

Identify für DSC-, TG-, DIL-, TMA- und c_p -Daten

Dr. Alexander Schindler

Überblick

Zeitgleich mit der Markteinführung der DSC 214 *Polyma* im Herbst 2013 wurde auch das Datenbanksystem *Identify* vorgestellt [1-3]. Zunächst war *Identify* nur für DSC-Messungen ausgelegt und von NETZSCH wurde eine Datenbank mit Einträgen exklusiv aus dem Polymerbereich mitgeliefert.

Mittlerweile ist *Identify* auch zugänglich für $\Delta L/L_0$ -Signale, gemessen mit DIL- und TMA-Apparaturen, für c_p -Signale von DSC-Apparaturen und seit kurzem auch für TG-Messungen von TG 209-Apparaturen [4, 5].

Wie Abbildung 1a zu entnehmen ist, enthalten die NETZSCH-Bibliotheken über 1100 Einträge aus den Bereichen Keramik und Anorganik (26 %), Metalle und Legierungen (16 %), Polymere (22 %), Organik, Lebensmittel und Pharma (27 %) sowie chemische Elemente (9 %).

Doch das *Identify*-Datenbanksystem enthält nicht nur Messungen, sondern auch Literaturdaten ohne Messkurve [1, 2]. Solche Literaturdateneinträge beinhalten Informationen über endo- oder exotherme Effekte, Glasübergänge und Massenänderungen, aber auch den Koeffizienten der linearen thermischen Ausdehnung α und die spezifische Wärmekapazität c_p – die beiden zuletzt genannten bei Raumtemperatur. Ein Datenbankeintrag vom Typ „Literaturdaten“ ist vergleichbar mit den in den bekannten NETZSCH-Postern aufgelisteten thermischen Eigenschaften der Materialien. *Identify* ist nicht nur in der Lage, unbekannte Messungen jedes unterstützten Typs mit anderen Messungen, sondern auch mit den in der Datenbank vorhandenen Literaturdaten zu vergleichen.

Die in Abbildung 1a dargestellten NETZSCH-Bibliotheken setzen sich derzeit aus Literaturdaten (58 %) und Messungen (42 %) vom Typ DSC (19 %), TG (11 %), DIL/TMA (9 %) und c_p (3%) zusammen, wie Abbildung 1b zu entnehmen ist.

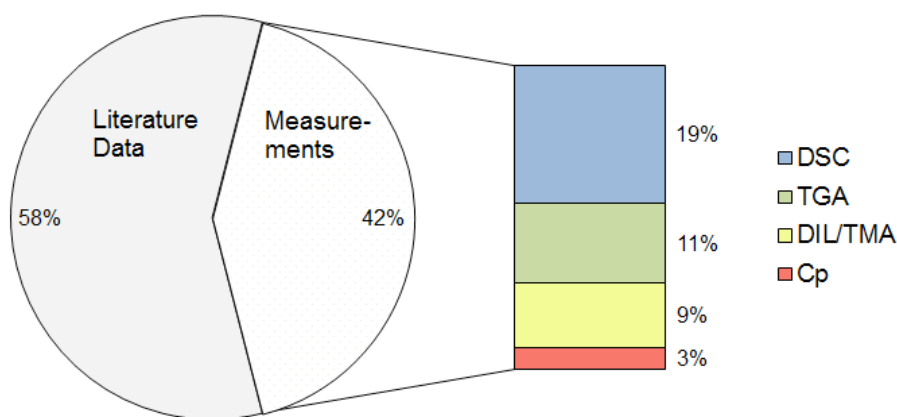
Search Libraries:

Library	Entries
☒ Alloys Poster NETZSCH	42
☒ Ceramics Poster NETZSCH	32
☒ Ceramics_Inorganics NETZSCH	254
☒ Elements Poster NETZSCH	104
☒ Metals_Alloys NETZSCH	135
☒ Organics_Food_Pharma NETZSCH	304
☒ Polymers NETZSCH	176
☒ Polymers Poster NETZSCH	70

1a Verschiedene NETZSCH-Bibliotheken innerhalb der *Identify*-Datenbank (Stand: 10/2016).

Natürlich ist es Anwendern auch möglich, eigene Bibliotheken mit Messungen und Literaturdaten zu erstellen, die mit mehreren Benutzern im Rechner-Netzwerk geteilt werden können.

Identify ist im Lieferumfang von DSC 214 *Polyma*, DSC 204 **F1** *Phoenix*®, TG 209 **F1** *Libra*®, DIL *Expedis Supreme* und TMA 402 **F1** *Hyperion* enthalten. Für weitere Geräte wie die DSC 204 **F3** *Maia*, DSC 3500 *Sirius*, TG 209 **F3** *Tarsus*, DIL *Expedis Classic* oder *Select* und TMA 402 **F3** *Hyperion* ist *Identify* als Option erhältlich.



1b Zusammensetzung der NETZSCH-Bibliotheken des *Identify*-Datenbanksystems (Stand: 10/2016). Die meisten Literaturdaten enthalten mehrere Eigenschaften (Glasübergangstemperatur T_g , Schmelztemperatur T_m , α , c_p , Massenänderungen) gleichzeitig.

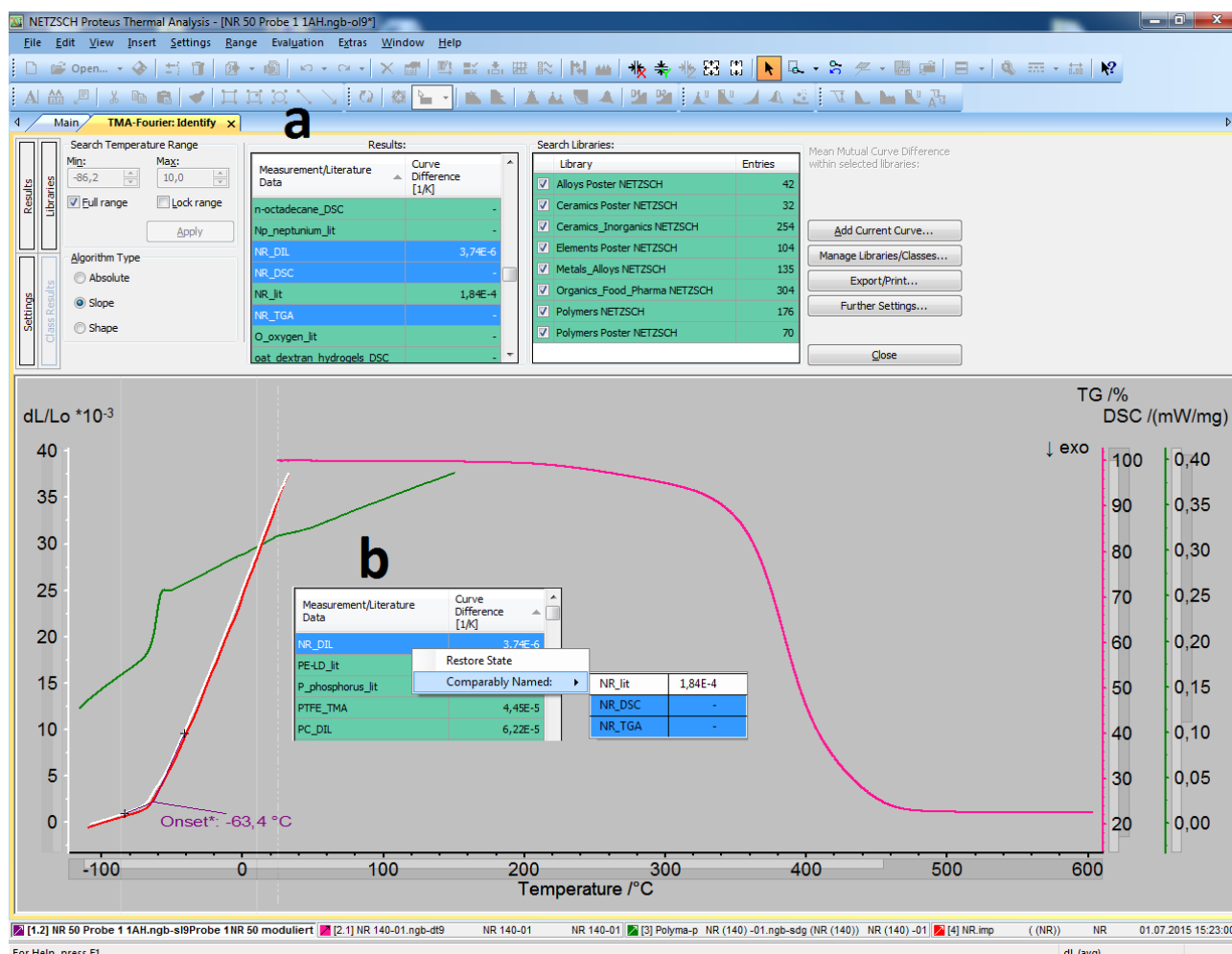
Identify für DSC-, TG-, DIL-, TMA- und c_p -Daten

Sobald *Identify* auf einem Rechner zur Verfügung steht – zum Beispiel nach Installation einer DSC 214 *Polyma* – können Signalarten aller unterstützten Geräte für *Identify* verwendet werden. Der Benutzer hat Zugriff auf den kompletten Satz an Datenbankeinträgen. Alle Möglichkeiten, wie die Überlagerung der aktuellen Messkurve mit jeder beliebigen Datenbankkurve – selbst mit Kurven anderen Signaltyps – sind gegeben (siehe Abbildung 2).

Von *Identify* verwendete Algorithmen

Für DSC- und TG-Signale verwendet *Identify* einen effektbasierten Ansatz und effektbasierte Algorithmen zur

Identifizierung einer Messkurve [4]. Das bedeutet, dass zunächst energetische Effekte und Massenänderungen ausgewertet werden – wenn gewünscht auch automatisch mittels *AutoEvaluation*. Anschließend werden dann alle Eigenschaften der Effekte bei der Berechnung eines „Ähnlichkeitswertes“ zwischen zwei Messungen oder einer Messung und Literaturdaten berücksichtigt. Dieser effektbasierte Ansatz hat mehrere Vorteile: er liefert Ergebnisse extrem schnell (in-situ), ist intelligent und kann sogar vom Anwender an die Applikation angepasst werden. Entscheidend ist, dass der effektbasierte Ansatz sehr gut funktioniert und zufriedenstellende Ergebnisse liefert [3].



- 2 *Identify* angewandt auf eine DIL-Messung an Naturkautschuk (NR), dargestellt in Weiß. Die Datenbankkurven „NR_DIL“ (rot), „NR_DSC“ (grün) und „NR_TGA“ (pink) sind überlagert. Die DIL-Messungen sowie die DSC-Kurve zeigen einen Glasübergang im Temperaturbereich um -65...-60 °C. Um Datenbankeinträge zu finden, kann die Trefferliste entweder alphabetisch sortiert werden (a) oder vergleichbare benannte Treffer können mittels rechter Maustaste angezeigt werden (b). Die Darstellung einer oder mehrerer Kurven erfolgt über die linke Maustaste und Strg-Taste.

Identify für DSC-, TG-, DIL-, TMA- und c_p -Daten

Im Gegensatz zu typischen DSC- und TG-Messungen zeigen in den meisten Fällen weder $\Delta L/L_0$ -Signale von DIL- und TMA- noch c_p -Messkurven Effekte, sondern es ist lediglich ein Signalanstieg in Abhängigkeit von der Temperatur sichtbar. In DIL-, TMA- und c_p -Kurven auftretende Effekte besitzen keine Standardform und die Auswertung solcher Effekt kann sich schwierig gestalten. Im Gegensatz zu DSC-Signalen sind bei $\Delta L/L_0$ - und c_p -Signalen die Absolutwerte eindeutig von Interesse. Im Fall von $\Delta L/L_0$ -Kurven können sich die Absolutwerte für verschiedene Materialien um mehr als vier Größenordnungen unterscheiden. Aufgrund dieser grundlegenden Unterschiede zwischen DSC- und TG-Kurven einerseits und DIL-, TMA- und c_p -Kurven andererseits verwendet *Identify* immer datenpunkt-basierte Algorithmen zur Erkennung von DIL-, TMA- und c_p -Kurven, während für DSC- und TG-Kurven immer effektbasierte Algorithmen Anwendung finden (siehe Abbildung 3). Der datenpunkt-basierte Ansatz verwendet die Signaldaten in Abhängigkeit von der Temperatur zur Berechnung der mittleren Differenz zwischen zwei Kurven innerhalb eines wählbaren, gemeinsamen

Temperaturbereichs. Abhängig vom Typ des datenpunkt-basierten Algorithmus' (siehe unten) kann der "Kursvenunterschied" dimensionslos sein (so wie im Fall von effektbasierten Algorithmen zwischen 0 und 100 %) oder in absoluten Einheiten wie z.B. in J/(g·K) für c_p -Kurven.

Alle Fälle resultieren in einer Trefferliste als Suchergebnis, in der die Datenbankeinträge nach Ähnlichkeit oder Kursvenunterschied im Vergleich zur unbekannten Messung sortiert sind.

Anwendung von *Identify*

Allgemein ist *Identify* hilfreich zur Erkennung unbekannter Messungen und somit zur Materialidentifizierung und Qualitätskontrolle; weiterhin dient es als Archivierungssystem. Da auf die Anwendung von *Identify* für DSC-Kurven in der Literatur [1-3] bereits eingegangen wurde, liegt das Hauptaugenmerk dieser Arbeit auf der Untersuchung von TG-, $\Delta L/L_0$ - und c_p -Daten.

Signal Type	Approaches for Curve Identification	
	effect-based	datapoint-based
DIL/ TMA c_p	typically no effects or not standardized effects	✓
DSC TGA	✓	typically does not work for entire curves

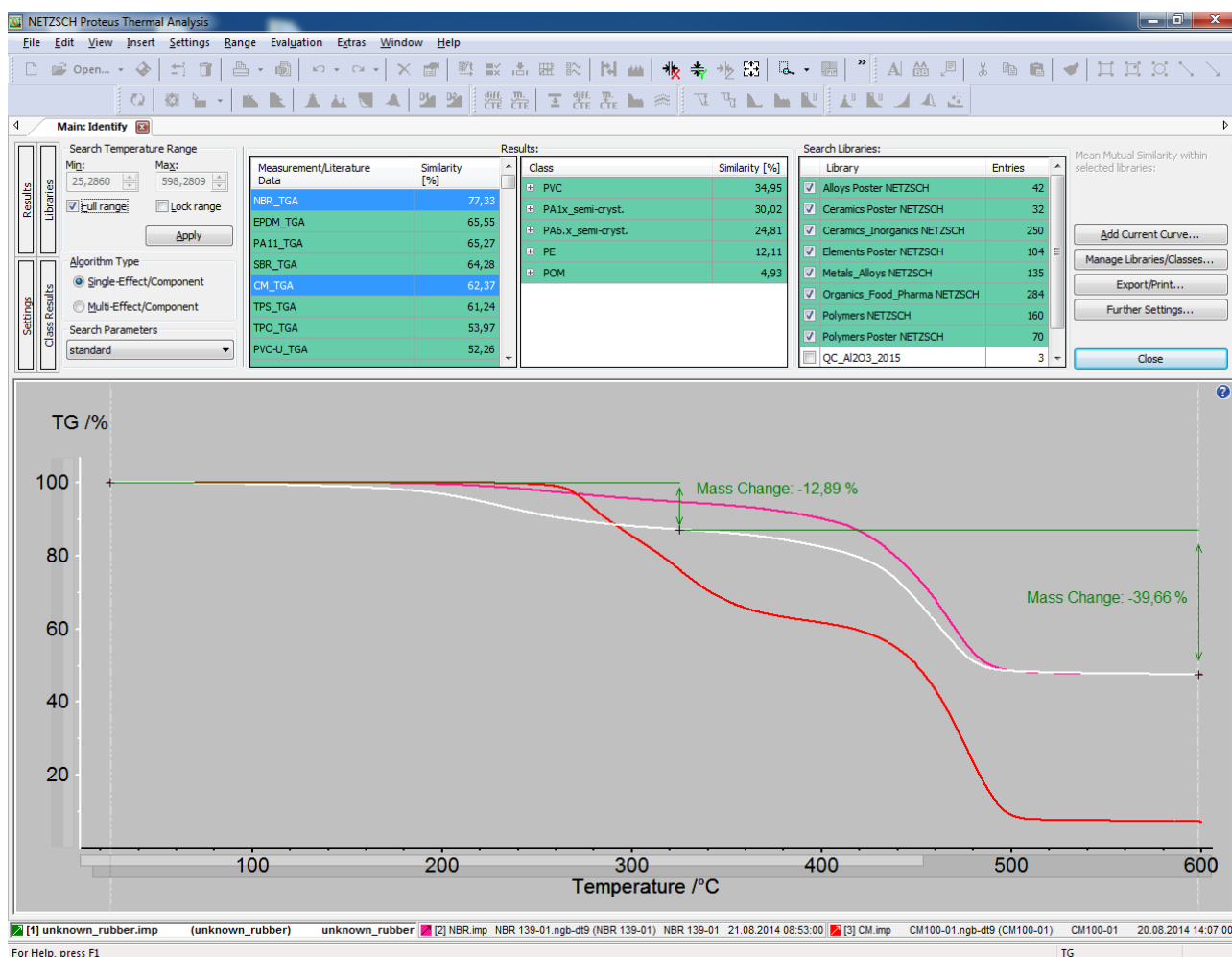
3 Ansätze der von *Identify* verwendeten Kurverkennung für unterschiedliche Signalarten. Für DIL-, TMA- und c_p -Daten werden immer datenpunkt-basierte Algorithmen angewandt, während für DSC- und TG-Kurven immer effektbasierte Algorithmen verwendet werden.

Identify für DSC-, TG-, DIL-, TMA- und c_p -Daten

Kurven- und Materialerkennung

Abbildung 4 zeigt die Anwendung von *Identify* auf eine TG-Messung an einer unbekannten Gummiprobe. Nach nur einem Klick wurde die Messung mittels *AutoEvaluation* automatisch ausgewertet und es erschien die Hauptansicht von *Identify* mit einer Trefferliste, die Datenbankeinträge zeigt, die der unbekannten Kurve ähneln. *AutoEvaluation* ergab zwei Massenverluststufen von 12,9 % und 39,7%, die im Temperaturbereich unterhalb von 320 °C sowie zwischen dieser Temperatur und ca. 600 °C auftraten. Auf Basis dieser Auswertungsergebnisse hat *Identify* den Datenbankeintrag "NBR_TGA", eine Messung an Acrylnitril-Butadien-Kautschuk, als besten

Treffer ermittelt (in Abbildung 4 dargestellt in Pink). Als weitere Datenbankkurve ist exemplarisch Treffer Nr. 5, eine Messung an CM (chlorierter Polyethylenkautschuk), eingezeichnet. Diese Messung weist offensichtlich eine geringere Ähnlichkeit im Vergleich zur NBR-Messung auf – größtenteils darauf begründet, dass die erste Massenverluststufe wesentlich größer ist und bei höheren Temperaturen auftritt. Es sollte darauf hingewiesen werden, dass alle verfügbaren Bibliotheken bei der Suche einbezogen wurden; sowohl die TG-Messungen an einer unbekannten Gummiprobe als auch die Datenbankmessungen an Polymeren wurden mit 10 K/min unter dynamischer Stickstoffatmosphäre an Proben mit einer Ausgangsmasse von jeweils ca. 10 mg durchgeführt.

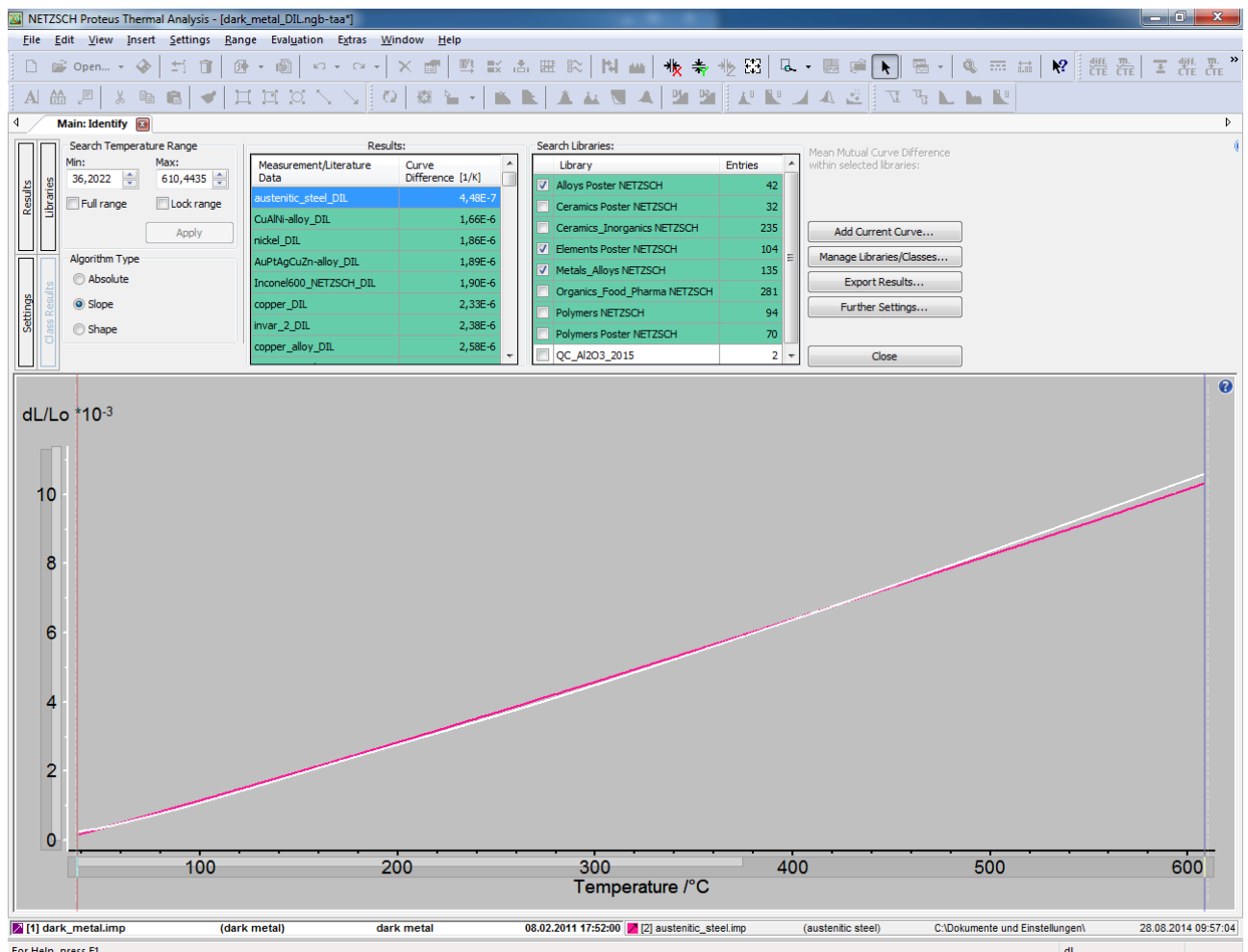


4 *Identify* angewandt auf eine unbekannte TG-Messung (weiß). Die Treffer Nr. 1 und 5 sind in Pink und Rot dargestellt. Die unbekannte Messung wurde automatisch mittels *AutoEvaluation* ausgewertet.

Identify für DSC-, TG-, DIL-, TMA- und c_p -Daten

Abbildung 5 zeigt die Analyse einer DIL-Messung an einer unbekannten Probe ("dunkles Metall") mittels *Identify*. Die Ergebnisliste führt in diesem Fall die Messung "austenitic_steel_DIL" (dargestellt in Pink) an, die einen sehr ähnlichen Anstieg von $\Delta L/L_0$ zeigt. Dieser spiegelt allgemein die lineare thermische Ausdehnung des Materials wider. Bei

dieser Suche wurden nur die Bibliotheken "Alloys Poster NETZSCH", "Elements Poster NETZSCH" und "Metals_Alloys NETZSCH" einbezogen. Verwendet wurde hier der Standard-Algorithmustyp für $\Delta L/L_0$ -Daten – "Slope" – der nur die Steigung der Kurven zur Berechnung berücksichtigt und $[1/K]$ als Einheit für den Kurvenunterschied ergibt.

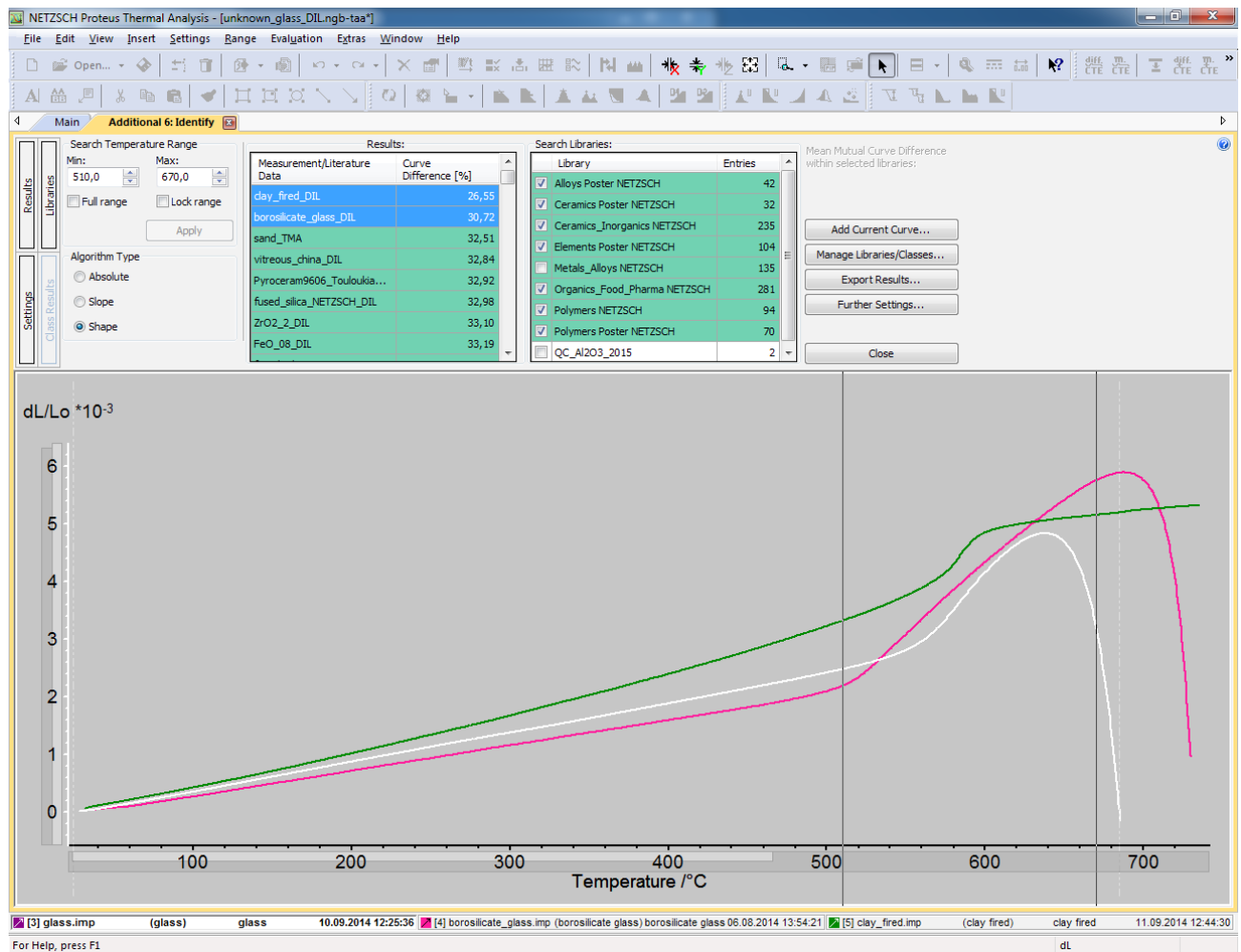


5 *Identify* angewandt auf eine unbekannte DIL-Messung (weiß). Die beste Trefferkurve ist in Pink dargestellt.

Identify für DSC-, TG-, DIL-, TMA- und c_p -Daten

Der Algorithmustyp „Shape“ erlaubt das Finden von Datenbankkurven mit ähnlicher charakteristischer Form im Vergleich zur unbekannten Kurve, wie Abbildung 6 illustriert. Die unbekannte DIL-Messung an einem Glas zeigt zwischen ca. 550 °C und 600 °C einen Glasübergang mit anschließendem Erweichen. In dem vom Anwender definierten Suchtemperaturbereich zwischen 510 °C und 670°C weisen die Datenbankeinträge „clay_fired_DIL“ und

„borosilicate_glass_DIL“ die ähnlichsten Kurvenformen auf. Die in der „clay_fired_DIL“-Kurve (grün) auftretende Stufe ist auf den $\alpha \rightarrow \beta$ -Übergang von Quarz zurückzuführen, während die „borosilicate_glass_DIL“-Kurve (pink) auch einen Glasübergang und Erweichen zeigt; jedoch treten diese Effekte bei etwas unterschiedlichen Temperaturen im Vergleich zur unbekannten Glasprobe auf.

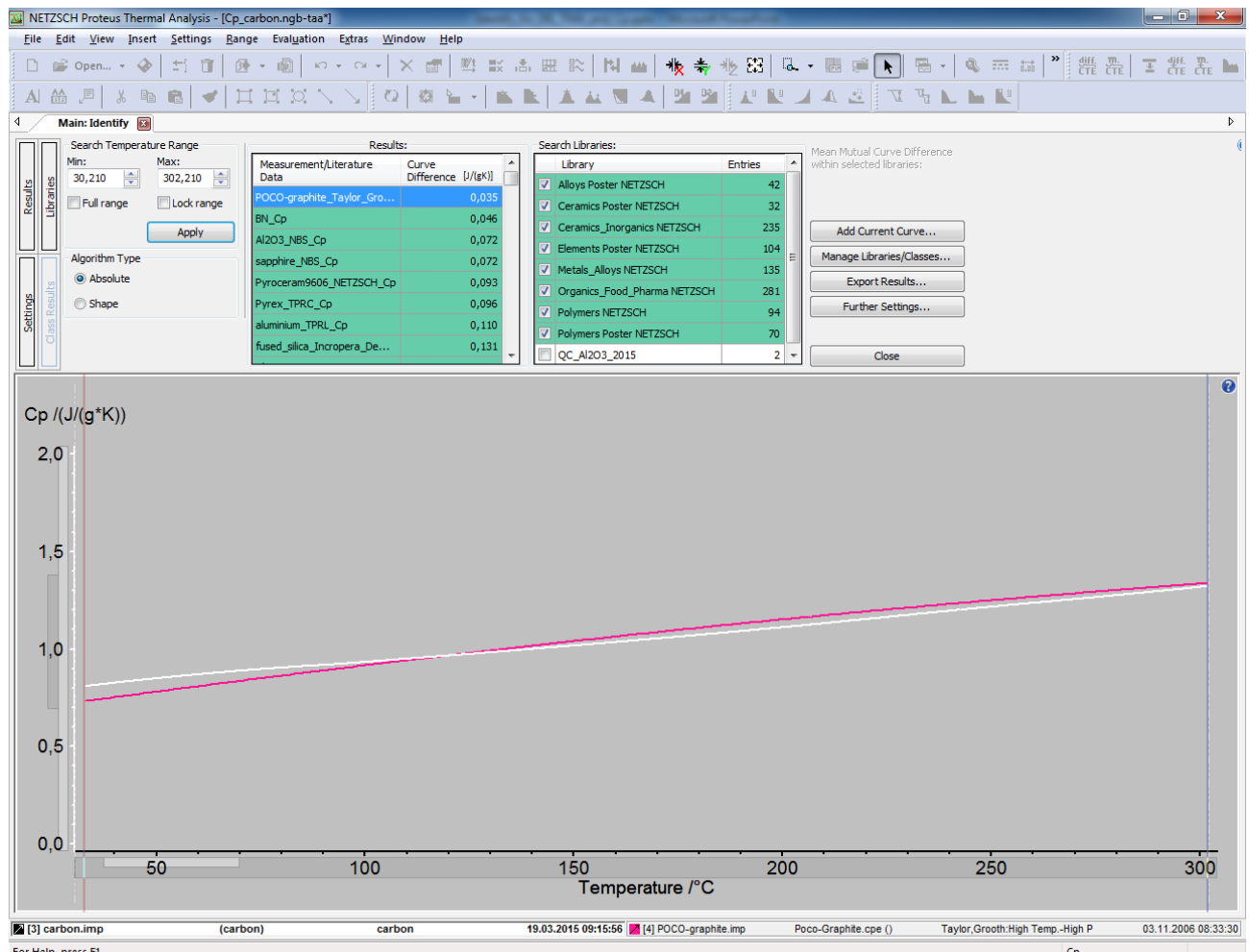


6 Identify angewandt auf eine unbekannte DIL-Messung (weiß). Treffer Nr. 1 und 2 sind in Grün und Pink dargestellt.

Identify für DSC-, TG-, DIL-, TMA- und c_p -Daten

Für c_p -Kurven wird der Algorithmustyp „Absolute“, der die absoluten Kurvenunterschiede berücksichtigt, als Voreinstellung verwendet. Das in Abbildung 7 dargestellte Beispiel zeigt eine Analyse einer c_p -Kurve einer Kohlenstoffprobe mittels *Identify*.

Die größte Ähnlichkeit weist die c_p -Kurve „POCO graphite“ auf, welche von Taylor und Grooth veröffentlicht wurde. Sie zeigt im Vergleich zur Kurve der Kohlenstoffprobe einen mittleren Kurvenunterschied von 0,035 J/(g·K).



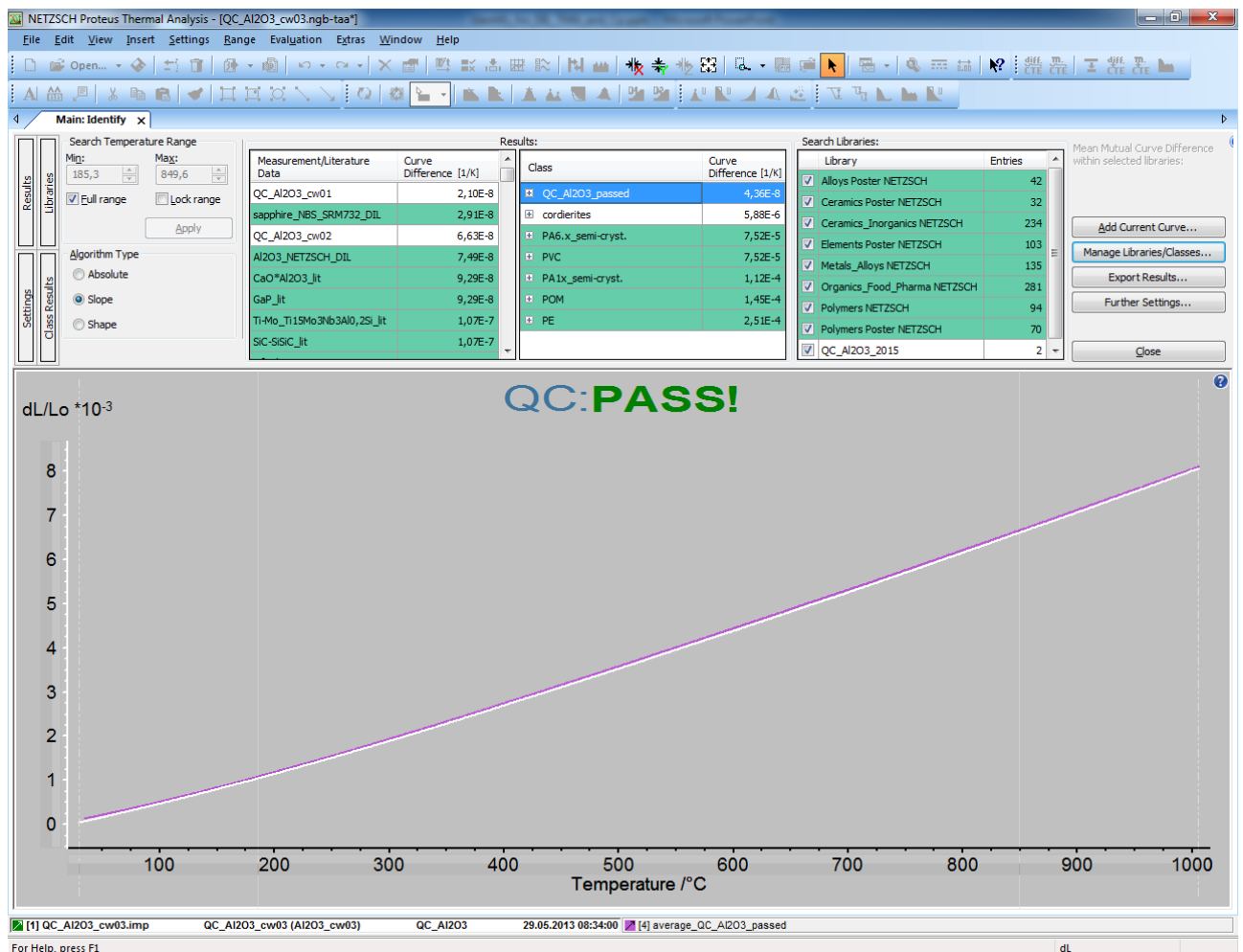
7 *Identify* angewandt auf eine c_p -Kurve einer Kohlenstoffprobe (weiß). Der beste Treffer „POCO graphite“ ist in Pink dargestellt.

Identify für DSC-, TG-, DIL-, TMA- und c_p -Daten

Qualitätskontrolle

Ein weiteres Anwendungsgebiet von *Identify* ist die Qualitätskontrolle (QK), wie die Abbildungen 8a und 8b illustrieren. In diesem Beispiel hat der Anwender eine Klasse namens „QC_Al2O3_passed“ erstellt, die DIL-Messungen an Al₂O₃ (Aluminiumoxid) von „QC_Al2O3_cw01“ und

„QC_Al2O3_cw02“ enthalten, welche die Qualitätskriterien erfüllen. Abbildung 8a zeigt eine zusätzliche Messung „QC_Al2O3_cw03“ im Vergleich zur Klasse „QC_Al2O3_passed“: Die Übereinstimmung der Messung „QC_Al2O3_cw03“ mit der Klasse „QC_Al2O3_passed“, dargestellt durch die gemittelte Kurve (lila), löst automatisch die Meldung „QC: PASS!“ aus.



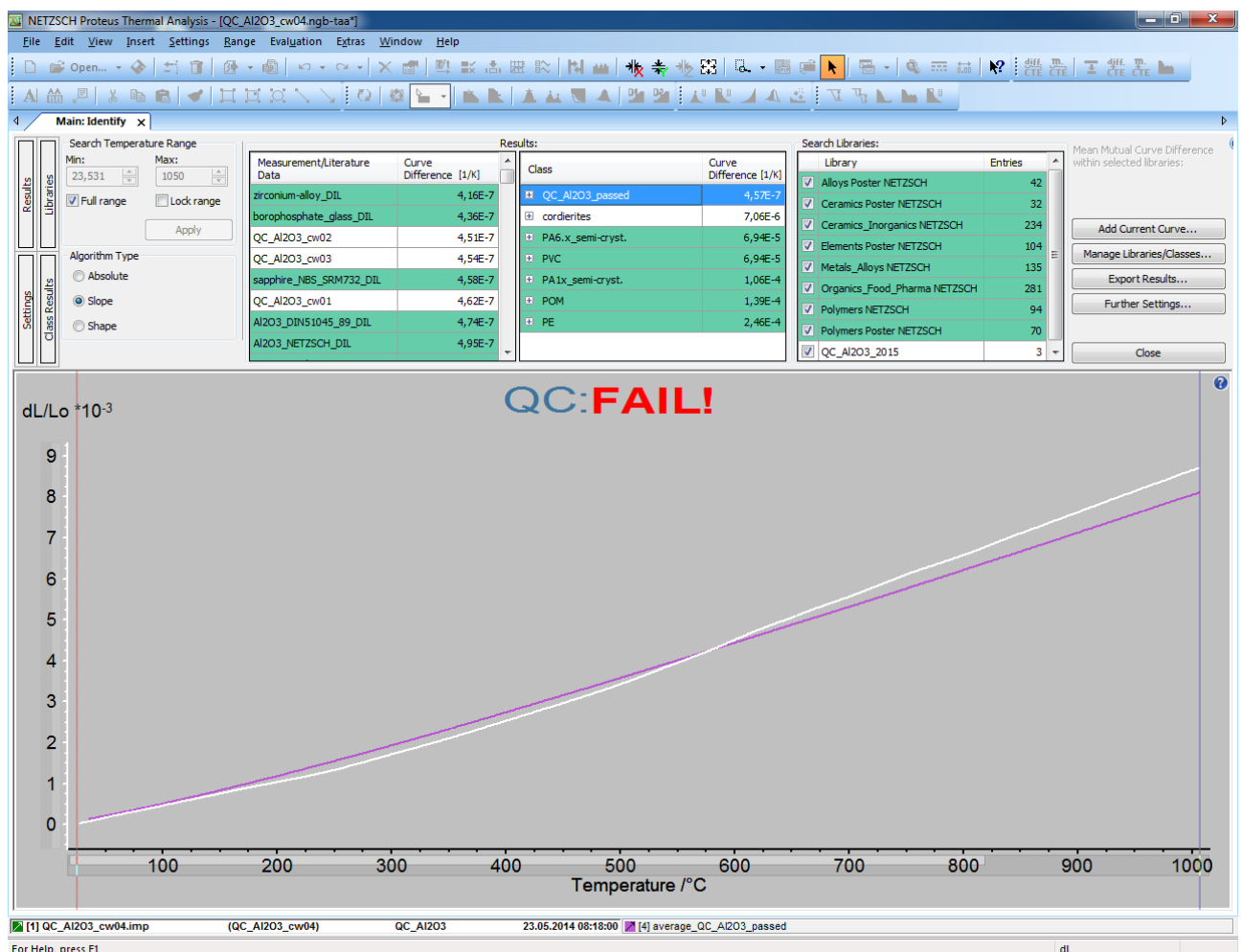
8a DIL-Messung „QC_Al2O3_cw03“ (weiß) analysiert mittels *Identify*. Die Messung „QC_Al2O3_cw03“ stimmt mit der Klasse „QC_Al2O3_passed“ überein, dargestellt durch die gemittelte Kurve (lila); dies löst automatisch die Meldung „QC: PASS!“ aus.

Identify für DSC-, TG-, DIL-, TMA- und c_p -Daten

Die akzeptierte Messung „QC_Al2O3_cw03“ wurde in die Datenbank zur Klasse „QC_Al2O3_passed“ hinzugefügt, bevor *Identify* auf die nächste Messung „QC_Al2O3_cw04“ angewandt wurde (siehe Abbildung 8b): Hier löste der deutliche Unterschied zwischen der Messung „QC_Al2O3_cw04“ und der Klasse „QC_Al2O3_passed“ automatisch die Meldung „QC: FAIL!“ aus.

Es ist wichtig zu erwähnen, dass der Anwender den Schwellwert für die Qualitätskontrolle selbst definiert. Für $\Delta L/L_0$ - und c_p -Signale ist dies ein maximal erlaubter Kurvenunterschied bezüglich der Algorithmustypen „Absolute“, „Slope“ oder „Shape“. Im Fall von DSC- und TG-Daten gibt ein vom Anwender definierter Ähnlichkeitswert den Schwellwert für die Qualitätskontrolle vor.

Durch Anwendung von „Export Results“ kann ein anpassbarer Bericht generiert werden, der alle Aspekte der aktuellen Ergebnisse von *Identify* beinhaltet.



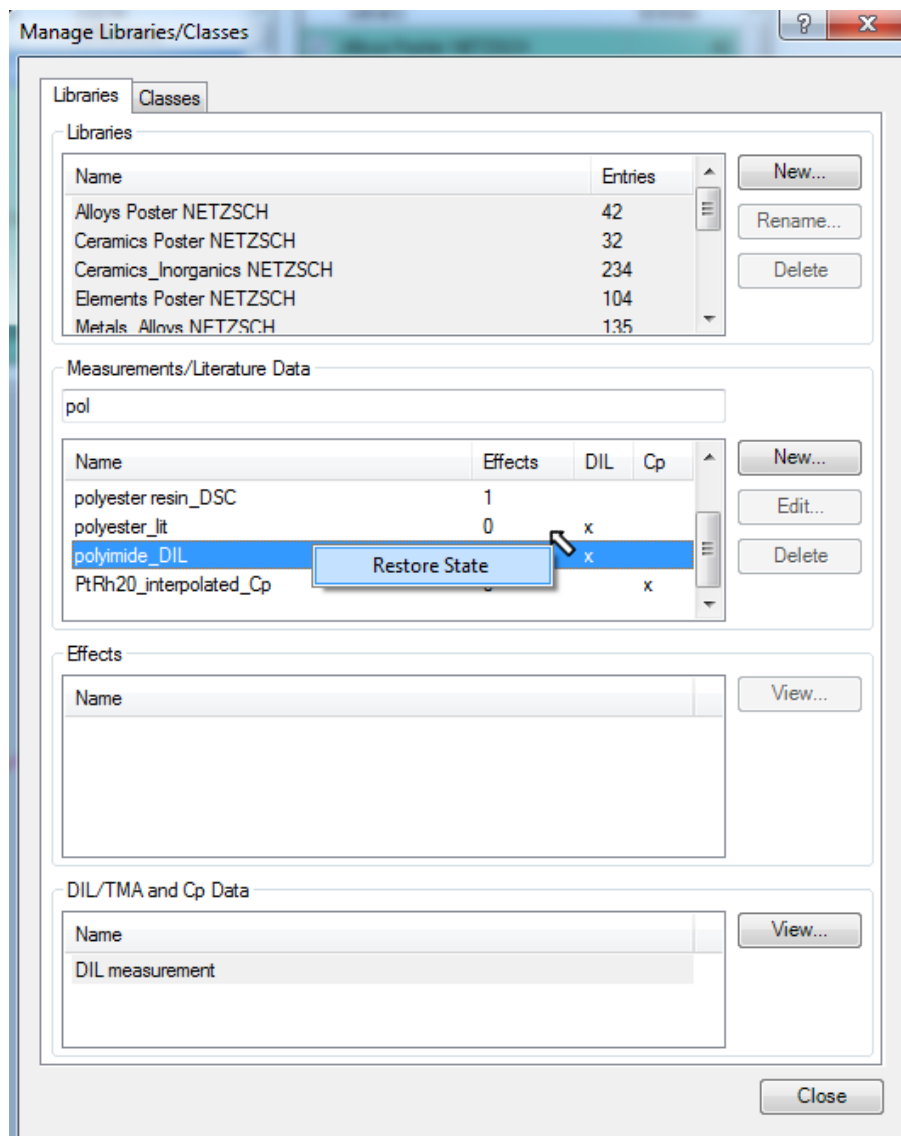
8b DIL-Messung „QC_Al2O3_cw04“ (weiß) analysiert mittels *Identify*. Der Unterschied zwischen den Kurven der Messung „QC_Al2O3_cw04“ und den Kurven der Klasse „QC_Al2O3_passed“, dargestellt durch die gemittelte Kurve (lila), löst automatisch die Meldung „QC: FAIL!“ aus.

Identify für DSC-, TG-, DIL-, TMA- und c_p -Daten

Archivierung/Suche

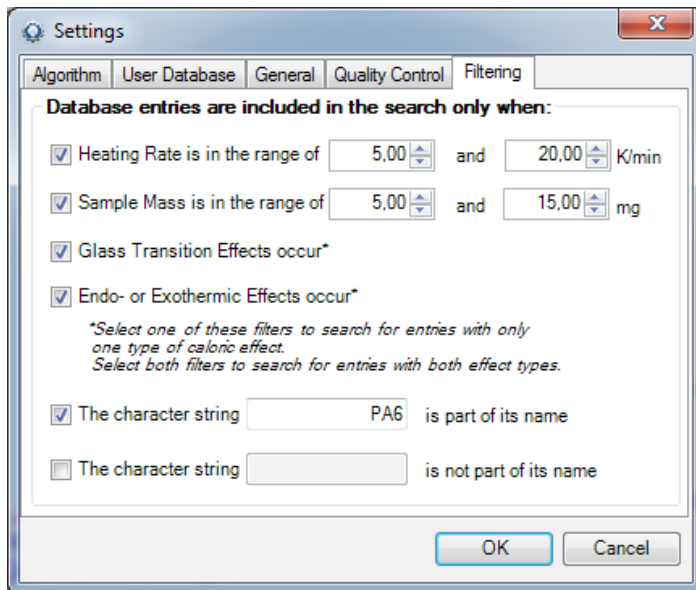
Eine weitere Stärke von *Identify* ist die Möglichkeit der Verwendung als Archivierungssystem für NETZSCH- und Anwenderdaten [3]. Einerseits lässt sich eine Messung einfach einer oder mehreren Bibliotheken hinzufügen [1], andererseits können bestimmte Messungen und Literaturdaten innerhalb der Datenbank einfach gesucht und gefunden werden. Dies ist besonders hilfreich als Vorabinformation, welche Messergebnisse von einer Probe zu erwarten sind, die vom Anwender noch nie gemessen wurde. Außerdem ist es vor einer Messung hilfreich, in der Datenbank Hinweise auf geeignete Messbedingungen zu erhalten.

Einige Möglichkeiten hinsichtlich der Suche nach einem Datenbankeintrag sind in Abbildung 2 aufgezeigt. Weitere Optionen sind in Abbildung 9 zu finden, wo bestimmte Bibliotheken ausgewählt und „pol“ für das alphabetische Filtern eingegeben wurde. So konnte zum Beispiel der Analysezustand der gefundenen „polyimide_DIL“-Messung mit einem Klick wiederhergestellt werden. Im Fall von Anwendermessungen können Auswertungen geändert und Modifikationen des Datenbankeintrags übernommen oder verworfen werden. Analysezustände lassen sich desweiteren auch direkt von der Trefferliste wieder herstellen. Weitere Filterkriterien für Datenbankeinträge sind in Abbildung 10 zu sehen.



9 Nach Datenbankeinträgen kann über die Auswahl von Bibliotheken und alphabetischem Filtern gesucht werden (hier wurde „pol“ verwendet) und deren Analysezustand einfach wiederhergestellt werden.

Identify für DSC-, TG-, DIL-, TMA- und c_p -Daten



10 Möglichkeiten zum Filtern von Datenbankeinträgen gemäß der Messbedingungen Heizrate und Probeneinwaage, nach dem Auftreten kalorischer Effekte und gemäß ihrer Bezeichnungen.

Zusammenfassung

Identify ...

- ... ist ein einzigartiges Datenbanksystem für die thermische Analyse (Stand 10/2016: für DSC-, TG-, DIL-/TMA- und c_p -Daten).
- ... enthält NETZSCH-Bibliotheken mit über 1.100 Einträgen aus den Bereichen Keramik, Anorganik, Metalle und Legierungen, Polymere, Organik, Lebensmittel und Pharmazeutika sowie chemische Elemente (Stand 10/2016).
- ... kann vom Benutzer mit eigenen Bibliotheken erweitert werden, die mit mehreren Anwendern im Rechner-Netzwerk geteilt werden können.
- ... kann mit nur einem Klick
 - Messkurven erkennen
 - mit anwenderdefinierten Schwellwerten für die Qualitätskontrolle eingesetzt werden.
- ... dient als Archivierungssystem.

Der Autor

Dr. Alexander Schindler ist seit mehr als 18 Jahren auf den Gebieten der experimentellen Physik, thermischen Analyse und thermophysikalischen Eigenschaften tätig. Er ist ein anerkannter Experte für Methoden zur thermischen Charakterisierung und deren Anwendung.

Literatur

- [1] A. Schindler, *Identify* – How this New DSC Curve Recognition System Simplifies Polymer Characterization, White Paper, www.netzsch-thermal.analysis.com/en
- [2] A. Schindler, Automatic Evaluation and Identification of DSC Curves, Plastics Engineering 2014, www.plasticsengineering.org/ProductFocus/productfocus.aspx?ItemNumber=20498
- [3] See Application Notes and Application Sheets at www.netzsch-thermal.analysis.com/en
- [4] A. Schindler, C. Strasser, S. Schmölzer, M. Bodek, R. Senuta and X. Wang, Database-supported thermal analysis involving automatic evaluation, identification and classification of measurement curves, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, DOI 10.1007/s10973-015-5026-x, <http://link.springer.com/article/10.1007/s10973-015-5026-x>
- [5] Look at the video at <https://vimeo.com/143356782>