aluminiumtiegel mit gelochten Deckeln zur Prüfung von organischen oder anorganischen Hydraten benutzt, beeinflusst die Lochgröße die Temperaturlage des auftretenden endothermen Verdampfungspeaks maßgeblich. Eine gute Wiederholbarkeit der DSC-Messergebnisse kann nur bei identischen Messbedingungen inkl. einer identischen Lochgröße erreicht werden. Analog kann ein ähnliches Verhalten für alle Reaktionen erwartet werden, bei denen Gase freigesetzt werden, wie etwa Verbrennungs- oder Zersetzungsreaktionen.

## Literatur

[1] [www.pharmawiki.ch/wiki/index.php?wiki=Amoxicillin](http://www.pharmawiki.ch/wiki/index.php?wiki=Amoxicillin)

# Neuer LFA 467 HT HyperFlash®-Probenhalter – speziell für Metallschmelzen

Dr. André Lindemann, Applikationslabor und Dr. Elisabeth Kapsch, Wissenschaftliche & Technische Kommunikation



Abb. 1. Design des neuen Probenhalters für Metallschmelzen; Edelstahl- (Bestell-Nr. LFA46700B96.040-00) und SiC-Version (Bestell-Nr. LFA46700B96.041-00)

## Einleitung

Für LFA-Messungen ist eine definierte Probendicke Voraussetzung, da die Temperaturleitfähigkeit ( $a$ ) proportional zur Probendicke ( $d$ ):  $a \sim d^2$  ist. Eine sehr genaue Dickenbestimmung ist daher erforderlich. Zusätzlich stellt bei Probenhaltern für Flüssigkeiten der Wärmefluss in axialer Richtung durch die äußeren Containerwände einen weiteren kritischen Punkt dar. Ebenso können Messungen an Metallschmelzen den Probenhalter leicht zerstören.

Diese Probleme werden mit dem neuen von NETZSCH entwickelten Probenhalter für Messungen an Metallen, die bis zu Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes

durchgeführt werden, umgangen (Abbildung 1). Diese besondere Ausführung mit Bauteilen aus Edelstahl oder SiC und Innenbauteilen aus Saphir erlaubt Messungen mit ausgezeichneten IR-Detektorsignalen und somit hoher Genauigkeit. Messungen bis 750 °C können mit der Kombination Saphir/Edelstahl und bis 1250 °C mit der Kombination Saphir-SiC durchgeführt werden.

Das Metall wird in den Saphirtiegel eingebracht, der mit einem Saphirdeckel verschlossen wird. Eine zusätzliche Masse auf dem Saphirdeckel sorgt für eine definierte Probendicke in der Schmelze. Diese Anordnung bietet eine flexible Höhenpositionierung des Deckels und verhindert Beschädigungen des Saphirteils durch die axiale thermische Ausdehnung des Metalls.

## Messbedingungen

Zur Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität ( $c_p$ ) und der Temperaturleitfähigkeit ( $a$ ) wurde eine Aluminiumlegierung im Temperaturbereich zwischen 450 °C und 750 °C mit der LFA 467 HT HyperFlash® und der DSC 404 F1 Pegasus® untersucht. Die Probendicke betrug 1,5 mm; die Probenoberfläche wurde mit einer dünnen Graphitschicht beschichtet. Für die Messung wurde der neue Flüssig-Probenhalter in der Saphir-Stahl-Version verwendet.

## Messergebnisse

Die Eignung des neuen LFA-Probenhalters für Flüssigkeiten wurde

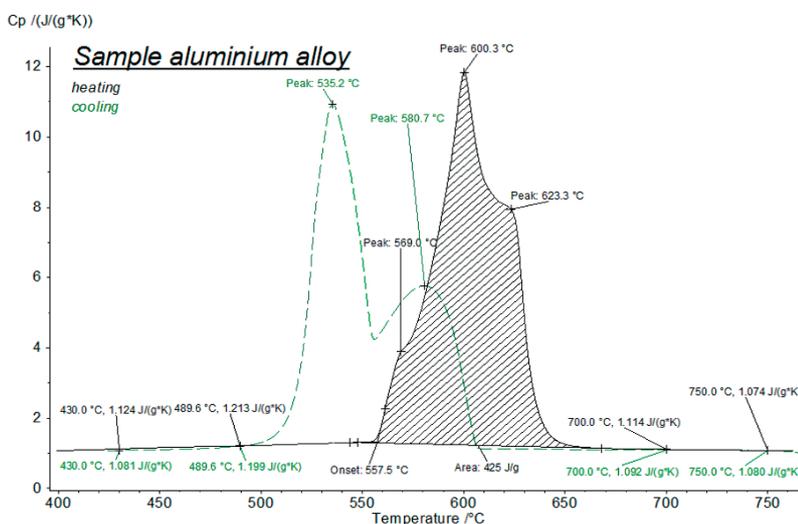


Abb. 2. Scheinbare spezifische Wärmekapazität einschließlich energetischer Effekte einer Aluminiumlegierung während der Aufheizung (schwarz durchgezogene Linie) und Abkühlung (grün gestrichelte Linie; DSC-Messung)

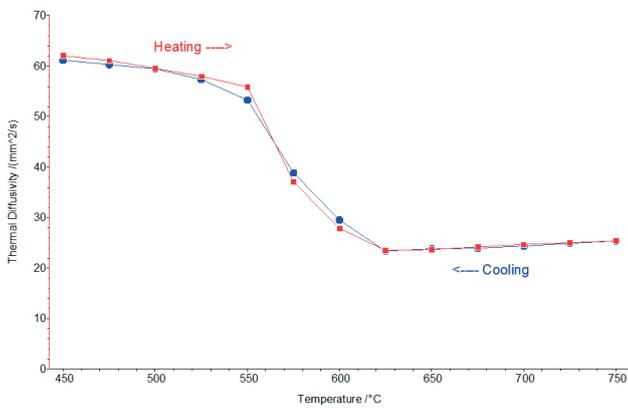


Abb. 3. Temperaturleitfähigkeit der zwischen 450 °C und 750 °C untersuchten Aluminiumlegierung; Phasenübergänge fest → flüssig → fest während der Aufheizung (rot Kurve) und Abkühlung (blaue Kurve)

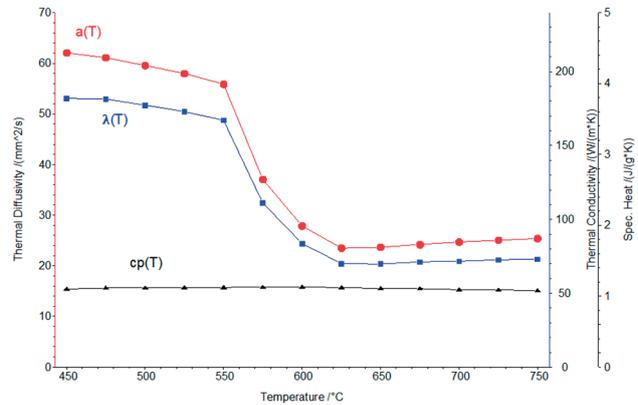


Abb. 4. Temperaturleitfähigkeit (rote Kurve), Wärmeleitfähigkeit (blaue Kurve) und spezifische Wärmekapazität (schwarze Kurve) für den Phasenübergang fest → flüssig

anhand einer Messreihe an der Aluminiumlegierung getestet. Vor den LFA-Tests wurden zusätzliche DSC-Messungen durchgeführt. Abbildung 2 zeigt den Phasenübergang während der Aufheizung und Abkühlung in der DSC. Während der Aufheizung (schwarze Kurve) beginnt bei 558 °C (Onset, Solidustemperatur) das mehrstufige Aufschmelzen der Legierung mit Peaktemperaturen bei 569 °C und 600 °C. Die letzte Stufe endet bei 623 °C (Liquidustemperatur). Mittels DSC konnte ein leichter Unterkühlungseffekt in der Abkühlkurve (grün gestrichelte Linie) aufgezeichnet werden. Der Beginn der Kristallisation setzt zwischen 610 °C und 600 °C ein – ca. 10 bis 15 K unterhalb der Liquidustemperatur während der Aufheizung. Die Kristallisation ist bei 535 °C abgeschlossen.

Abbildung 3 stellt die Temperaturleitfähigkeit der Aluminiumlegierung während der Aufheizung und Abkühlung dar (LFA-Messungen). Die erhaltenen Werte während des Schmelzens und der Kristallisation stimmen gut überein – ein Anzeichen dafür, dass der IR-Detektor eine ausgezeichnete Signalstabilität besitzt und dass die Bedingungen sowohl innerhalb als auch außerhalb der Phasenübergänge identisch sind (z.B. konstante Dicke der Flüssigkeit/des festen Metallfilms). Die Solidustemperatur liegt zwischen 550 °C und 575 °C (DSC bei 558 °C) und die Liquidustemperatur zwischen 600 °C und 625 °C (DSC bei 623 °C). Die gute Übereinstimmung zwischen den beiden unabhängigen Methoden demonstriert die hohe Temperaturgenauigkeit der LFA 467 HT HyperFlash®.

In Abbildung 4 sind die thermophysikalischen Eigenschaften der Aluminiumlegierung einschließlich der berechneten Wärmeleitfähigkeit ( $\lambda$ ) und der spezifischen Wärmekapazität ( $c_p$ ) für den Fest-Flüssig-Phasenübergang dargestellt. Die Bestimmung der "wahren" spezifischen Wärmekapazität basiert auf der DSC-Messung und des Abzugs der Phasenübergangsenthalpie:

$$c_p dT = c_p \cdot dT - dh_{\text{phase}}$$

## Zusammenfassung

Für die NETZSCH LFA 467 HT HyperFlash® ist ein neuer Probenhalter für Flüssigkeiten erhältlich, der in zwei Versionen – bis 750 °C bzw. 1250 °C – lieferbar ist. Messungen an einer flüssigen Aluminiumlegierung zeigen deutlich die hohe Reproduzierbarkeit der Ergebnisse sowohl während der Aufheizung (Schmelzen) als auch während der Abkühlung (Kristallisation). Das spezielle Design des Probenhalters sorgt für eine konstante Probendicke während des Schmelzens. Gleichzeitig wird mechanischer Druck, bedingt durch die thermische Ausdehnung, auf die Saphirteile verhindert. Dank der ausgezeichneten Signalstabilität kann eine hohe Genauigkeit mit geringer Streuung erzielt werden. Zusätzliche DSC-Messungen bestätigen die LFA-Messergebnisse.

Kontaktieren Sie Ihren Verkaufsberater für weitere LFA-Neuigkeiten!

## Ausstellungen

	Datum	Ort
IEX 2017 – Insulation Expo USA	12. - 13.12.2017	Houston, TX, USA
CAMX 2017 – Composites and Advanced Materials Expo	12. - 14.12.2017	Orlando, FL, USA
Nepal Lab Expo 2017	14. - 16.12.2017	Kathmandu, Nepal
Isranalytica 2018	22. - 23.01.2018	Tel Aviv, Israel
Plastindia 2018	07. - 12.02.2018	Ahmedabad/Gujarat, Indien
Nano Tech 2018	14. - 16.02.2018	Tokio, Japan
Tire Technology 2018	20. - 22.02.2018	Hannover, Deutschland
Composite Expo 2018	27.02. - 01.03.2018	Moskau, Russland
JEC World 2018	06. - 08.03.2018	Paris, Frankreich
Foam Expo 2018	06. - 08.03.2018	Novi, MI, USA
Indian Ceramics 2018	07. - 09.03.2018	Gujarat, Indien
Eurolab 2018	14. - 16.03.2018	Warschau, Polen
ARABLAB 2018	18. - 21.03.2018	Dubai, VAE
analytica 2018	10. - 13.04.2018	München, Deutschland
ceramitec 2018	10. - 13.04.2018	München, Deutschland
Analitika Expo Moscow 2018	24. - 26.04.2018	Moskau, Russland
Ceramics Expo 2018	01. - 03.05.2018	Cleveland, OH, USA
NPE 2018 – The Plastics Show	07. - 11.05.2018	Orlando, FL, USA
IEX Europe 2018	16. - 17.05.2018	Köln, Deutschland
Plast Milano 2018	29.05. - 01.06.2018	Mailand, Italien
ACHEMA 2018	11. - 15.06.2018	Frankfurt, Deutschland
PDM 2018	19. - 20.06.2018	Telford, UK

## Webinare

[www.netzsch.com/webinare](http://www.netzsch.com/webinare)

# Veranstaltungen

## Konferenzen

	Datum	Ort
GCC 2018 – Gulf Coast Conference	17. - 18.01.2018	Houston, TX, USA
ICACC 2018	21. - 26.01.2018	Daytona, FL, USA
AABC Europe 2018	29.01. - 01.02.2018	Mainz, Deutschland
PITTCON 2018	26.02. - 01.03.2018	Orlando, FL, USA
FSHTC – Fuel Cell and Hydrogen Technolgy Conference	14.03.2018	Birmingham, UK
TAC 2018	27. - 28.03.2018	Belfast, UK
Swerea SICOMP Conference	01. - 02.06.2018	Stockholm, Schweden
Praxistage für Höchsttemperatur- und Nuklearanwendungen	06.06.2018	Dresden, Deutschland
ECCM-18	25. - 28.06.2018	Athen, Griechenland



# NETZSCH

## Leading Thermal Analysis ■

### Impressum

**Herausgeber**  
NETZSCH-Gerätebau GmbH  
Wittelsbacherstraße 42  
95100 Selb  
Deutschland  
Tel.: +49 9287 881-0  
Fax: +49 9287 881-505  
at@netzsch.com  
www.netzsch.com

**Redaktion**  
Dr. Gabriele Kaiser, Dr. Ekkehard  
Füglein, Yann Jeschke, Dr. Elisabeth  
Kapsch, Doris Steidl

**Übersetzungen**  
Doris Steidl, Nicole Huss

**Copyright**  
NETZSCH-Gerätebau GmbH, 12/17

**Druck**  
NETZSCH Werbe- und Service- GmbH  
Gebrüder-Netzsch-Straße 19  
95100 Selb  
Deutschland  
Tel.: +49 9287 75-160  
Fax: +49 9287 75-166  
promotion@netzsch.com  
www.netzsch.com