

ONset **NETZSCH**

KUNDENMAGAZIN
Ausgabe 26 | Juli 2023



NETZSCH

Proven Excellence.

150

EST
1873

Pünktlich zum 150. NETZSCH-Jubiläum
präsentieren wir die Zukunft

Inhalt

- 4 Titel | Die neue Generation der Dynamisch-Mechanischen Analyse – DMA 303 *Eplexor*®
- 8 Lust auf Zukunft – NETZSCH feiert 150 Jahre Exzellenz
- 10 *Kunden für Kunden*: DMA an Biomaterialien: Das Unsichtbare sehen!
- 14 Safety First! – Bei Produktion, Transport und Lagerung von Chemikalien
- 16 Methoden zur Bestimmung der thermophysikalischen Eigenschaften von dünnen Filmen und Grenzflächen
- 20 Energiematerialien der nächsten Generation (Teil 3)
- 24 Leistungsstarkes Datenmanagement mit *Proteus*® Search Engine
- 27 *TIPPS & TRICKS*: Einfluss der Probenpräparation auf TG-Messungen am Beispiel von Kupfersulfat-Pentahydrat
- 30 Thermische Analyse gekoppelt an FT-IR-Spektrometrie – Eine 30-jährige Erfolgsgeschichte
- 31 By the way



14



24



16

Liebe Leserin, lieber Leser,

es ist eine große Freude, dass wir Ihnen in dieser Ausgabe unserer Kundenzeitschrift von einem ganz besonderen Ereignis berichten können: Wir feiern das 150-jährige Jubiläum unserer Firma! 150 Jahre Proven Excellence. Dies haben wir auf sechs tollen internationalen Events mit unseren Mitarbeitern auf der ganzen Welt ausgelassen gefeiert.

Seit 150 Jahren haben wir es uns zur Aufgabe gemacht, unseren Kunden Qualität, Zuverlässigkeit und innovative Lösungen zu bieten. Heute möchten wir diese wunderbare Leistung gemeinsam mit Ihnen feiern und uns bei Ihnen, unseren langjährigen Wegbegleitern, für Ihre Unterstützung und Treue bedanken. Sie haben uns dabei geholfen, das zu erreichen, was wir heute sind. Ohne Sie wären wir nicht in der Lage, unser Jubiläum zu feiern und auf eine erfolgreiche Vergangenheit zurückzublicken.

In unserer 150-jährigen Geschichte haben wir viele Höhen und Tiefen erlebt, doch eines ist konstant geblieben: Unser Einsatz für Exzellenz und die kontinuierliche Weiterentwicklung, um Ihre Anforderungen stets zu erfüllen und zu übertreffen. Es erfüllt mich mit großem Stolz zu sehen, wo wir heute stehen und wir optimistisch in die nächsten 150 Jahre blicken können.

Ein Grund für unseren anhaltenden Erfolg ist unsere Fähigkeit, neue Produkte und Technologien zu entwickeln, die den sich wandelnden Bedürfnissen unserer Kunden gerecht werden. In dieser Ausgabe möchten wir Ihnen unsere neue Generation der dynamisch-mechanischen Analyse vorstellen. Die neue innovative *Eplexor*®-Serie bietet Ihnen noch effizientere und leistungstärkere Lösungen, um auch Ihre anspruchsvollsten Aufgaben zu bewältigen.

Des Weiteren möchten wir Ihnen die Time Domain Thermoreflectance Analysegeräte *NanoTR* und *PicoTR* vorstellen. Mit dieser revolutionären Technologie bieten wir Ihnen die Möglichkeit, die Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit auf eine neue Ebene zu bringen. Damit eröffnen sich Ihnen völlig neue Möglichkeiten, um Ihre Prozesse zu optimieren und Ihren Erfolg weiter voranzutreiben.

Neben diesen aufregenden Produktneuheiten möchten wir Ihnen auch wieder interessante Beiträge aus den Bereichen Software-Innovationen und *TIPPS & TRICKS* präsentieren. Unser Ziel ist es, Ihnen nicht nur hochwertige Produkte anzubieten, sondern auch das nötige Wissen und die Werkzeuge an die Hand zu geben, um Ihre Arbeit effektiver und effizienter zu gestalten. Unsere Experten teilen gerne ihr Fachwissen und ihre Erfahrungen, um Ihnen den Arbeitsalltag zu erleichtern.

Wir freuen uns darauf, auch in den nächsten 150 Jahren an Ihrer Seite zu sein und gemeinsam mit Ihnen neue Meilensteine zu erreichen.

In diesem Sinne wünsche ich Ihnen eine spannende Lektüre.

Moritz Netzsch
Member of the Executive Board
NETZSCH Group



Die neue Generation der dynamisch-mechanischen Analyse – der DMA 303 *Eplexor*®

Dr. Wiebold Wurpts, Product Line Management für DMA, TMA und DIL

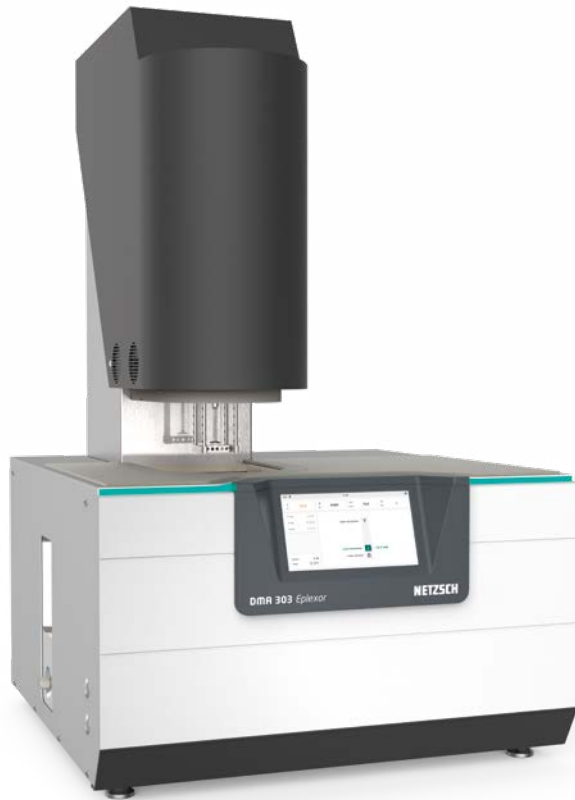


Abb. 1. Der neue DMA 303 *Eplexor*®

Mit den Aktivitäten im Polymersektor zu Beginn der 1990 Jahre wurde für eine umfassende Analyse von Polymeren neben den Methoden DSC und TG auch das erste Gerät der dynamisch-mechanischen Analyse (DMA) entwickelt.

Mit diesem DMA-Modell sollten hauptsächlich Anwendungen im niederen Kraftbereich in der Automobilindustrie mit dessen Zulieferindustrien sowie in der Elektrobranche realisiert werden.

Nach ersten wegweisenden Features, wie z.B. der Multifrequenzmessung zur Berechnung der Masterkurve, kamen immer weitere Neuerungen hinzu, bis 2015 durch die Übernahme der GABO Hochlast-DMAs der Anwendungsbereich nochmals erheblich vergrößert wurde.

Mit dem neuen DMA 303 *Eplexor*® (Abbildung 1) ist das Ziel unserer Neuentwicklung auf den Punkt gebracht: Einfache Bedienbarkeit mit einem außerordentlichen Kraft-, Weg- und Temperaturbereich in einem Desktop-DMA-Modell zu vereinen.

Höchste Kraft

Der neue DMA 303 *Eplexor*® baut auf dem Messkonzept eines elektrodynamischen Shakers (gelb in Abbildung 2) zur Schwingungsanregung und einem zusätzlichen Schrittmotor (orange) zum Anfahren der Probe auf. Dabei ermöglicht die gefaltete Anordnung der kraftführenden Teile (dunkelgrün) einen kompakten Aufbau. Dieses Konzept beinhaltet außerdem optische Wegsensoren (hellgrün) mit einer Positionsauflösung von 1 nm. Um den Aufbau möglichst kompakt zu halten, wird der Strom direkt über den Strom im Shaker gemessen. Die neue Elektronik begünstigt ein geringes Rauschniveau, so dass auch Messungen mit sehr geringen Kräften von 1 mN durchführbar sind (siehe Tabelle 1).

Tabelle. 1. Charakteristische Daten DMA 303 *Eplexor*®

Kraftbereich	0,001 N bis 50 N
Temperaturbereich	-170 °C bis 800 °C
Maximale dynamische Amplitude	± 2,5 mm
Maximale statische Verformung	30 mm
Frequenzbereich	0,001 Hz bis 150 Hz

Gleichzeitig erhöht sich die Maximalkraft ohne Umschaltung des Messbereichs auf 50 N. Bei Messungen, die keine statische Vorkraft erfordern, z.B. in Cantilever und Scherung, kann bis zu 50 N auf die Probe aufgebracht werden. Bei Messungen, die eine statische Vorkraft erfordern, z.B. in Zug, 3-Punkt-Biegung und Kompression/Penetration, kann der Kraftbereich (50 N) in eine statische und dynamische Komponente aufgeteilt werden. Durch den vergrößerten Kraftbereich können jetzt auch bei Messungen an steifen Proben größere Verformungen erzielt und so aussagekräftige Ergebnisse erhalten werden.

Weiterhin konnte die dynamische Amplitude bis auf ± 2,5 mm vergrößert werden. Der Schrittmotor erlaubt eine quasistatische Verformungen von bis zu 30 mm. Um dies nutzen zu können, wurde der Universal Test oder auch Zugversuch als neuer Messtyp hinzugefügt.

DMA 303 Eplexor®

Weiter Temperaturbereich

Der neue DMA 303 *Eplexor*® erreicht mittels Flüssigstickstoffkühlung tiefe Temperaturen bis zu -170 °C sowie -70 °C mit einem Luft-Intracooler. Um auch Metalle oder Gläser in einem hohen Temperaturbereich messen zu können, beträgt die maximale Messtemperatur jetzt 800 °C . Um jedoch den Shaker vor Überhitzung zu schützen, sorgt eine Heatpipe für eine konstante Temperatur des Shakers (blau in Abbildung 2).



Abb. 2. Viertelschnitt der Messzeile des neuen DMA 303 *Eplexor*®

Homogene Temperaturverteilung

Finden verschiedene Materialeffekte im gleichen Temperaturbereich statt, ist eine scharfe Auflösung häufig schwierig. Daher befindet sich die Probe in einem geschlossenen, von allen Seiten beheizten (und kühlbaren) Topf. Um verbleibende Temperaturunterschiede weitestgehend zu minimieren, wird die Luft im Ofen durch ein Lüfterrad umgewälzt. Der Probenhalter besteht dabei idealerweise aus einer Titanlegierung (Option) mit niedriger Wärmeleitfähigkeit.

Einfach höhenverstellbarer Ofen

Bei der Entwicklung wurde besonderes Augenmerk auf eine benutzerfreundliche und ergonomische Bedienung gelegt. Dabei sticht der verfahrbare Ofen ins Auge: Die Arbeitshöhe kann stets individuell eingestellt werden (siehe Abbildung 3); selbst filigrane Proben sind so vom Bediener stehend oder sitzend deutlich einfacher einlegbar. Dabei ist die standardmäßig enthaltene Probenbeleuchtung (siehe Abbildung 4) von großem Nutzen, um eine korrekte Probenpositionierung (die einen Einfluss auf die Messergebnisse haben kann) zu überprüfen.



Abb. 3. Der verfahrbare Ofen erlaubt ergonomisches Arbeiten in jeder Position



Abb. 4. Optimale Ausleuchtung der Probe

Display: Alle wichtigen Informationen auf einen Blick

Auf dem neuen Display wird stets die aktuelle Kraft und Verformung angezeigt. So hat der Bediener auch beim manuellen Verfahren und Einlegen der Probe die aufgebrachte Kraft immer im Blick. Falls die Probe vor der Messung zusätzlich thermisch oder mechanisch vorkonditioniert werden soll, erfolgt dies im manuellen Modus über die neue DMA *Proteus*®-Software, währenddessen der Anwender noch notwendige Einstellungen für die Messung vornehmen kann. Sobald die Messung läuft, wird der aktuelle Status der Messung auch von Weitem sichtbar über den LED-Streifen am Gehäuse angezeigt. Damit ist das Ende der Messung gut erkennbar, auch wenn man nicht direkt vor dem Gerät steht.

sind dabei mit beliebigen Signalen auf der X-Achse darstellbar – das ist beispielsweise bei einem Zugversuch oder auch Lastsweep erforderlich, bei dem typischerweise die Dehnung auf der x-Achse dargestellt wird. Zusätzlich können die Messungen auch mit der optionalen *AutoEvaluation* automatisch ausgewertet oder mit dem *Proteus*® *Search Engine* (siehe Beitrag auf Seite 24 bis 26) anhand von Schlagwörtern verwaltet werden.

Automatische Probenhaltererkennung

Die Probenhalter bilden das Herzstück der DMA. Bei der in Abbildung 5 gezeigten Biegehalterung wird durch die besondere flexible Lagerung eine höchstmögliche Reproduzierbarkeit der Ergebnisse erreicht. Neben der Funktion wird aber auch hier eine konsequent vereinfachte Bedienung umgesetzt. So erfolgt der Wechsel der Probenhalter komplett werkzeuglos: Der untere Halter wird durch einen Hebel gespannt, während der Fühlstempel bequem per Hand mit einer gerändelten Mutter befestigt wird. Der RFID-Chip erkennt die Probenhalterung automatisch, so dass eine Verwechslung ausgeschlossen ist und sich der Anwender vollständig auf seine Messaufgabe konzentrieren kann.

Nachdem eine neue Probenhalterung eingebaut wurde, erfolgt zunächst eine Referenzfahrt auf ein Endmaß, um den Probenhalterabstand einzumessen und weitere Gerätefunktionen routinemäßig zu überprüfen. Danach ist das Gerät messbereit: Der Nutzer kann nun eine vordefinierte Messung oder einen selbst erstellten Favoriten laden bzw. alternativ auch komplett neue Messungen definieren. Dafür stehen verschiedene Messtypen zur Verfügung, die beliebig zu einer Messliste (analog zu den bekannten Segmentprogrammen) verkettbar sind. Wie von anderen NETZSCH Messgeräten gewohnt, lassen sich die Ergebnisse während der Messung überwachen und danach in der *Proteus*®-Analysesoftware mit anderen Messungen und Methoden vergleichen. Die Messungen



Abb. 5. Biegeprobenhalter mit RFID-Erkennung

DMA 303 Eplexor®

Anwendungsbeispiel Silikon

Abbildung 6 zeigt die DMA-Messung an einem Silikonstreifen im Temperaturbereich von -180 °C bis -20 °C. Die Probe mit einem Querschnitt von 6,4 mm x 0,96 mm wurde in Zugrichtung gemessen. Dargestellt ist der Verlauf des elastischen Speichermoduls E' , des dämpfenden Verlustmoduls E'' sowie des Verlustfaktors $\tan \delta$. In dieser Messung konnte der Ofen unter die spezifizierte Minimaltemperatur von -170 °C heruntergekühlt werden.

Wie bei Polymeren üblich, liegt der Speichermodul (und damit die Steifigkeit) im Kaltbereich um ein Vielfaches höher als im Warmbereich. Während der Speichermodul bei -140 °C noch bei ca. 3000 MPa liegt, fällt der Modul bis -110 °C auf ca. 300 MPa. In diesem Übergang nimmt die Materialdämpfung dabei typischerweise ein Maximum an. Oberhalb von -100 °C kristallisiert das Material und die Steifigkeit steigt vorübergehend an. Ab einer Onsettemperatur von -62 °C schmelzen diese Kristalle dann und das Silikon zeigt sein bekanntes pastöses Verhalten, das es zu einem vielseitig einsetzbaren Werkstoff macht.

Mit der DMA können dabei die Einsatzgrenzen des Materials detektiert werden. Darüber hinaus kann der Werkstoff im Kaltbereich noch näher untersucht werden, um so ein detailliertes Materialverständnis zu entwickeln.

Zusammenfassung

Mit dem DMA 303 *Eplexor*® erfüllt NETZSCH alle Erwartungen an eine DMA im praktischen Desktop-Format: Der einzigartige Temperatur- und Kraftbereich ermöglicht neue Anwendungen; eine verbesserte Auflösung erlaubt Messungen selbst dünnster Folien im Erweichungsbereich. Nicht zu vergessen: die Benutzerfreundlichkeit, u.a. durch die Probenbeleuchtung sowie der verfahrbaren Ofen. Weitere Informationen erhalten Sie hier:

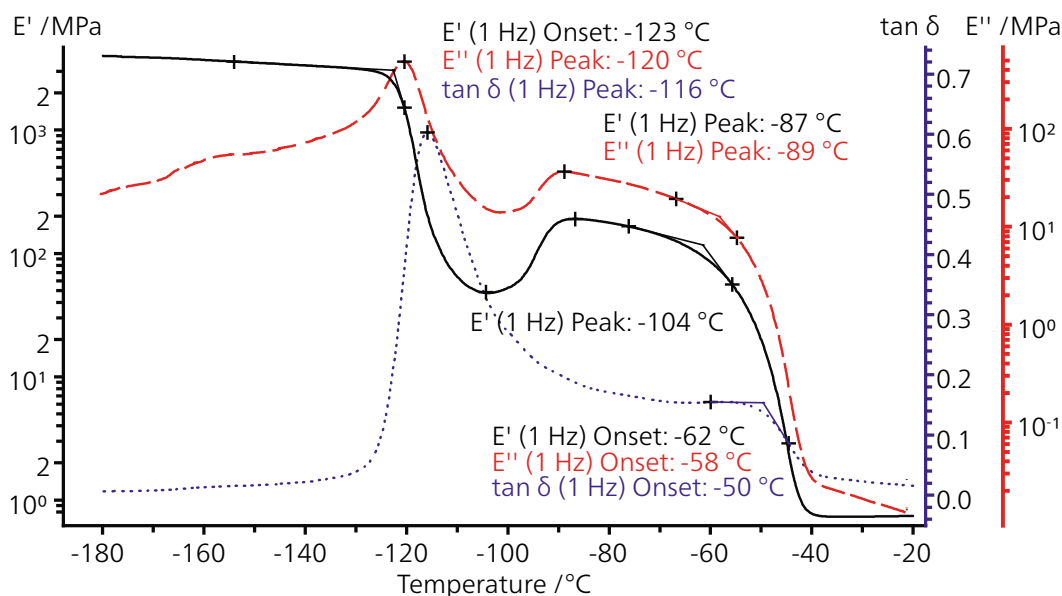


Abb. 6. DMA-Messung an einer Silikonprobe

Lust auf Zukunft – NETZSCH feiert 150 Jahre Exzellenz

Svenja Fröhlich, Unternehmenskommunikation Erich NETZSCH GmbH und Co. Holding KG



Abb. 1. Die Geschäftsführer der NETZSCH Gruppe: Paul Netzsch, Jens Niessner und Moritz Netzsch (von links)

Von einer kleinen Werkstatt in Selb zu einer international erfolgreichen Maschinenbau-Gruppe: Über 4.000 Mitarbeiter/innen weltweit feiern das 150. Jubiläumsjahr.

Der Anfang hatte Start-up-Flair: Zwei Brüder machen sich 1873 selbständig und entwickeln in einer kleinen Werkstatt in Selb ein Qualitätsprodukt, das die Feuerwehren der Region überzeugt. Die Feuerwehrspritzen der „Gebrüder NETZSCH Maschinenfabrik“ sind ein Verkaufsschlager. Thomas Netzsch ist Schlosser, sein jüngerer Bruder Christian Netzsch Ingenieur – auch die später von ihnen entwickelten Maschinen für die Keramikproduktion sind bekannt für ihre Qualität. Mit der Konjunktur der Porzellanindustrie im Fichtelgebirge im Nordosten von Bayern konzentriert sich das Unternehmen schließlich ganz auf die Herstellung dieser Anlagen.

So beginnt vor 150 Jahren die Erfolgsgeschichte eines Familienunternehmens, das sich heute mit den drei Geschäftsbereichen „Pumpen & Systeme“, „Mahlen & Dispergieren“ und „Analysieren & Prüfen“ einmal um den Globus spannt – mit Produkten wie die Exzenter-schneckenpumpe, Mühlen zur Nass- und Trockenvermahlung, thermische Analyse, Rheometer sowie Brandschutzprüfgeräte mit rund 210 Produktions-

und Vertriebsstandorten und mehr als 4.100 Beschäftigten. An der Spitze der Unternehmensgruppe stehen auch heute wieder zwei Brüder aus Selb: Moritz und Paul Netzsch. Als fünfte Generation der Inhaber-Familie Netzsch führen sie das Unternehmen gemeinsam mit CFO Jens Niessner.

„Unsere Geschichte liefert Antworten“

Was 1873 in einer Selber Werkstatt begann, ist seinen Kinderschuhen längst entwachsen. Den familiären Werten und Wurzeln will NETZSCH aber weiterhin treu bleiben. Im Jubiläumsjahr unterstreicht Moritz Netzsch: „Mir ist wichtig, dass wir eine stabile Weiterentwicklung dessen haben, was wir heute machen. Ich wünsche mir, dass wir bei aller Reflektion, bei allem notwendigen Um- und Neudenken organisch wachsen und das Unternehmen stärker denn je in die nächste Generation bringen.“

Der Blick in die Vergangenheit basiert nicht auf Werten und Erfolgen, er legt auch die Passgenauigkeit eines Leistungsversprechens offen. „Unsere Geschichte liefert Antworten, warum wir so lange existieren. Unser Slogan „Proven Excellence“ ist keine Worthülse. Wir können unsere Exzellenz aus unserer Historie belegen.

150 Jahre NETZSCH

Man kann beobachten, wie wir über viele Jahre ganze Branchen aktiv prägten. Aber auch, dass NETZSCH sich immer wieder an radikale Veränderungen in der Unternehmenswelt oder in den Märkten anpassen konnte. Das erforderte manchmal auch, dass man sich drastisch neu aufstellen musste“, sagt Paul Netzsch. So wurden nach dem zweiten Weltkrieg etwa Kartoffelwaschmaschinen konstruiert, in der Hochzeit der Porzellanindustrie wurden von NETZSCH Komplettfabriken für die keramische Industrie gebaut. All diese Entwicklungen haben letztlich dazu geführt, dass sich NETZSCH mit den Geschäftsbereichen „Analysieren & Prüfen“, „Mahlen & Dispergieren“ und „Pumpen & Systeme“ sehr erfolgreich am Markt positionierte. „Diese historisch gewachsene Anpassungsfähigkeit wollen wir auch in die Zukunft übertragen“, erklärt Moritz Netzsch.

Erfolg über Generationen

Der Blick zurück hat außerdem eine persönliche Komponente. Vor allem dann, wenn sich wichtige Meilensteine der Firmengeschichte Erich Netzsch (1903-1990) und Thomas Netzsch (1946-2010) zuschreiben lassen. Beide Geschäftsführer haben das Unternehmen auf ihre eigene unverkennbare Art geprägt und mit wegweisenden Entscheidungen nach vorne gebracht. Die Entdeckung und Weiterentwicklung der Mohno-Pumpe unter Erich Netzsch oder die intensive Internationalisierung unter Thomas Netzsch sind nur einige Beispiele hierfür. Von diesen prägenden Weichenstellungen profitiert das Unternehmen noch heute. Gleiches gilt für ein Werte- und Qualitätsverständnis, das seit Generationen nicht nur die eigenen Produkte und den Kunden in den Fokus rückt, sondern auch die Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter. So sind 25- und sogar 40-jährige Betriebszugehörigkeiten bei NETZSCH – auch international – nichts Ungewöhnliches. Die durchschnittliche Unternehmenszugehörigkeit der internationalen Belegschaft ist mit 10,6 Jahren bei NETZSCH hoch.

CFO Jens Niessner ist überzeugt: „Unseren NETZSCH-Spirit spürt man an jedem Standort. Unsere Werte, der wirtschaftliche Erfolg, die Perspektive für die Mitarbeiter – diese Paarung entfacht eine Strahlkraft, die uns auch dort wettbewerbsfähig macht, wo andere Firmen mit hohem internationalem Bekanntheitsgrad ansässig sind.“

„Unsere Mission“

Die Vision für die Zukunft steht indes: 2022 hat das Unternehmen eine neue Strategie für die drei Geschäftsbereiche auf den Weg gebracht. „We drive industrial progress to sustain a successful eco-system through generations“ – die neue Mission für die Zukunft offenbart bei NETZSCH einen gestärkten Gestaltungswillen. Seit 2019 beteiligen sich Mitarbeiter/innen zum Beispiel im NETZSCH-eigenen Innovationsinkubator NEDGEX an der Entwicklung futuristisch anmutender Ideen – natürlich immer auf der Suche nach potenziellen neuen Geschäftsfeldern. 2021 wurde NEDGEX von Infront Consulting und dem Wirtschaftsmagazin Capital als eines der besten Digital Innovation Labs in Deutschland mit dem Digital Lab Award ausgezeichnet.

Im Jubiläumsjahr 2023 plant NETZSCH umfassende Feierlichkeiten – auch an allen großen internationalen Standorten. An den unterschiedlichen Facetten seiner Geschichte lässt das Unternehmen Belegschaft, Kunden und Partner sowie die interessierte Öffentlichkeit in einem Magazin und einem Jubiläumsblog teilhaben.



DMA an Biomaterialien: Das Unsichtbare sehen!

Prof. Dr. Michael Gasik, Aalto University Helsinki, Finland



Einleitung

Gegenwärtig stehen zahlreiche Biomaterialien für die Anwendung in verschiedenen Implantaten, insbesondere in der Orthopädie und der Zahnmedizin, zur Verfügung, darunter Metalllegierungen, Keramiken und Verbundwerkstoffe, mit oder ohne lebende Zellen. Ein wachsendes Anwendungsfeld sind Gerüste, die im Tissue Engineering (Gewebe konstruktion bzw. Gewebezüchtung) dazu dienen, die Bildung neuen Gewebes zu unterstützen und zu fördern; viele davon werden durch 3D-(Bio) Druck hergestellt.

Die biologische Geweberegeneration ist bekanntermaßen eine der anspruchsvollsten Herausforderungen und erfordert Biomaterialstrukturen mit maßgeschneiderten biomechanischen Eigenschaften [1], die das Verhalten im lebenden Organismus (in-vivo) simulieren [2]. Geeignete Biomaterialien unterstützen den Körper beim Wiederaufbau des geschädigten Gewebes und minimieren die damit verbundenen Schmerzen sowie die Heilungszeit [3].

Dieser Beitrag stellt eine neue Anwendung der dynamisch-mechanischen Analyse methode (DMA),

genannt BEST (Biomaterials Enhanced Simulation Testing), zur Charakterisierung und Verbesserung von Biomaterialien und Medizinprodukten vor, die über die bekannten klassischen viskoelastischen Analysen hinausgeht.

Herausforderungen

Zahlreiche Studien wurden bereits durchgeführt und klinische Daten über die Form, das Design, die Oberflächenbeschaffenheit von Biomaterialien und die Geometrie von Implantaten sowie deren Eignung für verschiedene Gewebequalitäten und Orte erhoben. Auch bei scheinbar identischen, aber aus unterschiedlichen Quellen stammenden implantierten Materialien wurden dabei signifikante Unterschiede festgestellt [4].

Die biomechanische Charakterisierung von Knochen- und Weichgeweben ist problematischer als die von metallischen, keramischen und polymeren Materialien. Veröffentlichte Datensätze beruhen oft nicht auf vergleichbaren Messprotokollen und -bedingungen. Eine Verallgemeinerung dieser Daten ist daher sehr

KUNDEN FÜR KUNDEN

schwierig oder nahezu unmöglich, wenn es darum geht, einfache, verlässliche und relevante Informationen zu liefern.

Bei der biomechanischen Charakterisierung geht man von elastischer oder viskoelastischer Materie aus. Auf dieser Basis lassen sich die Eigenschaften in einzelnen Zahlen approximieren, die üblicherweise als „Elastizitätsmodul“ bezeichnet werden. Allerdings gilt dies nur für linear elastische Materialien für sehr kleine Verformungen. Außerdem listen die NPL-Richtlinien [5] neun Methoden zur Berechnung des Elastizitätsmoduls auf, die zu unterschiedlichen Ergebnissen führen können.

Leider sind Probleme in Zusammenhang mit Trägheitseffekten (hohe Frequenzen) oder Einschränkungen bei den Geräten (niedrige Frequenzen) in den veröffentlichten Prüfprotokollen nicht immer ausreichend dokumentiert. Selbst wenn die Trägheit eines Geräts eliminiert wird, so weist die Probe selbst doch immer eine endliche Trägheit auf, die aufgrund von Impulsdiffusion, viskoelastischen Wellen und sekundären Strömungen zu Artefakten führen kann. Dies alles kann die Annahme einer homogenen und linearen Verformung verletzen [6]. Anspruchsvollere Modelle weisen eine beträchtliche Anzahl von künstlichen Anpassungsparametern auf und es bestehen mitunter große experimentelle Schwierigkeiten, solche Tests im Rahmen bestehender Normen, Protokolle und ad hoc-Testmethoden durchzuführen [7].

Bei Verfahren wie dem 3D-Biodruck müssen mehrere Herausforderungen bewältigt werden. Dazu gehören die Kontrolle über die Eigenschaften der zum 3D-Biodruck verwendeten Biotinten, des Fließens und dessen Auswirkungen auf die Lebensfähigkeit der Zellen sowie die optimalen biophysikalischen Eigenschaften der Konstrukte nach dem Druck und nach der Implantation [8]. Höhere Auflösung und Geschwindigkeit mit Kontrolle der 3D-Mikroumgebung sind erforderlich. Daneben muss in räumlicher und zeitlicher Hinsicht eine optimale Kombination der mechanischen Eigenschaften und Transporteigenschaften erreicht werden; dies ist insbesondere notwendig für die diffusionslimitierte Vaskularisation (Gefäßversorgung).

Die neue Medizinproduktverordnung (2017/745) verlangt, dass eine ordnungsgemäße mechanische Bewertung durchgeführt wird, was in einer Zulassung nach der Verordnungen zur Gesundheitstechnologiebewertung (Health Technology Assessment, HTA, 2021/2282) resultiert.

Bedauerlicherweise führen viele verschiedene Methoden der biophysikalischen Prüfung zu recht unterschiedlichen Ergebnissen, und es ist nicht einfach, realistische, echte Eigenschaften zu erhalten. Es gibt viele Gründe für diese Unterschiede – ungleichmäßiger Kontakt, Phasenzustand, Trägheits- und elastische Instabilitätseffekte, Anpassung mit falsch angenommenen Modellen, Beschränkungen in der Dehnungsdefinition, Fehlen einer angemessenen Bewertung der Belastungsgeschichte usw. Daher ist es wichtig, ein solides Konzept zu haben, das sowohl das Verhalten als auch die Leistungsfähigkeit von Biomaterialien im Prozess quantifizieren kann, anstatt nur einige spezifische Zahlen zu generieren.

Das BEST-Konzept

Um sich diesen Herausforderungen zu stellen, wurde die patentierte BEST-Methode (Biomaterials Enhanced Simulation Testing) entwickelt [9, 10]. Sie kann für viele harte und weiche Biomaterialien eingesetzt werden, einschließlich Hydrogelen, 3D-gedruckten Konstrukten und der kontrollierten Arzneimittelabgabe. Die BEST-Methode stellt Lösungen für Probleme bereit, die vor allem durch unsachgemäße und fragmentierte Tests verursacht werden und gründet auf einem integrierten Ansatz, der auf einem grundlegenden Kausalitätsprinzip beruht: „Es gibt keine Reaktion der Probe vor der Anregung“.

Das Schlüsselmerkmal von BEST ist die invariante Verarbeitung von DMA-Daten, die üblicherweise vom Benutzer nicht erforscht werden. Diese neue Methode überwindet die in vielen Modellen üblichen Beschränkungen für die Linearität der Gewebeeigenschaften, namentlich die Skalierungseigenschaft (Homogenität) und die Überlagerungseigenschaft (Additivität), die für die in der linearen Viskoelastizität angewandten Fourier-Transformation im Allgemeinen nicht gelten. BEST wendet vielmehr ein zutreffendes Prüfmodell an und nutzt idempotente Methoden zur Extraktion von Parametern aus einer einzigen Probe/aus einem einzigen Test, was zu qualitativ hochwertigen Daten führt, ohne dass eine komplexe Mathematik (keine Notwendigkeit für einen komplexen Modul) oder die Annahme von Linearität erforderlich ist. Damit ist BEST in der Lage, beispielsweise auch rheologische Daten aufzubereiten.

NETZSCH-DMA-Applikationsbeispiel

In dem hier gezeigten Beispiel (siehe auch Patent [10]) wurde die oben beschriebene Methode auf Messungen mit einer NETZSCH-DMA mit dem Ziel angewandt, die Eigenschaften von Acrylhydrogel für den 3D-Biodruck ohne Annahme eines Modells zu charakterisieren. Das Gel wurde in eine 1-ml-Spritze mit einer 29G-Nadel gefüllt und in den spezifisch angepassten DMA-Probenhalter, der üblicherweise für Biegeversuche verwendet wird, eingesetzt. Die Untersuchung selbst fand im Kriechmodus mit schrittweiser Erhöhung der Kraft bei 25 °C statt. Abbildung 1 gibt die experimentellen Daten wieder. Aufgetragen ist die durch die definierte Nadeldüse gepresste Gelmenge (in μL), normiert auf den angewandten lokalen Druck (kPa), gegen die Zeit. Die Daten zeigen deutlich die Nichtlinearität der Fließeigenschaften in Abhängigkeit von der Zeit und dem ausgeübten Druck.

Aus diesen Daten extrahierte die BEST-Methode zeit-invariante Werte der viskosen Steifigkeit des Gels unter den Injektionsbedingungen sowie die Memory-Werte [9,10] (die die Neigung zu viskosem Verhalten beschreiben) (siehe Abbildung 2). Hier ist der Verlauf der Messdaten nahezu linear, und die Steigungen der Linien für alle angewandten Drücke nahezu konstant (Einheiten der Zahlen in der Legende: kPa).

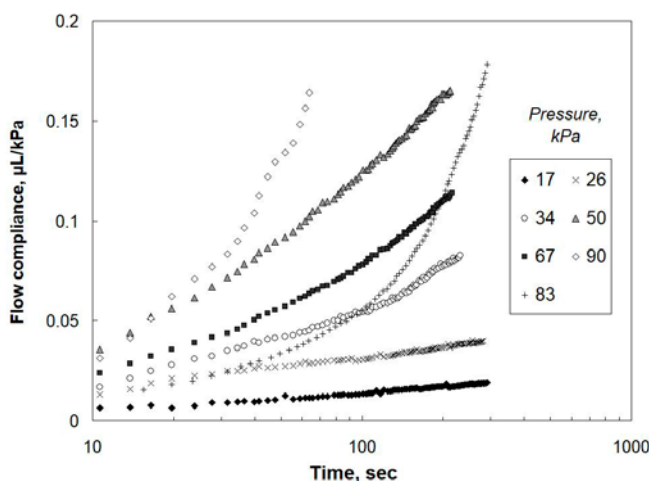


Abb. 1. Normalisiertes extrudiertes Gelvolumen (μL) pro angewandtem Druck (kPa) für Acrylgel [10]

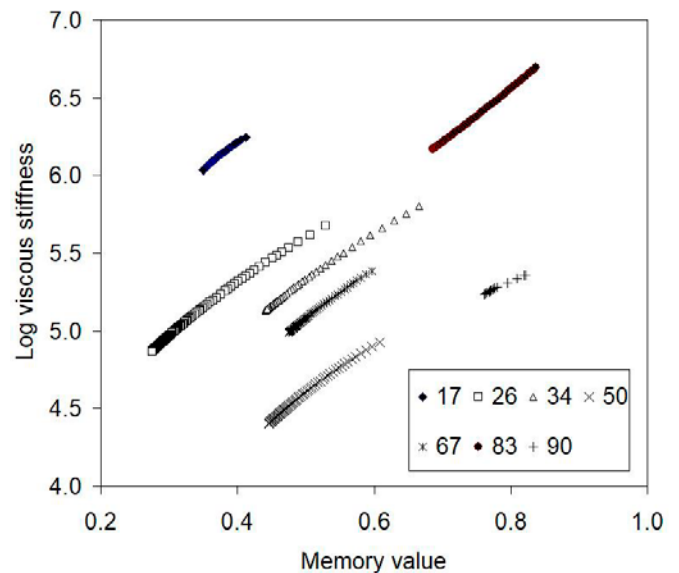


Abb. 2. Logarithmus der viskosen Steifigkeit des Gels in der Spritze aufgetragen gegen die invarianten Memory-Werte des Materials [10]

Dies bedeutet, dass das Gel, obwohl es ein nicht-Newtonsches Verhalten zeigt, sich hinsichtlich der modellfreien invarianten Werte linear verhält. Es zeigt weiterhin, dass sich die numerischen Werte nicht monoton mit dem angewandten Druck ändern; ein Anzeichen, dass es verschiedene limitierende Phänomene geben kann, die das Fließen beeinflussen. Um einen Eindruck zu gewinnen, wie sich die Fließentwicklung auswirkt, ist in Abbildung 3 der Verlauf der Memory-Werte gegen den ausgeübten Druck dargestellt. Dieses Diagramm zeigt, dass das Gel in der Spritze bei niedrigen Drücken, wenn die Memory-Werte viel niedriger als 1 sind, mit Reibung, Fließwiderstand und möglicherweise mit rutschhemmenden Effekten konfrontiert sind. Nach ca. 65 kPa – dem Onset – steigen diese Werte sprunghaft an, was darauf hindeutet, dass das Gel stärker fließfähig wird.

KUNDEN FÜR KUNDEN

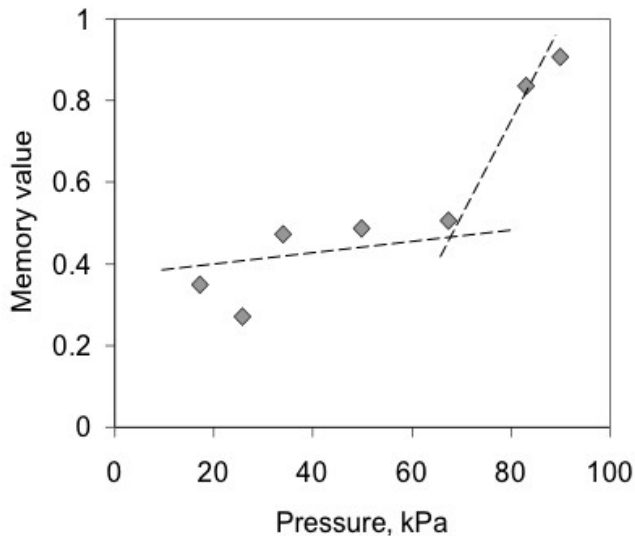


Abb. 3. Memory-Werte des Gels in Abhängigkeit des angewandten Injektionsdrucks [10]

Fazit

Mit der vorgestellten Methode können invariante Werte ermittelt und für die modellfreie Vorhersage von 3D-Biodruckprozessen in Abhängigkeit von Düse, Geometrie, Druck, Zeit und anderen Prozessbedingungen verwendet werden, ohne dass die rheologischen Parameter der Tinte separat bestimmt werden müssen. Die BEST-Methode generiert "Daten aus erster Hand" für die weitere Entwicklung von Vorhersagemodellen für den 3D-Druckprozess und wendet die gleiche Philosophie für die Charakterisierung der 3D-gedruckten Gewebe und Konstrukte an.

Literaturverzeichnis

- [1] Hubbell J.A. Nature Biotechnol. 13 (1995) 565–576.
- [2] Gasik M. Sci. Techn. Adv. Mater. 18 (2017) 550-562.
- [3] Chung C., Burdick J.A. Adv. Drug Delivery Rev. 60 (2008) 243–262.
- [4] Gasik M., Lambert F., Bacevic M., Materials 14 (2021) 2845.
- [5] Lord J.D., Morrell R. Measurement Good Practice Guide No. 98; NPL Teddington, UK (2006)
- [6] Ewoldt R.H., Johnston M.T., Caretta L.M. In: Complex Fluids in Biological Systems; Springer, Germany (2015).
- [7] Vrana N.E., Knopf-Marques H., Barthes J. (Eds.) Biomaterials for Organ and Tissue Regeneration; Woodhead Publ. UK (2020).
- [8] Jammalamadaka U., Tappa K. J. Funct. Biomater. 9 (2018) 22
- [9] Gasik M., Bilotsky Y. Patent US 10379106 B2 (2019).
- [10] Gasik M. Patent US 10809171 B2 (2020).

Der Autor



Prof. Dr. Michael Gasik von der Aalto Universität, Finnland (Abteilung für chemische Verfahrenstechnik und Metallurgie) arbeitet seit 1985 auf dem Gebiet der Thermischen Analyse und fast genauso lang besteht die Zusammenarbeit mit der NETZSCH-Gerätebau GmbH. Unter anderem arbeitet er mit Werkstoffen für Hochtemperatur-Anwendungen für die Wasserstofftechnologie.

Seit 2000 beschäftigt er sich aktiv mit Biomaterialien, Medizinprodukten und Anwendungen der regenerativen Medizin. Im Jahr 2019 wurde er zum Botschafter der European Orthopedic Research Society ernannt. Prof. Michael Gasik ist Mitbegründer der Seqvera Ltd. und Erfinder der BEST-Methode – Biomaterials Enhanced Simulation Testing – die erstmals in DMA-Geräten von NETZSCH implementiert wurde.

Ein Schwerpunkt der Forschungsaktivitäten von Prof. Michael Gasik ist die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften von Biomaterialien. Zur Charakterisierung dieser Materialien verwendet er die mit einer NETZSCH-DMA erhaltenen Daten als Grundlage für weitere Berechnungen.

Safety First! – Bei Produktion, Transport und Lagerung von Chemikalien

Dr. Gabriele Kaiser, Geschäftsfeldmanagement Pharmazie, Kosmetik & Lebensmittel



Abb. 1. ARC® 305

Überall dort, wo größere Mengen an Chemikalien gehandhabt werden, kann es unter ungünstigen Umständen zu thermischen Ereignissen kommen, die Brände, Verpuffungen oder sogar Explosionen nach sich ziehen können. Eine detaillierte Risikoanalyse von Verfahren und Anlagen ist daher sehr wichtig, um derartige Risiken zu ermitteln, zu beurteilen und daraus geeignete Maßnahmen zu deren Minimierung abzuleiten.

In der chemischen Prozesssicherheit werden zur Messung von unerwünschten Reaktionen, wie z.B. dem Abbau eines Reaktionspartners oder von Reaktionen mit unbeabsichtigt hoher Geschwindigkeit, vorrangig Adiabatische Kalorimeter eingesetzt. Das neu überarbeitete ARC® 305 von NETZSCH (Abbildung 1) bietet hierfür umfangreiche Möglichkeiten.

Exotherme Reaktionen setzen Wärme frei

Chemische Reaktionen laufen immer dann freiwillig ab, wenn ihre Energiebilanz – ausgehend von den Edukten – insgesamt negativ ist. Das heißt, wenn nach der Überwindung einer Energiebarriere, der sogenannten Aktivierungsenergie E_a , die Produkte auf einem niedrigeren Energieniveau als die Edukte liegen. Katalysatoren (Situation 2 in Abbildung 2) setzen in der Regel die

Aktivierungsenergie herab. Wird die produzierte Überschussenergie in Form von Wärme freigesetzt, muss der entsprechende Prozess gekühlt werden.

Was geschieht, wenn die entstandene Wärme nicht abgeführt werden kann?

Lässt sich die entstandene Reaktionswärme innerhalb eines Behälters (Synthesereaktor, Silo etc.) nicht rasch genug an die Umgebung abführen, weil z.B. die Kühlung ausgefallen ist, droht eine lokale Überhitzung. Als Folge davon wird die Geschwindigkeit der ablaufenden Reaktion erhöht, was wiederum mehr Wärme produziert und die Geschwindigkeit der Reaktion weiter erhöht usw. Dieser Prozess wird als thermisches Durchgehen (engl. thermal runaway) bezeichnet und ist für eine Reihe von Unfällen in der chemischen Industrie in den zurückliegenden Jahrzehnten verantwortlich. Allein in China wurden im Zeitraum 1984 bis 2019 271 Ereignisse aufgrund von thermal runaway-Reaktionen registriert [1].

Worst-Case-Szenario

Um das Gefahrenpotential einer Substanz/eines Stoffes experimentell zu erfassen, werden Messungen unter adiabatischen Bedingungen durchgeführt, d.h. unter Bedingungen, die keinen (oder nahezu keinen) Wärmeaustausch mit der Umgebung zulassen. Mit derartigen Tests unter den „schlimmst anzunehmenden Umständen“ lässt sich die Situation z.B. einer beginnenden Zersetzungsreaktion innerhalb eines Tankfahrzeugs simulieren.

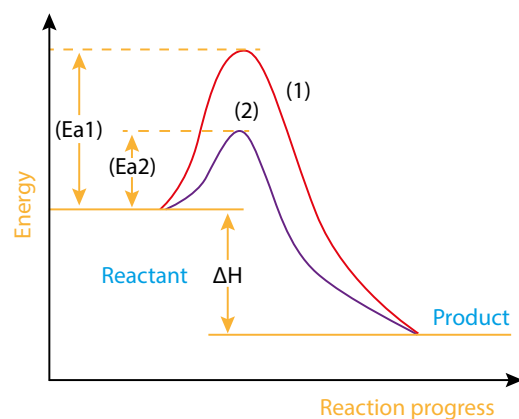


Abb. 2. Schematischer Verlauf einer exothermen Reaktion (1) ohne Katalysator und (2) mit Katalysator

ARC[®] 305

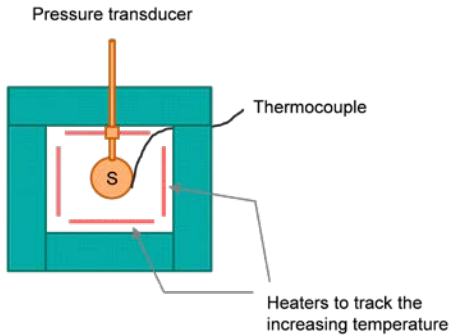


Abb. 3. Schematischer Aufbau eines adiabatischen Kalorimeters

ARC[®] = Accelerating Rate Calorimeter

Accelerating Rate Kalorimeter können solche nahezu adiabatischen Bedingungen realisieren. Dazu befindet sich der Probenbehälter mit Probe in einem geschlossenen Raum, der am Boden, an den Seitenwänden und am Deckel mit Heizern ausgestattet ist. Diese Heizer sorgen dafür, dass die Temperatur im Kalorimeter (innerhalb des in Abbildung 3 grünen Bereichs) mit der Temperatur, die an der Außenseite des Probenbehälters gemessen wird, übereinstimmt. Der entscheidende Begriff in diesem Zusammenhang ist Temperaturnachführung: erhöht sich die Temperatur im Probenbehälter, muss sich auch die Temperatur der Umgebung erhöhen.

Da während des thermischen Durchgehens die Temperaturzunahme in der Probe sehr rasch vonstatten geht, müssen die Heizer mit Hilfe einer ausgeklügelten Regelung sehr schnell darauf reagieren und die Temperatur auch entsprechend schnell erhöhen können. Das ARC[®] 305 ist in der Lage, bis zu 200 K/min nachzuführen.

Schlüsselgrößen wie TMR und T_{D24} als Ergebnis

Accelerating Rate Kalorimeter von NETZSCH können für die thermische Analyse von festen oder flüssigen Stoffen sowie für Gas/Flüssig-, Flüssig/Flüssig-, Gas/Fest- und Flüssig/Fest-Gemische eingesetzt werden; weiterhin auch für die Prozess-Simulation von Batch- und Semibatch-Reaktionen oder Brandexpositionen und für die Messung physikalischer Eigenschaften.

Im Zusammenhang mit Sicherheitsuntersuchungen kommen meist Heat-Wait-Search-Tests (Abbildung 4) zur Anwendung. Darunter versteht man die stufenweise Aufheizung der Probe (mit jeweils anschließender Warte- und Überprüfungsphase der Proben temperatur) bis die Selbsterhitzungsrate einen definierten

Schwellwert übersteigt. Dann schaltet das System in den adiabatischen Modus um. Aufgezeichnet werden die Temperatur- und Druckentwicklung. Mit Hilfe des beobachteten Temperaturanstiegs ΔT_{obs}^* lässt sich unter Berücksichtigung der thermischen Trägheit (auch Φ -Faktor genannt) der ideale Temperaturanstieg im adiabatischen Fall ΔT_{ad} bestimmen. Ist die spezifische Wärmekapazität der Probe bekannt, kann daraus die Reaktionswärme (z.B. die Zersetzungsenthalpie) berechnet werden [2].

TMR steht für Time-to-Maximum-Rate und bezeichnet die Zeit zwischen dem Beginn des thermischen Durchgehens und der maximalen Reaktionsrate (der maximalen Selbsterhitzungsrate). Um das experimentelle Ergebnis möglichst nahe an reale Bedingungen anzupassen, muss dabei der Einfluss des Probenbehälters so weit wie möglich eliminiert werden. Das gelingt entweder experimentell oder rechnerisch (mit der NETZSCH Proteus[®]-Software) durch Reduzierung der thermischen Trägheit auf 1. T_{D24} gibt schließlich die Temperatur an, bei der der TMR-Wert 24 Stunden beträgt.

Literatur

- [1] H. Zhang et al., Process Safety and Environmental Protection, "Thermal runaway incidents – a serious cause of concern: An analysis of runaway incidents in China", Vol. 155, Nov. 2021, p 277 - 286
- [2] ASTM E1981-22, Standard Guide for Assessing Thermal Stability of Materials by Methods of Accelerating Rate Calorimetry

*Der Index obs steht für observed

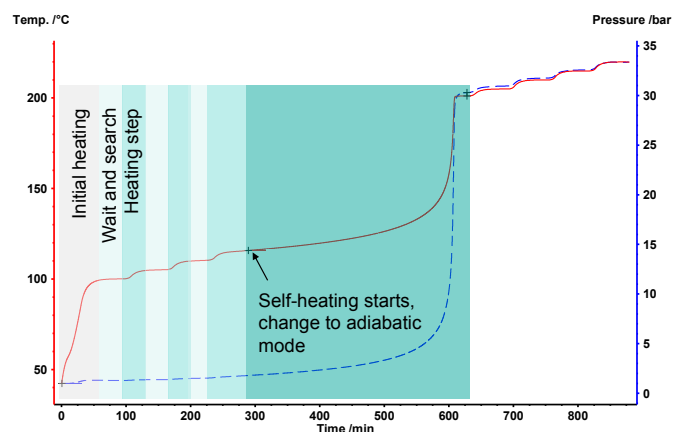


Abb. 4. Heat-Wait-Search-Test

Bestimmung der thermophysikalischen Eigenschaften von Dünnschichten und Grenzflächen

Kazuko Ishikawa, Geschäftsfeldmanagement für Nanotechnologie



Abb. 1. Thermisches Analysegerät für Dünnschichten: *NanoTR*

Die Wärmeentwicklung hochintegrierter und schneller Elektronikbauteile von vernetzten und intelligenten Geräten als Teil des IoT (Internet der Dinge) bedroht diese mit Ausfällen, Fehlfunktionen und kürzerer Lebensdauer. Um eine höhere Leistung, eine längere Lebensdauer, einen geringeren Energieverbrauch und eine verbesserte Zuverlässigkeit und Stabilität von Bauteilen zu erzielen, ist es wichtig, deren thermisches Design zu optimieren. Dazu muss man den Wärmefluss, die Ausbreitung und die Temperaturverteilung der im Inneren erzeugten Wärme verstehen. Da moderne Elektronikkomponenten aus mehreren dünnen Schichten bestehen, ist es unerlässlich, die thermophysikalischen Eigenschaften dieser Schichten zu untersuchen.

Unsere Time Domain Thermoreflectance Analysegeräte *NanoTR* und *PicoTR* für dünne Schichten sind die ersten kommerziellen Messsysteme weltweit, die die thermophysikalischen Eigenschaften unter anderem von metallischen, oxidischen und organischen Schichten schnell und hochpräzise ermitteln. Es können die Eigenschaften

- Temperaturleitfähigkeit
- Wärmeeindringkoeffizient
- Wärmeleitfähigkeit
- Wärmewiderstand an den Grenzflächen

an Schichten auf einem beliebigen Substrat, mit einer Dicke von einigen Nanometern bis zu einigen zehn Mikrometern bestimmt werden.

Unsere fortschrittlichen Messtechnologien wurden vom National Metrology Institute of Japan (NMIJ) des National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST) entwickelt und sind seit 2020 Bestandteil des NETZSCH-Produktportfolios.

Pulsed Light Heating Thermoreflectance-Methode

Die Methode der Pulsed Light Heating Thermoreflectance (oder auch Time Domain Thermoreflectance genannt) ist ein Messverfahren zur Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit oder des Wärmeeindringkoeffizienten einer dünnen Schicht in Richtung der Schichtdicke. Es gibt zwei Messmodi: Entweder wird ein beschichtetes Substrat mit einem Laserpuls aufgeheizt und der Temperaturanstieg auf der Probenrückseite (beschichtete Seite) gemessen (RF Modus). Oder die Aufheizung erfolgt auf der gleichen Seite wie die Detektion des Temperaturabfalls durch Wärmediffusion in die Beschichtung (FF Modus).

Die Ansprechgeschwindigkeit der Temperaturmessung ist um eine Größenordnung schneller als bei Thermoelementen, Widerstandsthermoelementen und Strahlungsthermometern, und es können ultraschnelle Temperaturmessungen nahe der Pulsbreite des Laserlichts durchgeführt werden.

Messsysteme für Dünnschichten: *NanoTR* und *PicoTR*

Die *NanoTR* ist in Abbildung 1 und die *PicoTR* in Abbildung 2 dargestellt. Bei der *NanoTR* wird gepulstes Licht im Nanosekundenbereich verwendet, während bei der *PicoTR* gepulstes Licht im Femtosekundenbereich eingesetzt wird, um eine Seite des Dünnschicht



Abb. 2. Thermoanalysegerät für Dünnschichten: *PicoTR*

NanoTR und PicoTR

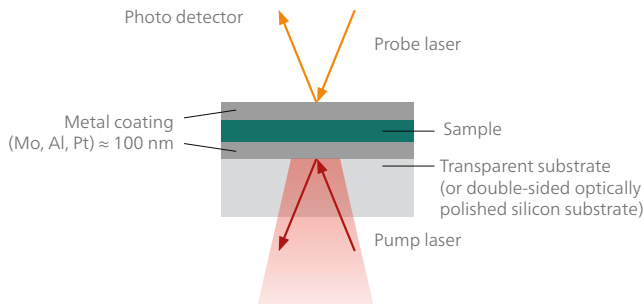


Abb. 3 a). RF-Modus

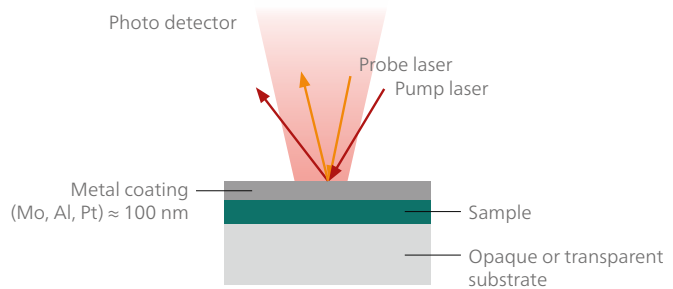


Abb. 3 b). FF-Modus

instantan zu erhitzen und die dadurch hervorgerufene ultraschnelle Temperaturreaktion zu beobachten. Diese kann im Falle von *PicoTR* mit einer Zeitauflösung von 1 Pikosekunde gemessen werden. Beide Systeme sind mit den vorher genannten zwei Modi ausgestattet: Aufheizung Rückseite / Detektion Vorderseite (RF) und Aufheizung Vorderseite / Detektion Vorderseite (FF).

RF- und FF Modus

Abbildungen 3a) und b) zeigen die Konfigurationen im RF- und FF-Modus. Im RF-Modus werden dünne Schichten gemessen, die auf transparenten Substraten wie Glas oder beidseitig optisch polierten Siliziumwafern abgeschieden wurden. Diese Anordnung ist im Prinzip identisch mit der Laser Flash-Methode (Standardverfahren zur Messung der Temperaturleitfähigkeit von Bulkmaterialien). Durch die Messung der Wärmediffusionszeit in Richtung der Schichtdicke der Dünnschicht kann die Temperaturleitfähigkeit ermittelt werden.

Andererseits lässt sich bei Dünnschichten auf undurchsichtigen Substraten, die nicht auf der Rückseite aufgeheizt werden können, der FF-Modus verwenden, um den Wärmeeindringkoeffizienten anhand des Temperaturabfalls an der Oberfläche zu messen.

Rückführbarkeit auf nationale Normen und Festlegung von JIS-Normen

Die Zuverlässigkeit dieser Messung wurde durch die bei AIST erhältlichen, zertifizierten Referenzmaterialien NMIJ CRM5808-a (400-nm-Molybdenumfolie) und CRM5810-a (500-nm-Titannitrid-Folie) überprüft. Im Jahr 2011 wurden außerdem JIS*-Normen (JIS R 1689 und JIS R 1690) für diese Messverfahren erstellt.

*Japanese Industrial Standard

Thermophysikalische Eigenschaften von AlN

Aluminiumnitrid (AlN) ist ein Material mit ausgezeichneten elektrischen Isolationseigenschaften und sehr hoher Wärmeleitfähigkeit, vergleichbar mit der von Metallen; erwartungsgemäß wird es daher als Dünnschicht zur Wärmeableitung in Dünnschichtbauelementen eingesetzt.

In Abbildung 4 sind die Messsignale von 2-Schicht-Proben, AlN auf Quarzglas, dargestellt, die mit 100 nm Molybdänum (Mo) beschichtet wurden. Gemessen wurden die Proben im FF-Modus der *PicoTR*. Die Dicke der AlN-Schichten variierte von 100 nm bis 400 nm. Für die Analyse im FF-Modus wurde die Software "Thermal Simulator" der *PicoTR* eingesetzt, welche die thermophysikalischen Eigenschaften von bis zu 3-schichtigen Strukturen analysieren kann und dabei den thermischen Grenzflächenwiderstand jeder Schicht sowie die Wärmeleitfähigkeit des Substrats berücksichtigt.

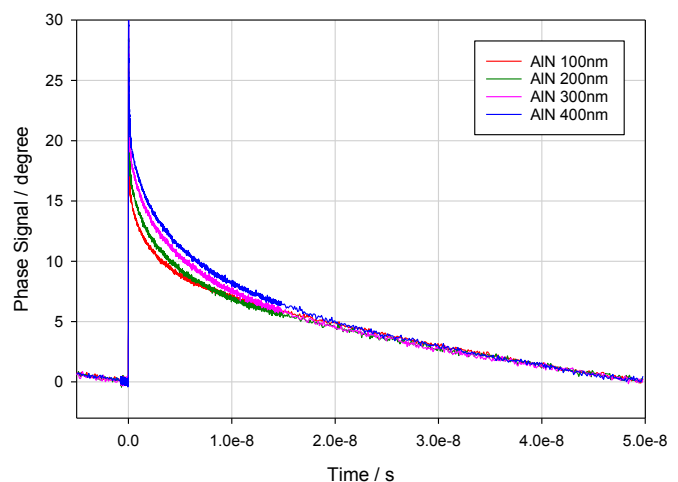
Abb. 4. Messergebnis für eine AlN-Schicht (gemessen mittels *PicoTR* im FF-Modus)

Tabelle. 1. Analyseergebnisse der Messungen an der AlN-Dünnschicht

Probe	Mo / AlN	AlN	AlN	AlN/Glas
	Grenzflächen-Wärmewiderstand R_{m-f} $\text{m}^2 \cdot \text{K} / \text{W}$	Wärmeeindring-widerstand b_f $\text{J} / (\text{m}^2 \text{s}^{0.5} \text{K})$	Effektive Wärme-leitfähigkeit λ $\text{W} / (\text{m} \cdot \text{K})$	Grenzflächen-widerstand $R_{f,s}$ $\text{m}^2 \cdot \text{K} / \text{W}$
AlN 100 nm	$2,0 \times 10^{-9}$	3268	4,9	$1,0 \times 10^{-9}$
AlN 200 nm	$2,0 \times 10^{-9}$	3367	5,2	$1,0 \times 10^{-9}$
AlN 300 nm	$2,5 \times 10^{-9}$	3399	5,3	$1,0 \times 10^{-9}$
AlN 400 nm	$2,5 \times 10^{-9}$	3464	5.5	$1,0 \times 10^{-9}$

Die Ergebnisse der Analyse sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Der Beitrag des thermischen Grenzflächenwiderstands zwischen den Mo- und AlN-Schichten ist ersichtlich. Auch kann eine leichte Abhängigkeit von der Dicke der AlN-Schicht beobachtet werden.

Auswertung des Grenzflächenwiderstands zwischen Mo und ITO

Um den Grenzflächenwiderstand abzuschätzen, der an jeder Kontaktfläche zwischen verschiedenen Materialien auftritt, können Messungen mehrerer 3-Schichtproben mit unterschiedlichen Schichtdicken durchgeführt werden.

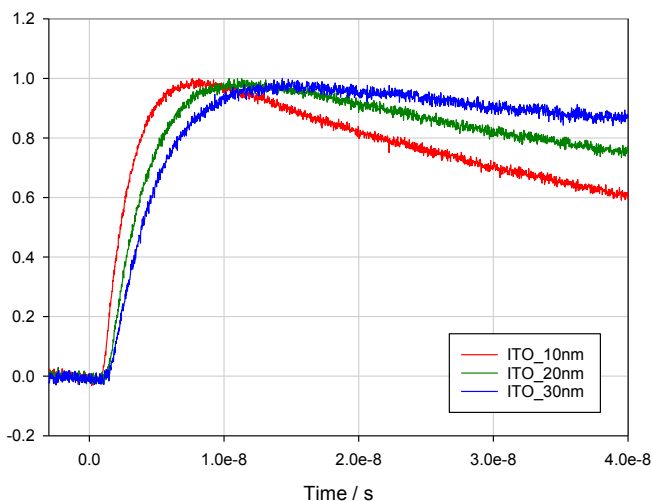


Abb. 5. Messergebnis für Indium-Zinnoxid, ITO-Schicht (gemessen mittels PicoTR im RF-Modus)

ITO* ist wichtig für Flüssigkristallanzeigen und Touch Panels. Es ist ein leitfähiges Dünnschichtmaterial mit einer Lichtdurchlässigkeit von 80% im sichtbaren Bereich. So wurden beispielsweise Mo/ITO/Mo-Dreischichtproben, die auf einem Quarzglassubstrat abgeschieden wurden, mit unterschiedlicher Dicke der ITO-Schicht (1 nm, 20 nm und 30 nm) untersucht. Die Dicke der Mo-Schicht betrug auf beiden Seiten jeweils 10 nm.

Jede Probe wurde mit der RF-Methode der PicoTR zur Bestimmung der Wärmediffusionszeit gemessen. Abbildung 5 zeigt die Ergebnisse der Messung jeder Probe. Die erhaltenen Temperaturverlaufskurven wurden gefittet, um die Wärmediffusionszeit des gesamten dreischichtigen Films zu ermitteln. Die Temperaturleitfähigkeit der ITO-Schicht und der

*Indium-Zinnoxid

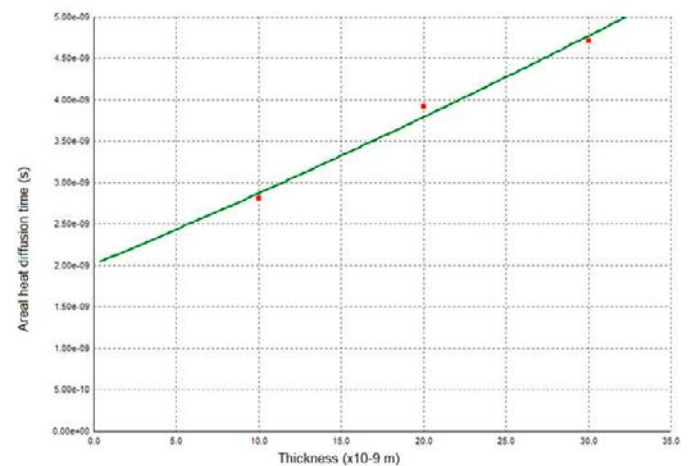


Abb. 6. Verhältnis zwischen Dicke der ITO-Schicht und der Area Heat Diffusion Time

NanoTR und PicoTR

Tabelle. 2. Analyseergebnisse für die Messungen an der ITO-Dünnschicht

Probe	Mo / ITO / Mo Areal heat diffusion time** τ_f s	ITO Temperaturleitfähigkeit k_z m ² /s	ITO Effektive Wärmeleitfähigkeit λ W/(m·K)	Mo / ITO Grenzflächen-Wärmewiderstand R_z m ² ·K/W
ITO 10 nm	2,81 x 10 ⁻⁹	7,03 x 10 ⁻⁷	1,7	6,36 x 10 ⁻⁹
ITO 20 nm	3,93 x 10 ⁻⁹			
IOT 30 nm	4,71 x 10 ⁻⁹			

**definiert als die Fläche, die von der Linie des Temperaturanstiegs und dem Temperaturverlauf an der Probenrückseite nach der Pulsaufheizung begrenzt wird.

thermische Grenzflächenwiderstand zwischen der ITO- und Mo-Schicht konnte mittels 3-Schicht-Analyse der Fläche unter Verwendung der Wärmediffusionszeitmethode berechnet werden. Basierend auf dem Verhältnis zwischen der Dicke der ITO-Schicht und der flächenbezogenen Wärmediffusionszeit in Abbildung 6 lässt sich schließlich die Temperaturleitfähigkeit der ITO-Schicht zu $7,0 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ und der thermische Grenzflächenwiderstand zwischen den ITO- und Mo-Schichten zu $6,4 \times 10^{-9} \text{ m}^2\cdot\text{K}/\text{W}$ ermitteln (Tabelle 2).

Der FF-Modus des *PicoTR*-Messverfahrens kann auch zur Bewertung des thermischen Grenzflächenwiderstands zwischen der Dünnschicht und dem Substrat eingesetzt werden.

Zusammenfassung

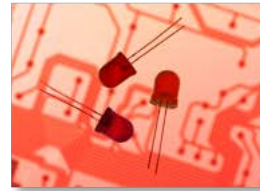
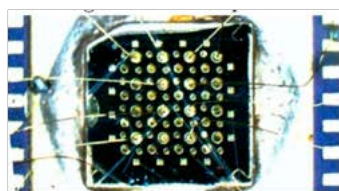
Die Methode der Pulsed Light Heating Thermoreflectance gehört zu der Time-Domain Thermoreflectance (TDTR).

Durch den Einsatz zweier gepulster Hochgeschwindigkeitslaser können ultraschnelle thermische Diffusionsphänomene beobachtet und quantitativ ausgewertet

werden. Beide Systeme können ein breites Spektrum von Dünnschichtproben mit geringer Wärmeleitfähigkeit bis hin zu Proben mit hoher Wärmeleitfähigkeit, wie in diesem Artikel vorgestellt, messen.

Referenzen

- [1] Analytical equations for rear heating/front detection using pulse thermoreflectance Progress in Heat Transfer, New Series, Vol. 3 (The Japan Society of Mechanical Engineers), pp. 185, equation (3.70) (in Japanese)
- [2] T. Baba, Jpn. J. Appl. Phys., 48 (2009) 05EB04-5, equation (24)
- [3] T. Yagi et al., Proc.34th Jpn. Symp. Thermophys.Prop., (2013)
- [4] T. Yagi et al., Proc.35th Jpn. Symp. Thermophys.Prop., (2014)
- [5] T. Yagi et al., Proc.38th Jpn. Symp. Thermophys.Prop., (2017)



Energiematerialien der nächsten Generation

Benchmarking von Speicher- und Umwandlungseigenschaften mittels TA (Teil 3)

Andrew Gillen, NETZSCH Australia Pty Ltd., und Dr. Michael Schöneich, Applikationslabor



Einleitung

In Teil 1 (**onset**²³) und 2 (**onset**²⁴) dieser Serie haben wir bereits zwei Techniken der thermischen Analyse (TA) vorgestellt: die simultane thermische Analyse (STA) und die Emissionsgasanalyse (EGA), beide zur Untersuchung von Reaktanten und Reaktionsprodukten, die bei vielen Applikationen im Bereich Energiematerialien Anwendung finden.

Die konventionelle TA wird häufig zur Untersuchung von Festkörper-Gas-Reaktionen eingesetzt, beschränkt sich aber meist auf isotherme oder lineare Aufheizsegmente. Mit diesem Ansatz lässt sich jedoch der Beginn der Reaktion nicht immer beschreiben, da die Wechselwirkung von Festkörper und Gas während der

dynamischen Aufheizstufe einsetzen kann, bevor die isotherme Phase erreicht wird. Eine weitere Schwierigkeit bei der konventionellen Thermischen Analyse besteht in der Interpretation experimenteller Daten, bei denen gleichzeitige Reaktionen auftreten oder bei denen die Probe einen geringen Prozentsatz an reaktiven Komponenten enthält. Beispielsweise verlieren Oxidkatalysatoren, die für Anwendungen in der Solarthermie genutzt werden, während der Aufheizung häufig an Gewicht aufgrund von Reduktions- und Dehydratationsprozessen.

PulseTA

Die Methode der Pulse Thermal Analysis (*PulseTA*, siehe Aufbau in Abbildung 1 und Schema in Abbildung 2) wurde Ende der 90er Jahre von NETZSCH Analysieren & Prüfen eingeführt, um viele der vorgenannten Herausforderungen zu überwinden.



Abb. 1. Aufbau der *PulseTA* mit einer NETZSCH STA 449 **F5 Jupiter**® und QMS 403 **Aëolos**® Quadro

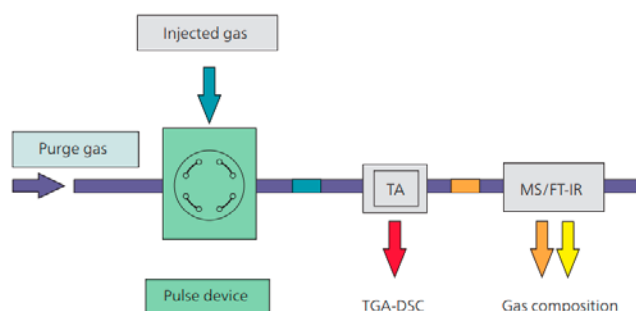


Abb. 2 Schema der NETZSCH *PulseTA*

PulseTA

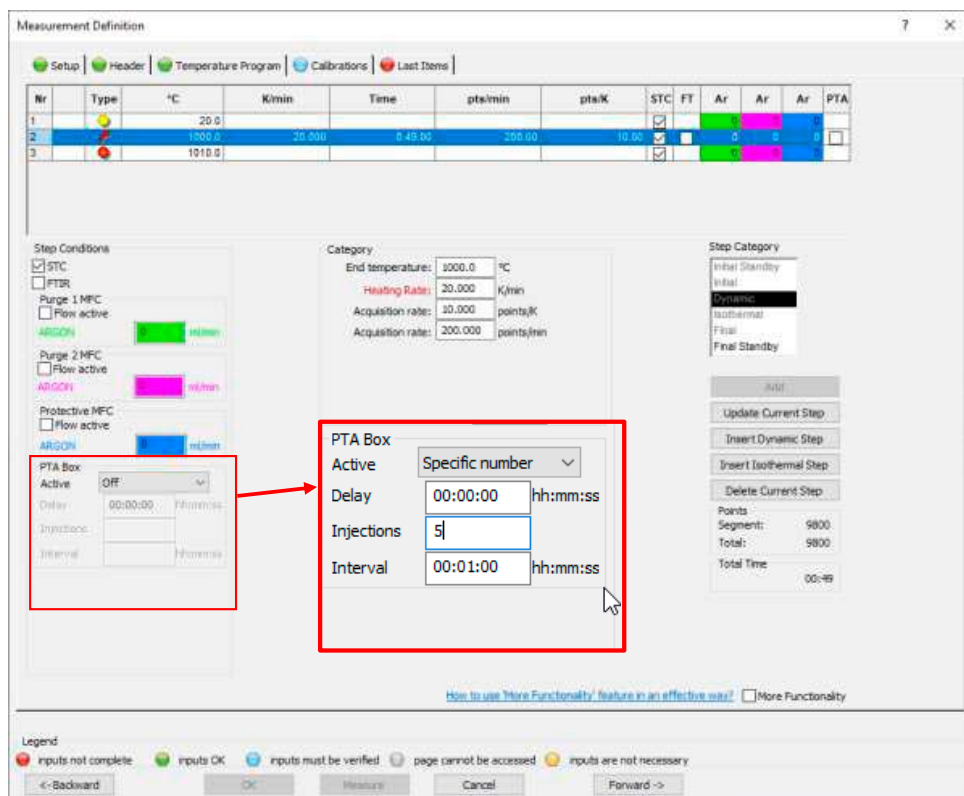


Abb. 3. *PulseTA* ist besonders vorteilhaft im Forschungsbereich Energiematerialien, da es die gleichzeitige Bestimmung von Massenänderung, Gasidentifizierung und -quantifizierung erlaubt.

Die von Dr. Marek Maciejewski und Prof. Alfons Baiker [1] entwickelte Methode erhöht die Empfindlichkeit thermoanalytischer Messungen erheblich und basiert auf der Injektion einer definierten Menge eines gasförmigen Reaktanten in einen inerten Trägergasstrom. Die sich aus dem Reaktionsverlauf ergebenden Änderungen von Masse, Enthalpie und Gaszusammensetzung werden während des gesamten Experiments aufgezeichnet. Das Setup kann so programmiert werden, dass die gewünschte Reaktionstemperatur erreicht und unter inerte Atmosphäre gehalten werden kann. Über die NETZSCH *Proteus*®-Software können definierte Pulse eines reaktiven Gases (z.B. Wasserstoff) beliebig zugeführt und geregelt werden (siehe Abbildung 3).

Zwischen den Gaspulsen stoppt die Reaktion und bietet so die Möglichkeit einer ex-situ-Analyse der Probeneigenschaften während des Verlaufs der Reaktion (beispielsweise durch Röntgenpulverdiffraktometrie) [1].

Besonders vorteilhaft erweist sich die *PulseTA* für die Forschung an Energiematerialien, da man bei der Untersuchung von Adsorptions-/Desorptionsvorgängen

sowohl Daten zur Massenänderung, als auch über die Gaszusammensetzung erhält. Dies ermöglicht die Quantifizierung des adsorbierten Gases, die Bestimmung des Temperaturbereichs der Desorption und die Identifizierung der desorbierten Spezies. Die Separation simultan ablaufender Reaktionen kann durch die Programmierung spezifischer Temperaturen für die chemische Reaktion erreicht werden. Zu den Anwendungsbereichen gehören beispielsweise die Katalyse (TPR, TPO, TPD), Redox-Looping, kinetische Analyse etc.

Die *PulseTA*-Methode kann auch zur Kalibrierung des MS-Signals eingesetzt werden und ermöglicht so eine genaue Quantifizierung von TA-MS-Signalen (<0,01wt%).

Heute können die Geräte STA 449 *Jupiter*®, STA *Regulus* und TG 209 *F1 Libra*® mit der Erweiterung *PulseTA*® (PTA 300) ausgestattet werden.

*TPR: Temperature Programmed Reduction
*TPO: Temperature Programmed Oxidation
*TPD: Temperature Programmed Desorption

Beispiel 1: Temperaturprogrammierte Reduktion eines Metalloxids mittels *PulseTA*

Die temperaturprogrammierte Reduktion (TPR) ist eine Technik zur Untersuchung des Reduktionsverhaltens von Metalloxiden mit einem reduzierenden Gas wie Wasserstoff. Bei diesem Verfahren wird das Metalloxid unter einem Wasserstoffgasstrom aufgeheizt. Die Temperatur wird schrittweise weiter erhöht. Dabei werden die Massenänderung und die Gaszusammensetzung zur Temperaturbestimmung der Reduktion des Metalloxids aufgezeichnet. Bei diesem dynamischen Ansatz fehlt jedoch häufig die Möglichkeit, kleine Änderungen innerhalb der kinetischen Vorgänge zu sehen, insbesondere am Anfang des Reduktionsprozesses. In diesem Fall kann die *PulseTA*-Technik wertvolle Informationen über die Kinetik der -Festkörper-Gas-Reaktionen und die beteiligten Reaktionsmechanismen liefern.

Betrachten wir als Beispiel die Reduktion von natürlichem Eisenoxid mit Wasserstoff bei 1000 °C (Abbildung 4). Am Anfang des Experiments wird eine Fe_2O_3 -Probe in die STA eingesetzt und unter inertem Argonfluss auf 1000 °C aufgeheizt. Die anfängliche Aufheizung der Proben führt zur Zersetzung von Verunreinigungen wie Hydroxiden.

Sobald die Proben 1000 °C erreicht, werden kleine Wasserstoffpulse (jeweils 1 ml) in regelmäßigen Abständen in die STA (schwarze Kurve) injiziert. Diese Gaspulse haben periodische Änderungen der Zusammensetzung des Gases zur Folge, was schließlich zur stufenweisen Reduktion des Eisenoxides (grüne Kurve) führt, begleitet von der Freisetzung des gebildeten Wassers (blaue Kurve).

Jede Stufe kann als individuelle Festkörper-Gas-Reaktion betrachtet werden, was wertvolle Einblicke in das unterschiedliche Verhalten der einzelnen Reaktionsstufen ermöglicht. Dies erlaubt die Beobachtung und Analyse selbst kleiner Signaländerungen, z.B. von Massenänderungsunterschieden von nur 0,01 %. So lassen sich sogar geringfügige Änderungen in der Reaktionskinetik, wie die Passivierung von Oberflächenschichten, beobachten und untersuchen.

Beispiel 2: Quantifizierung der CO_2 -Freisetzung in einer Reaktion mittels *PulseTA*

Die *PulseTA* ist ein effektives Werkzeug zur schnellen und unkomplizierten Kalibrierung von Gasanalysatoren wie Massenspektrometern. Dazu wird ein präzises Volumen an Kalibriergas in den Gasstrom des thermischen Analysators injiziert. Durch Kenntnis der

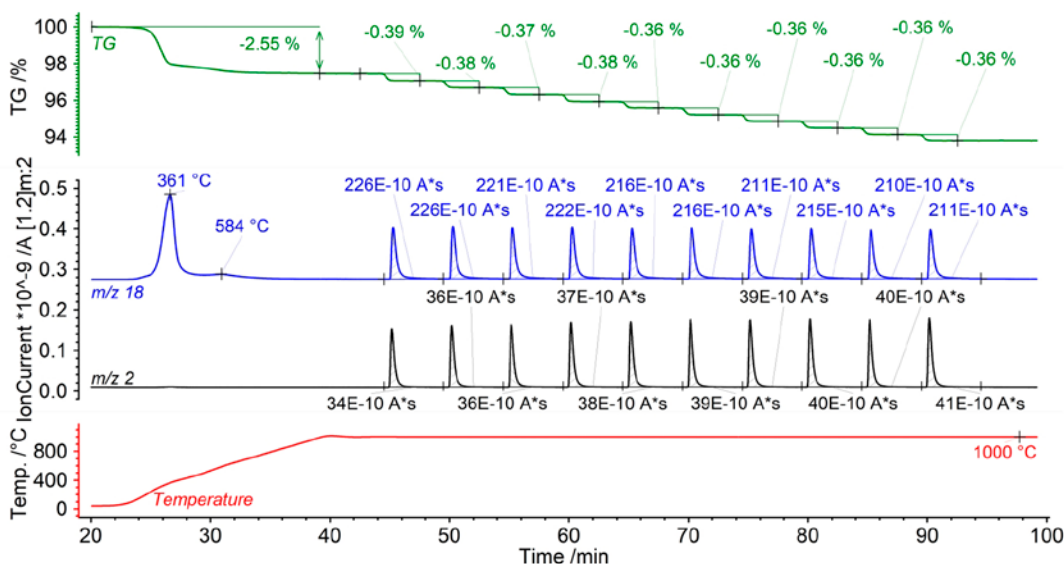


Abb. 4. STA- und *PulseTA*-Messung an einer Fe_2O_3 -Probe

PulseTA

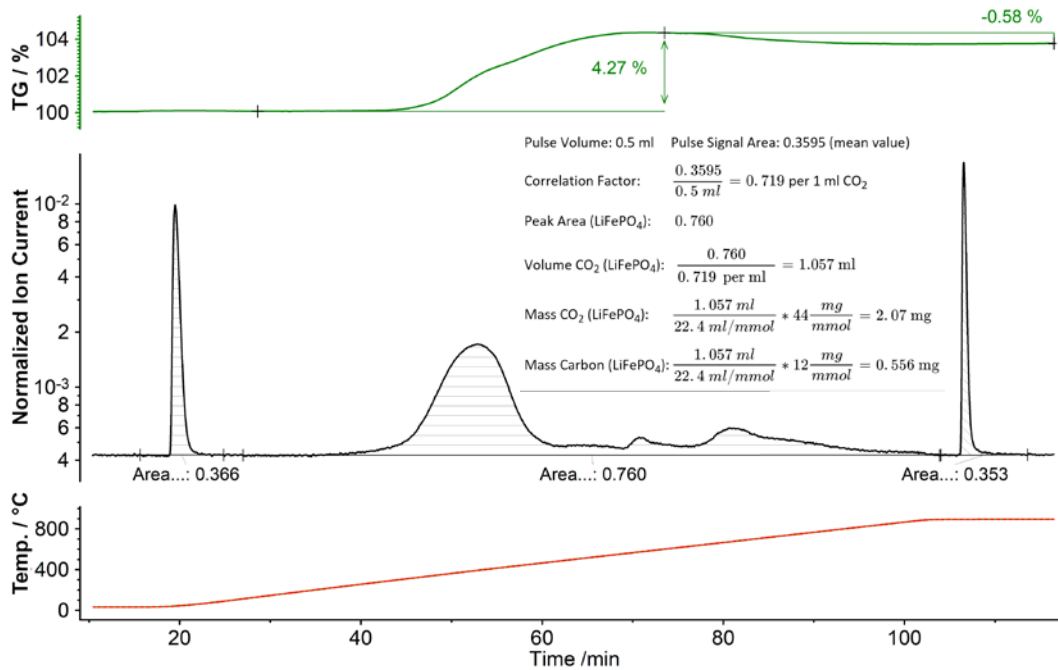


Abb. 5. TG- und *PulseTA*-Messung an einer LiFePO₄-Probe (weitere Informationen in unserer Application Note 240)

eingespritzten Menge und Messung der Signalantwort kann eine Korrelation hergestellt werden, die als Grundlage für die Quantifizierung der während der Reaktion freigesetzten unbekannten Gasmengen dient.

Im Fall von LiFePO₄-Materialien mit kohlenstoffbasierten Oberflächenbeschichtungen ist es aufgrund der Sauerstoffempfindlichkeit des LiFePO₄-Materials nicht möglich, den Kohlenstoffgehalt durch eine einfache TG-Analyse unter Luftatmosphäre zu bestimmen (Abbildung 5).

Aufgrund der Probenbeschaffenheit kann das Ionenstromsignal von m/z 44 (schwarze Kurve) jedoch eindeutig Kohlendioxid zugeordnet werden. Damit ist die Grundlage zur Quantifizierung des Kohlenstoffgehalts gegeben. Mit Hilfe der *PulseTA* kann eine einfache Korrelation zwischen Signalantwort eines einzelnen CO₂-Pulses und seinem genauen CO₂-Gehalt hergestellt werden. Dieser Ansatz lässt sich sogar innerhalb der Probenmessung als interner Standard einbinden. Durch Anwendung des erhaltenen Korrekturfaktors auf die Signalantwort des LiFePO₄-Materials kann die freigesetzte Menge an CO₂ berechnet werden, die dann der Bestimmung des Kohlenstoffgehalts dient.

Zusammenfassung

In **onset**²³ und **onset**²⁴ haben wir die Vorteile der konventionellen thermischen Analyse und Emissionsgasanalysemethoden für das Benchmarking von Energiematerialien aufgezeigt. In diesem Teil haben wir uns mit einigen Einschränkungen herkömmlicher TA-Ansätze befasst und erläutert, wie mittels der *PulseTA* diese überwunden werden können. Bei Festkörper-Gas-Reaktionen unterbindet die *PulseTA*, dass die Reaktion im Aufheizsegment einsetzt, bevor sie das isotherme Segment erreicht. Weiterhin erhöht die *PulseTA* die Empfindlichkeit der thermoanalytischen Messungen. Das ist besonders dann wichtig, wenn die Probe nur geringe Mengen an Reaktanten enthält. Schließlich bietet die *PulseTA* eine komfortable Möglichkeit und einfach zu bedienende Plattform zur Kalibrierung von Gasanalysatoren (z.B. QMS 403 *Aëolos® Quadro*) und der Quantifizierung von gasförmigen Reaktionsprodukten, wie in Beispiel 2 beschrieben.

Referenzen

- [1] . M. Maciejewski et al., *Thermochimica Acta* 295 (1997), 167

Leistungsstarkes Datenmanagement mit *Proteus® Search Engine*

Dr. Alexander Schindler, F&E Software



Führen Sie viele Messungen durch und erzeugen Auswertungen, vielleicht auch für viele unterschiedliche Projekte? Dann ist ein schneller und selektiver Zugang zu Ihren Daten der Schlüsselfaktor für ein leistungsstarkes Datenmanagement. *Proteus® Search Engine (PSE)* ist ein neues Werkzeug zur effizienten Suche und zum schnellen Finden Ihrer Messungen und Auswertezustände im Dateisystem – entweder lokal oder im Netzwerk!

Was ist *Proteus® Search Engine*?

PSE kann als spezieller und leistungsstarker Datei-Explorer für thermoanalytische Messungen und Auswertezustände von NETZSCH angesehen werden. Derzeit werden Messungen vom Typ DSC/DTA, TG, STA, DIL/TMA, DMA und DEA unterstützt. Dieses Tool ist ab *Proteus®* Version 9.0 verfügbar und wird vom sogenannten Assistant gestartet – dem zentralen Launcher für NETZSCH *Proteus®*-Anwendungen. Wie in dem in Abbildung 1 gezeigten Screenshot zu sehen, werden Dateien übersichtlich in einer Liste aufgeführt, je nach den vom Anwender ausgewählten Verzeichnissen und den eingestellten Filterkriterien.

Diese vom Anwender definierten Eigenschaften können als eine „Suche“ abgespeichert werden und als individuelle Suchen angelegt werden, z.B. „MeinePolymere“, „AlleMeineLokalenDateien“, „MeineProjekte_2023“ usw., und man kann ganz einfach zwischen unterschiedlichen bereits abgespeicherten Suchen wechseln.

Die angezeigten Dateien lassen sich alphabetisch z.B. nach Datei- oder Namen der Probe sortieren. Die Signalkurven der Messungen oder der Auswertezustände können in einer Vorschau oder – nach einem Klick – vergrößert in einem separaten Fenster dargestellt werden. Die entsprechenden Verzeichnisse im Dateisystem, in denen sich die Daten befinden, können ebenfalls mit nur einem Klick geöffnet werden. Weiterhin lassen sich angewählte Dateien direkt mit der rechten Maustaste in der *Proteus®*-Analysesoftware öffnen.

Synchronisation verleiht die Geschwindigkeit

Im Gegensatz zu einem üblichen Datei-Explorer synchronisiert sich *PSE* mit den ausgewählten Verzeichnissen und nutzt dabei Datenbank-Technologie im Hintergrund. Sind die Verzeichnisse ein Mal synchronisiert, stehen alle für das Suchen und Finden relevanten Informationen unmittelbar zur Verfügung. Deshalb können die Such-Ergebnisse sofort angezeigt werden – selbst nach dem Wechsel zu einer völlig unterschiedlichen Suche. Eine vollständige Synchronisation z.B. eines neuen Verzeichnisses kann bei Bedarf im Hintergrund durchgeführt werden, und Auto-Synchronisation stellt sicher, dass Veränderungen wie z.B. neue Messungen automatisch detektiert werden.

Proteus® Search Engine

Filtern bringt die Leistung

Arbeitet man mit Messungen und deren Auswertung an verschiedenen Materialien und Messgeräten, ist eine Sortierung der Daten nach bestimmten Filterkriterien sehr hilfreich. Diese Filterkriterien sind Zeichenfolgen, die z.B. in Dateinamen, Probenamen, der Identität,

dem Material, den Bemerkungen oder dem Anwender vorkommen. Die Zeichenfolge "PA6" wurde für die in Abbildung 1 gezeigte Suche verwendet. Aber auch Datei- und Messtypen (siehe Abbildung 2), Geräte- namen, Datums- und Zeitintervalle, Messbedingungen wie Heizrate und Probenmasse stehen als Filterkriterien zur Verfügung.

The screenshot displays the Proteus Search Engine interface with the search term 'PA6' entered. The results table lists various files and their properties.

File Name	File Type	Measure	Instrument Name	File Path	Date/	Sample Nam	Sample Identity	Material	Remark	Operator	Method
007-ABS-PA6-1.ngb-ot9	Analysis State	TG	NETZSCH TG 209F1	N:\analyzing\testing\ngb	13.10.	007-ABS-PA6	Polymer			C.Fischer	Polymere ohne STC_5
007-ABS-PA6-1_new.ngb-c	Analysis State	TG	NETZSCH TG 209F1	N:\analyzing\testing\ngb	09.05.	007-ABS-PA6	Polymer			C.Fischer	Polymere ohne STC_5
007-ABS-PA6.ngb-dt9	Measurement	TG	NETZSCH TG 209F1	N:\analyzing\testing\ngb	12.02.	007-ABS-PA6	Polymer			C.Fischer	Polymere ohne STC_5
PA6 (124) -01-manuell Eval	Analysis State	DSC/DTA	NETZSCH DSC 214	N:\analyzing\testing\ngb	03.12.	PA6 (124) -01	PA6 (124) -01			ST	SAN (144) -01.ngb-sc
PA6 (124) -01 mit AutoEval	Analysis State	DSC/DTA	NETZSCH DSC 214	N:\analyzing\testing\ngb	03.12.	PA6 (124) -01	PA6 (124) -01			ST	SAN (144) -01.ngb-sc
PA6 (124) -01.ngb-sdq	Measurement	DSC/DTA	NETZSCH DSC 214	N:\analyzing\testing\ngb	28.11.	PA6 (124) -01	PA6 (124) -01			ST	SAN (144) -01.ngb-sc
PA6.ngb-odg	Analysis State	DSC/DTA	NETZSCH DSC 214	N:\analyzing\testing\ngb	05.12.	PA6 (124) -01	PA6 (124) -01			ST	SAN (144) -01.ngb-sc
PA6_cooling.ngb-odg	Analysis State	DSC/DTA	NETZSCH DSC 214	N:\analyzing\testing\ngb	05.12.	PA6 (124) -01	PA6 (124) -01			ST	SAN (144) -01.ngb-sc
PA6_6T_cooling.ngb-odg	Analysis State	DSC/DTA	NETZSCH DSC 214	N:\analyzing\testing\ngb	15.01.	PA6 (124) -01	PA6 (124) -01			ST	SAN (144) -01.ngb-sc
PA6-3T (33) -01.ngb-sdq	Measurement	DSC/DTA	NETZSCH DSC 214	N:\analyzing\testing\ngb	25.11.	PA6-3T (33)	PA6-3T (33) -01		ohne Öffr	ST	PSU (28) -01.ngb-sdq
PA6-3T.ngb-odg	Analysis State	DSC/DTA	NETZSCH DSC 214	N:\analyzing\testing\ngb	05.12.	PA6-3T (33)	PA6-3T (33) -01		ohne Öffr	ST	PSU (28) -01.ngb-sdq
PA6-3T_cooling.ngb-odg	Analysis State	DSC/DTA	NETZSCH DSC 214	N:\analyzing\testing\ngb	19.01.	PA6-3T (33)	PA6-3T (33) -01		ohne Öffr	ST	PSU (28) -01.ngb-sdq
PA6-3T_cooling.ngb-odg	Analysis State	DSC/DTA	NETZSCH DSC 214	N:\analyzing\testing\ngb	15.01.	PA6-3T (33)	PA6-3T (33) -01		ohne Öffr	ST	PSU (28) -01.ngb-sdq
PA6-6T (123) -01.ngb-sdq	Measurement	DSC/DTA	NETZSCH DSC 214	N:\analyzing\testing\ngb	28.11.	PA6/6T (123)	PA6/6T (123) -01			ST	PA6 (124) -01.ngb-sdq
PA6-6T.ngb-odg	Analysis State	DSC/DTA	NETZSCH DSC 214	N:\analyzing\testing\ngb	05.12.	PA6/6T (123)	PA6/6T (123) -01			ST	PA6 (124) -01.ngb-sdq
PA6-6T_cooling.ngb-odg	Analysis State	DSC/DTA	NETZSCH DSC 214	N:\analyzing\testing\ngb	10.12.	PA6/6T (123)	PA6/6T (123) -01			ST	PA6 (124) -01.ngb-sdq
PA6-6T_cooling.ngb-odg	Analysis State	DSC/DTA	NETZSCH DSC 214	N:\analyzing\testing\ngb	15.01.	PA6/6T (123)	PA6/6T (123) -01			ST	PA6 (124) -01.ngb-sdq
PA610 (134) -01.ngb-sdq	Measurement	DSC/DTA	NETZSCH DSC 214	N:\analyzing\testing\ngb	28.11.	PA610 (134)	PA610 (134) -01			ST	Measurement_2.ngb
PA610.ngb-odg	Analysis State	DSC/DTA	NETZSCH DSC 214	N:\analyzing\testing\ngb	05.12.	PA610 (134)	PA610 (134) -01			ST	Measurement_2.ngb
PA610_cooling.ngb-odg	Analysis State	DSC/DTA	NETZSCH DSC 214	N:\analyzing\testing\ngb	10.12.	PA610 (134)	PA610 (134) -01			ST	Measurement_2.ngb
PA610_cooling.ngb-odg	Analysis State	DSC/DTA	NETZSCH DSC 214	N:\analyzing\testing\ngb	15.01.	PA610 (134)	PA610 (134) -01			ST	Measurement_2.ngb
PA612 (145) -01.ngb-sdq	Measurement	DSC/DTA	NETZSCH DSC 214	N:\analyzing\testing\ngb	28.11.	PA612 (145)	PA612 (145) -01			ST	Measurement_2.ngb
PA612.ngb-odg	Analysis State	DSC/DTA	NETZSCH DSC 214	N:\analyzing\testing\ngb	05.12.	PA612 (145)	PA612 (145) -01			ST	Measurement_2.ngb
PA612_cooling.ngb-odg	Analysis State	DSC/DTA	NETZSCH DSC 214	N:\analyzing\testing\ngb	10.12.	PA612 (145)	PA612 (145) -01			ST	Measurement_2.ngb
PA612_cooling.ngb-odg	Analysis State	DSC/DTA	NETZSCH DSC 214	N:\analyzing\testing\ngb	15.01.	PA612 (145)	PA612 (145) -01			ST	Measurement_2.ngb

67 items found out of 653 2 selected

Abb. 1. Typische Ergebnisse einer Suche mit Proteus® Search Engine

The screenshot displays the Proteus Search Engine interface with filter criteria selected.

Search for: ☒ Analysis States ☒ Measurements

Measurement Type: ☒ DSC/DTA ☒ TG ☒ STA ☒ DIL/TMA ☒ DMA ☒ DEA

Abb. 2. Filterkriterien (hier Datei- und Messtypen) bei Proteus® Search Engine

Proteus® Search Engine

The screenshot shows the Proteus Search Engine interface with the title bar 'Proteus® Search Engine - [MyPolymers.ngb-sc*]'. The 'Evaluations' tab is active, displaying filter criteria for 'Glass Transition Mid Temperatures occur' and 'Peak temperatures occur'. Below the filters is a table of search results with columns: File Name, File Type, Measures, Instrument Nam, File Path, Date/, Sample Nam, Sample Identit, Materia, Remark, Operator, and Method.

File Name	File Type	Measures	Instrument Nam	File Path	Date/	Sample Nam	Sample Identit	Materia	Remark	Operator	Method
PA6 (124) -01 manuell Eval.	Analysis State	DSC/DTA	NETZSCH DSC 214	N:\analyzingtes	03.12.2	PA6 (124) -01	PA6 (124) -01			ST	SAN (144) -01.ngb-sdg
PA6 (124) -01 mit AutoEval.	Analysis State	DSC/DTA	NETZSCH DSC 214	N:\analyzingtes	03.12.2	PA6 (124) -01	PA6 (124) -01			ST	SAN (144) -01.ngb-sdg
PA6.ngb-odg	Analysis State	DSC/DTA	NETZSCH DSC 214	N:\analyzingtes	05.12.2	PA6 (124) -01	PA6 (124) -01			ST	SAN (144) -01.ngb-sdg
PA6_ascii.ngb-taa	Analysis State	DSC/DTA	IMPORTED DSC	N:\analyzingtes	10.12.2	PA6 (124) -01.r	PA6 (124) -01			ST	
PA610.ngb-odg	Analysis State	DSC/DTA	NETZSCH DSC 214	N:\analyzingtes	05.12.2	PA610 (134)	PA610 (134) -01			ST	Measurement_2.ngb-sd
PA610_ascii.ngb-taa	Analysis State	DSC/DTA	IMPORTED DSC	N:\analyzingtes	10.12.2	PA610 (134) -0	PA610 (134) -01			ST	
PA66 (125) -01 manuell Eva	Analysis State	DSC/DTA	NETZSCH DSC 214	N:\analyzingtes	03.12.2	PA66 (125)	PA66 (125) -01			ST	ABS (103) -01.ngb-sdg
PA66 (125) -01 mit AutoEva	Analysis State	DSC/DTA	NETZSCH DSC 214	N:\analyzingtes	03.12.2	PA66 (125)	PA66 (125) -01			ST	ABS (103) -01.ngb-sdg

Abb. 3. Filterkriterien (hier spezifische Auswerteergebnisse) bei Proteus® Search Engine

Und das Filtern nach Ergebnissen in Auswertezuständen ermöglicht die Suche nach Messungen, die z.B. von einem bestimmten Material stammen. Diese Möglichkeit zeigt das Beispiel in Abbildung 3, in dem das Vorhandensein eines Glasübergangs und eines Maximums in bestimmten Temperaturbereichen als Such-Ergebnisse Analysezustände hervorgebracht hat, die Messungen an den Polymeren PA6, PA610 und PA66 beinhalten.

Weitere derzeit verfügbare Auswertungen sind endo- und exotherme Effekte, Peakflächen und -temperaturen. Benutzer können darüber hinaus definieren, ob Auswertungen *außerhalb* definierter Temperaturbereiche liegen sollen. Eine derartige Erkennung kann auch als Werkzeug für die Qualitätskontrolle dienen!

Anwendungen erlauben anspruchsvolles Filtern und Ansicht der Messkurven. Die Überlagerung mehrerer Messkurven ist jedoch nur bei *Identify* möglich. Ein weiterer Unterschied zwischen *PSE* und *Identify* besteht darin, dass *PSE* eine unabhängige Proteus®-Anwendung und *Identify* in der Proteus®-Analyse integriert ist.

Fazit

Der Vorteil von *PSE* ist, dass für jeden PC die Installation eines einzigen Gerätes mit der Option Proteus® Search Engine ausreicht, um alle Funktionalitäten für alle unterstützten Messtypen zu nutzen. Dies ist die gleiche Philosophie wie bei *Identify*.

Was ist der Unterschied zu Identify?

Sowohl *PSE* als auch das bekannte Datenbanksystem *Identify* sind Werkzeuge zur Suche und zum schnellen Finden von Messungen. Dabei verwendet *PSE* ausschließlich Anwenderdaten (die im Dateisystem über Synchronisation gefunden werden), wohingegen *Identify* nicht nur Anwenderdaten beinhaltet, die der Datenbank hinzugefügt wurden, sondern auch NETZSCH-Bibliotheken mit bis zu 2500 Messungen und Literaturdaten aus verschiedenen Applikationsfeldern enthält. Weiterhin bietet nur *Identify* eine automatische Erkennung von neuen „Input“-Messkurven. Beide

Einfluss der Probenpräparation auf TG-Messungen am Beispiel von Kupfersulfat-Pentahydrat

Martin Mühlbach, Technischer Vertrieb

In der Regel folgt eine thermogravimetrische Messung zur Bestimmung der temperaturabhängigen Massenänderung folgendem Ablauf:

Probenvorbereitung

- Messung
- Datenauswertung
- Interpretation

Bereits die Handhabung der Proben sowie die Probenpräparation können Einfluss auf die Messungen bzw. das Ergebnis haben. Hierzu zählen die Art, wie Proben transportiert oder gelagert werden, in welchem Zustand Proben vorliegen und wie dieser möglicherweise in Vorbereitung auf die Messung verändert wird. Weiterhin kann die chemische Struktur sowie die Morphologie des Materials den Messverlauf signifikant beeinflussen. Viele Informationen vorab über die zu prüfende Substanz sind daher von Vorteil, um die richtige Probenvorbereitung vorzunehmen und die Messparameter festzulegen.

zusammen mit der 1. Ableitung des TG-Signals nach der Zeit (DTG).

Bis ca. 250 °C sind drei Massenverluststufen festzustellen. Die ersten beiden Stufen weisen einen ähnlichen Massenverlust auf (um die 14%), wohingegen die dritte Stufe im Vergleich nur ca. halb so hoch ausfällt (7,5%). Mit Blick auf die Stöchiometrie der Substanz lässt sich daraus schließen, dass die ersten beiden Stufen auf die Abgabe von jeweils zwei Molekülen Wasser und die dritten Stufe auf die Abgabe eines Moleküls Wasser zurückzuführen sind.

Bei den Massenverluststufen vier und fünf, bei ca. 730 °C und 890 °C, handelt es sich um die Abspaltung von SO_3 sowie O_2 .



Abb. 1. Abgabe der Wassermoleküle beim Erwärmen von Kupfersulfat-Pentahydrat

Beispiel: Kupfersulfat-Pentahydrat

Kupfersulfat-Pentahydrat, ein Kupfersalz der Schwefelsäure, gehört zur Stoffgruppe der Sulfate. In seiner Kristallstruktur sind fünf Moleküle Wasser gebunden. Als kristallwasserhaltiges Kupfersulfat hat es eine charakteristisch tiefblaue Farbe.

Durch Erwärmen werden die Wassermoleküle in mehreren Schritten abgegeben, und es verbleibt das farblose Kupfersulfat-Anhydrat bzw. im höheren Temperaturbereich das rotbraune Kupfer(II)-oxid (siehe Abbildung 1).

Messergebnisse

Abbildung 2 zeigt das Ergebnis einer thermogravimetrischen Analyse im Temperaturbereich zwischen 30 °C und 1000 °C

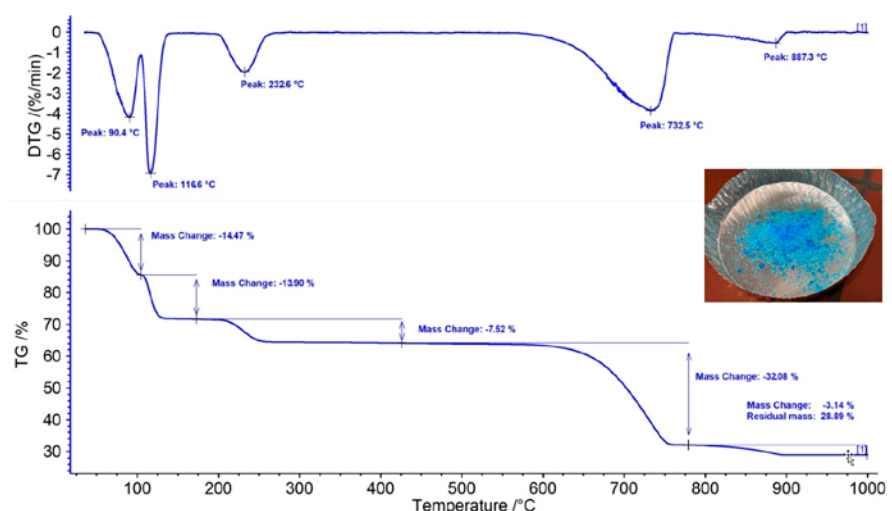


Abb. 2. TG- und DTG-Signale von Kupfersulfat-Pentahydrat, Temperaturbereich: 30 °C bis 1000 °C; Probenmasse: 10 mg, Heizrate: 10 K/min, Atmosphäre: Stickstoff, gemessen mit der TG 209 F1 Libra®

Tipps & Tricks



Abb. 3. a) und b): Ausgangsmaterial von Kupfersulfat-Pentahydrat und c) als zerkleinertes Pulver in einer Mörserschale

Das verwendete Material ist ein kommerziell erhältliches Produkt, welches als kristallines Granulat mit unterschiedlicher Partikelgröße geliefert wird. Grobe Partikel >1 mm sind dunkelblau, feine Partikel < 1 mm sind hellblau (Abb. 3a) und b)). Zur TG-Messung werden nur wenige Milligramm benötigt, was es erschwert, eine repräsentative Menge aus dem Ausgangsmaterial einzuwiegen. In diesen Fällen bietet sich für den Erhalt homogener Proben die Trockenzerkleinerung mittels Mörser an (Abbildung 3c)).

Die optischen Unterschiede in Abhängigkeit von der Partikelgröße spiegeln sich in den TG-Kurven wieder (Abbildung 4).

Die Auswertung der Thermogramme zeigt mit abnehmender Partikelgröße eine Verschiebung der DTG-Peaks hin zu niedrigeren Temperaturen. Während der Onset der Stufen nahezu gleich bleibt, verkürzt sich der

Temperaturbereich der Massenverluststufe, wobei deren Höhe gleich bleibt. Das bedeutet, dass die gleiche Menge Wasser deutlich schneller abgegeben wird je kleiner die Partikelgröße ist, oder anders ausgedrückt, je kleiner die Kristalle sind, desto größer ist die freie Oberfläche und desto besser können die Wassermoleküle abgegeben werden.

In diesem Vergleich zeigt sich bereits, wie die Probenmenge, Art der Probenahme und Probenbehandlung einen Einfluss auf das Messergebnis nehmen. Eine gute und geplante Probenvorbereitung ist daher stets empfohlen.

Einsatz des automatischen Probenwechslers

Ob wiederholende Messungen zur Qualitätskontrolle oder das Abarbeiten verschiedenster Messaufträge zum Laboralltag gehören, in jedem Fall bietet ein automatischer Probenwechsler (ASC) viele Vorteile und Komfort. Nach der Präparation der Proben und der Definition der Messkriterien, laufen die Messungen an den Proben im Magazin völlig selbstständig ab. Sowohl die geschlossene Haube des ASC-Magazins als auch die Möglichkeit der Stickstoffspülung können den Einfluss durch Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit auf die Proben stark verringern. Was passiert aber mit Proben, die Feuchtigkeit, Lösungsmittel oder andere flüchtige Substanzen enthalten?

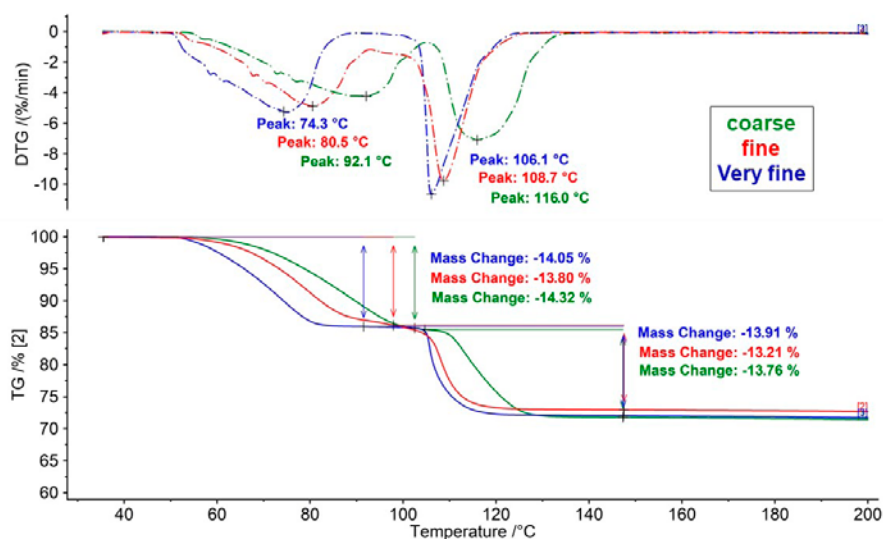


Abb. 4. TG- und DTG-Kurven der drei Proben mit unterschiedlicher Partikelgröße; grobe Partikel: grün, feine Partikel: rot, sehr feine Partikel (Mörser): blau; Temperaturbereich: bis 200 °C; Atmosphäre: Stickstoff (40 ml/min); TG 209 F1 Libra®

Tipps & Tricks

Die folgenden Messungen wurden an fünf Proben (jeweils ca. 11 mg), entnommen aus dem zerkleinerten Material, mit Hilfe des ASCs wiederholt, wobei die Tests ohne Spülung des ASC-Raums vorgenommen wurden. Ein Vergleich der TG-Kurven zeigt Unterschiede in der jeweils ersten Massenverluststufe (Abbildung 5).

Während die erste Probe (Sample 1; grün) einen Massenverlust von 14 % aufweist, zeigt die letzte Probe (Sample 5; lila), die 8 Stunden nach der ersten Probe gemessen wurde, lediglich noch einen Massenverlust von

ca. 3 %. Alle folgenden Stufen sind gleich.

Da alle fünf Proben zur gleichen Zeit präpariert und im ASC positioniert wurden, weist dies darauf hin, dass eine zunehmende Lagerdauer in der Laboratmosphäre zu einer Reduzierung der ersten Massenverluststufe führt. Einhergehend damit verschiebt sich der DTG-Peak der ersten Stufe zu niedrigeren Temperaturen, da die geringere Restmenge des Wassers schneller freigesetzt werden kann (Abbildung 6).

Dieser Effekt wurde nur bei dem im Mörser zerkleinerten Material festgestellt. Wiederholungsmessungen mit den Kristallpartikeln des Ausgangsmaterials ergaben keinen Unterschied über der Zeit. Dadurch bestätigt sich, dass eine Zerkleinerung des Materials eine kontinuierliche Freisetzung von Wassermolekülen aus dem Kristallgitter an der Partikeloberfläche zur Folge hat.

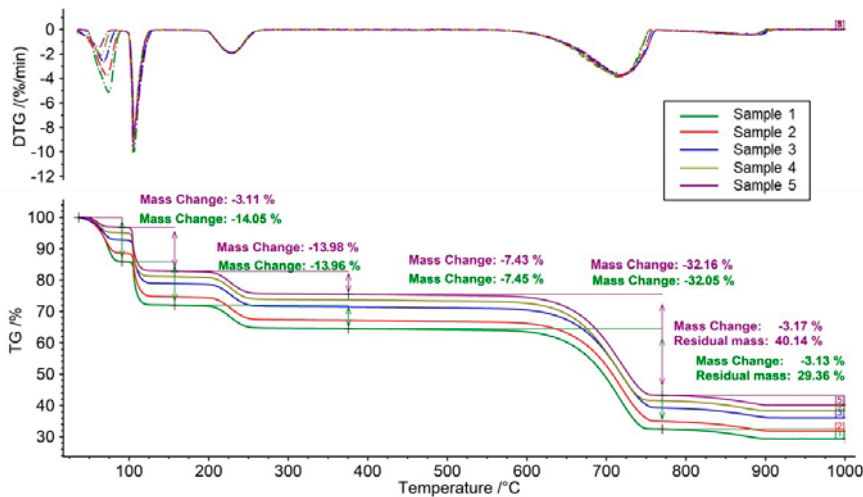


Fig. 5. TG- und DTG-Kurven an fünf nacheinander gemessenen Proben, gemessen bis 1000 °C; Probenmasse: 11 mg; Heizrate: 10 K/min; Atmosphäre: Stickstoff (40 ml/min); TG 209 F1 Libra® mit ASC

Zusammenfassung

Einfache Untersuchungen können bereits den Einfluss verschiedener Effekte der Probenpräparation, Probenhandhabung und Materialzusammensetzung auf das Messergebnis zeigen und zu einer verbesserten Probenvorbereitung verhelfen.

Gerne unterstützen wir Sie bei der Erstellung von SOPs (Standardarbeitsanweisungen) und der Probenpräparation. Kontaktieren Sie uns unter ngb_laboratory@netzsch.com.

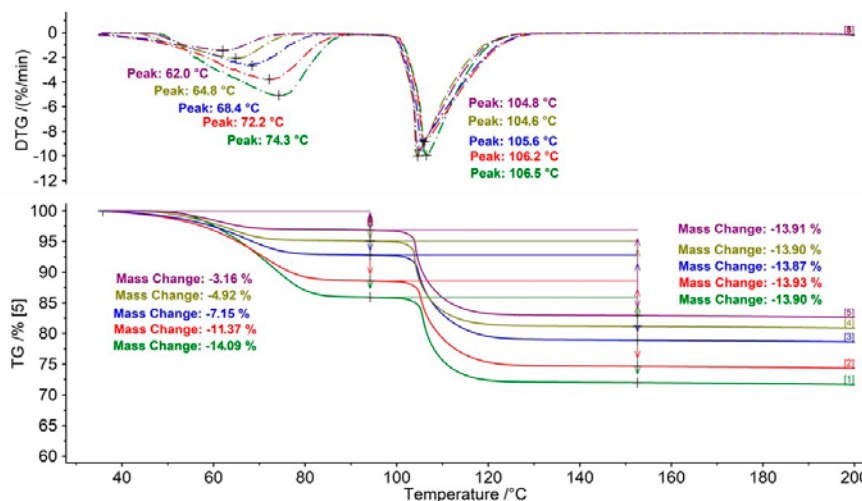


Abb. 6. TG-Signale und DTG-Kurven der fünf gemessenen Proben; Temperaturbereich: 30 °C bis 200 °C; Probenmasse: 11 mg; Heizrate: 10 K/min; Atmosphäre: Stickstoff (40 ml/min); TG 209 F1 Libra® mit ASC

Thermische Analyse gekoppelt an FT-IR-Spektrometer – Eine 30-jährige Erfolgsgeschichte



Abb. 1. Kopplung der STA 449 **F1 Jupiter**® mit dem Bruker **INVENIO**



Die Kombination von Thermischer Analyse und FT-IR- (Fourier-Transform-Infrarot) Spektroskopie ist vor allem in der polymerproduzierenden, chemischen und pharmazeutischen Industrie ein absolutes Muss. Seit 1993 arbeitet NETZSCH mit dem führenden Hersteller von FT-IR Spektrometern, der Bruker Optics GmbH & Co. KG, zusammen. Alles begann mit einer Kundenanfrage aus Australien. Heute besteht eine enge Partnerschaft, die sich in den zahlreichen Weiterentwicklungen über die Jahre hinweg zeigt.

Bereits im Jahr 2003 führten Bruker Optics und NETZSCH Analysieren & Prüfen gemeinsam eine Kommunikationsschnittstelle für den beidseitigen Datenaustausch ein. Neben Import und Export von verschiedenen Daten konnte erstmals der Live-Datenaustausch sowie die Synchronisation der beiden Messungen während eines laufenden Experiments stattfinden. Damit konnte der Start der beiden Messungen synchron über die *Proteus*®-Software gestartet werden – nur einen PC bedienen zu müssen, bedeutete für den Operator ein deutlich vereinfachtes Handling.

Weitere Entwicklungsschritte waren die direkte PERSEUS®-Kopplung ohne Transferleitung, sowie die Möglichkeit, automatische Probenwechsler zu verwenden. Geringster Platzbedarf, hoher Proben-

durchsatz, Flexibilität bei der Auswahl der Kopplungsgeräte, nahezu integrierte Lösungen, fortschreitende Automatisierung zeichnen die NETZSCH-Bruker FT-IR-Kopplung aus, die sich besonders auch in der Qualitätskontrolle einen Namen verdient hat.

Heute lassen sich durch höhere Temperaturen in der Gaszelle bis 370 °C sowie in der Transferleitung und des Adapterkopfes bis 400 °C auch höhersiedende Gase, die aus der Probe freigesetzt werden, untersuchen. Die Optimierung des Transferweges stellt sicher, dass Gase ihren Weg in die Gaszelle zur Detektion finden, womit die Nachweisempfindlichkeit noch einmal gesteigert wurde.

Hier geht es zum Imagefilm:



By the Way ...

LFA-Lamellar-Probenhalter für anisotrope Materialien – jetzt auch für den höheren Temperaturbereich bis 600 °C

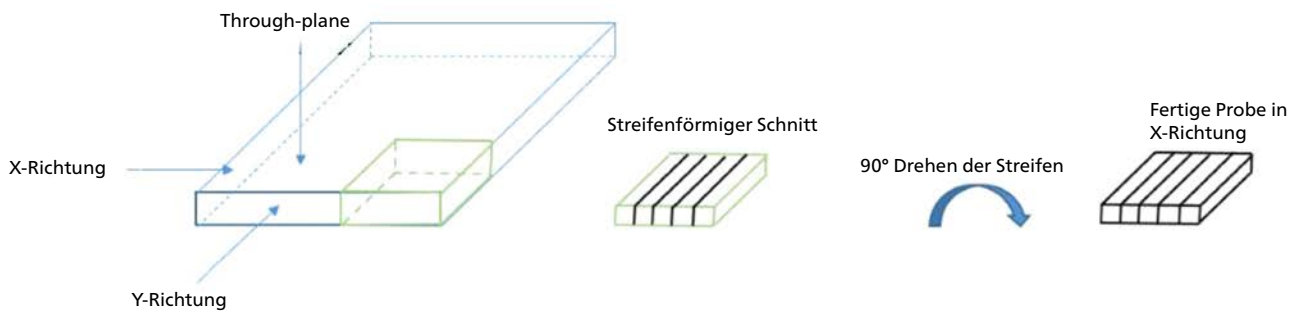


Abb. 1. Probenpräparation einer CFK-Probe für den Einsatz im Lamellar-Probenhalter für die LFA 467 HT

Mit einem speziellen LFA-Probenhalter aus Edelstahl können Messungen an anisotropen Proben, die in x-/y- Richtung (in-plane) unterschiedliche Temperaturleitfähigkeiten aufweisen, jetzt auch mit der LFA 467 HT HyperFlash® bis 600 °C durchgeführt werden.

Für Messungen mit dem sogenannten Lamellar-Probenhalter der LFA 467 HT HyperFlash® werden streifenförmige Proben in den Probenhalter eingelegt, mit Madenschrauben festgezogen und dabei zentriert. Idealerweise handelt es bei der Probe um 2-mm dicke Streifen mit parallelen Flächen. Eine sorgfältige Probenvorbereitung und eine präzise Ermittlung der Dicke minimieren die Unsicherheit der Messergebnisse. Für eine einfachere Probenvorbereitung ist optional ein Präparationstool erhältlich.

Zu Vergleichszwecken wurde eine CFK-Probe mit dem jeweiligen Lamellar-Probenhalter mit der LFA 467 HyperFlash® in der Standardversion (bis 500 °C) sowie auch in der Hochtemperaturversion (HT) im Temperaturbereich zwischen 25 °C und 105 °C (in 10 K-Schritten) untersucht.

Abbildung 2 zeigt die Temperaturleitfähigkeit dieser CFK-Probe in x-Richtung, wobei die Ergebnisse der Probe, die mit der LFA 467 HyperFlash® in der Standardausführung gemessen wurden, schwarz dargestellt, denen der Messreihe mit der LFA 467 HT

HyperFlash® gegenüberstehen. Die Auswertung der Temperaturleitfähigkeit zeigt, dass die maximalen Abweichungen im Bereich von $\pm 3\%$ im Vergleich zu den LFA 467 HyperFlash®-Daten liegen.

Damit lassen sich jetzt auch mit dem Hochtemperaturmodell der LFA 467 HT HyperFlash® richtungsabhängige Messungen bewerkstelligen.

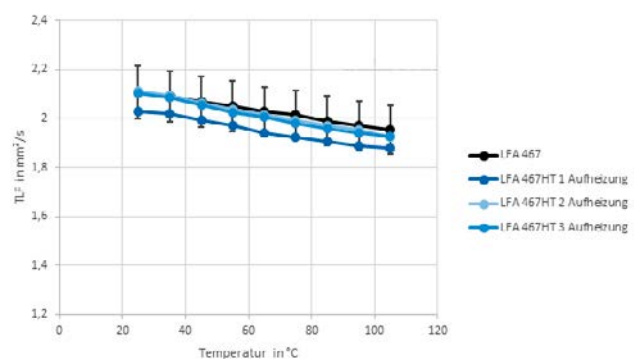


Abb. 2. Messungen einer CFK-Probe mit dem Lamellar-Probenhalter für die LFA 467 HT

NETZSCH

Proven Excellence. ■

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, Doris Forst, Dr. Ekkehard
Füglein, Dr. Elisabeth Kapsch, Philipp Köppe,
Aileen Sammler, Dr. Ligia Elena de Souza

Layout:
Doris Forst, Daniela Gäbler

Übersetzungen:
Doris Forst, Nicole Unnasch

Copyright
NETZSCH-Gerätebau GmbH, 07/23