

ONset

NETZSCH

KUNDENMAGAZIN

Ausgabe 25 | Dezember 2022



Mehr Rheologie – Weniger Aufwand
Wenn hohe Kräfte auf Scherflexibilität stoßen

Inhalt

- 4 TITEL | Prozessoptimierung mittels Rheologie
- 8 Identifizierung von Rezyklaten mittels DSC-Analyse leicht gemacht
- 12 *KUNDEN FÜR KUNDEN* – Analytik-Kompetenz: Weit über die Keramikfertigung hinaus
- 16 Wir messen für Sie!
- 18 *PRAXIS KONKRET* – Bestimmung der Massenänderung von Mund-Nasen-Schutzmaterialien unter Feuchtigkeitseinfluss
- 20 *KUNDEN FÜR KUNDEN* – Thermochemie von Energiespeichermaterialien
- 24 Auf's Interface kommt es an! GC-MS-Kopplung mit der neuen externen VAB300x
- 26 Veranstaltungen und mehr
- 28 Impressum



8



27



Liebe Leserin, lieber Leser,

in einer Zeit, in der wir mit ständig steigenden Energie- und Rohstoffpreisen und den daraus resultierenden Auswirkungen auf die Produktionskosten konfrontiert werden, gilt es, kreativ zu sein, um diese Herausforderungen zu meistern. Gelingen könnte uns dies, indem wir aufgeschlossen gegenüber Neuem bzw. Innovationen sind und unser Wissen stets erweitern.

Diese Ausgabe des **onset** wartet mit einer Reihe von Artikeln auf, die zeigen, wie thermische Analyse und Rheologie zur Optimierung verfügbarer Ressourcen und der Suche nach neuen Alternativen eingesetzt werden können.

Unsere Titelstory über das Hochdruck-Kapillarrheometer Rosand beschreibt die enge Verbindung von Rheologie und Prozessoptimierung. Dieses wird zur Charakterisierung der Scherviskosität von Materialien unter extrem hohen Scherraten eingesetzt und liefert zudem wertvolle Daten für die Strömungsmodulation. Die pVT-Analyse von HDPE (Polyethylen hoher Dichte) dient als Beispiel für dieses Simulationsmodell.

"DSC im Recycling" stellt – wie der Name andeutet – den Zusammenhang zwischen DSC-Untersuchungen (temperaturmodulierte DSC in Kombination mit *PeakSeparation*, einer Funktion unserer *Proteus*®-Software, und der Datenbank *Identify*) und dem Recycling von Kunststoffen her. Das Applikationsbeispiel zeigt auf elegante Weise, wie die DSC zur Identifizierung und Quantifizierung verschiedener Olefine in Kunststoffgemischen Einsatz findet. Erfahren Sie mehr auf Seite 8.

Der Artikel von Dr. Tim Gestrich and Dr. Mathias Herrmann vom Fraunhofer IKTS Dresden unter der Rubrik *KUNDEN FÜR KUNDEN* legt den Schwerpunkt auf zukünftige Anwendungen; die Forschungsgruppe erweitert ihr Verständnis von thermischen Prozessen kontinuierlich, um Fragen zu Energieeffizienz, der Reduzierung von CO₂ und Ressourcenschonung zu beantworten.

Wir messen für Sie! Wir möchten unsere gesamte Erfahrung rund um thermische Analyse, Rheologie und Brandprüfung anhand unseres breiten Portfolios an Auftragsmessungen mit Ihnen teilen; näheres dazu auf Seite 16.

Ab Seite 18 gehen wir unter der Rubrik *PRAXIS KONKRET* darauf ein, wie sich mit der STA 449 **F3 Jupiter**®, ausgestattet mit einem Feuchtegenerator, Alltagssituationen simulieren lassen, bei denen die Umgebungsfeuchte eine Rolle spielt. In diesem anschaulichen Beispiel werden Stoff- und medizinische FFP2-Masken, die feuchter Atemluft ausgesetzt werden, miteinander verglichen.

In einem weiteren Kundenartikel beschreiben Dr. Dmitry Sergeev und Dr. Michael Müller vom Forschungszentrum Jülich GmbH den Einsatz von thermischer Analyse für die Gewinnung experimenteller Daten, die zur Bewertung und zum Screening von Salzsystemen als Hochtemperaturspeicher beitragen. Mehr dazu ab Seite 20.

In dieser Ausgabe stellen wir auch ein neues Produkt vor: Die externe Ventilbox VAB300x, eine intelligente Lösung für die Kopplung von GC-MS an Thermowaagen.

Zu guter Letzt möchte ich mit Stolz auf unser 60-jähriges Firmenjubiläum verweisen, das wir bereits das ganze Jahr über feiern. Versäumen Sie nicht, auch einen Blick auf unsere Veranstaltungen, Webinare etc. zu werfen!

Viel Spaß beim Lesen wünscht Ihnen



Dr. Ligia Elena de Souza,
Geschäftsfeld Pharmazie, Kosmetik & Lebensmittel



Prozessoptimierung mittels Rheologie

Dr. Levente Szántó, Projektleitung Technologie und Produktmanagement Rheologie

Einleitung

Stetig steigende Energiepreise für Gas und Strom haben heutzutage sehr teure Polymerrohstoffe und steigende Verarbeitungskosten zur Folge. Daher sind Ressourcen-, Kosten-, Energie- und Ökoeffizienz wichtiger denn je. Diese Ziele können jedoch nicht erreicht werden, wenn die Effektivität des Herstellungsprozesses nicht (neu) überdacht wird, d.h., wenn der Prozess nicht optimiert und auf das zu verarbeitende Polymermaterial zugeschnitten wird und umgekehrt. Prozessoptimierung beginnt mit dem Verstehen des Fließverhaltens des verwendeten Polymers. Und hier kommt die Rheologie ins Spiel.

Die Rheologie ist die Wissenschaft, die sich mit dem Verformungs- und Fließverhalten von Materie beschäftigt. Man erhält Informationen über das Fließverhalten komplexer Flüssigkeiten wie z.B. von Polymeren, Lebensmittel, Schlämme/Schlicker oder Suspensionen [1]. Rheometer wie Rotations- und/

oder Hochdruck-Kapillarrheometer tragen zum besseren Verständnis der rheologischen Eigenschaften der untersuchten Materialien bei (Abbildung 1). Für eine Optimierung der Verarbeitungsbedingungen müssen die Materialien jedoch bei vergleichsweise hohen Scherraten und Temperaturen untersucht werden. Dennoch können Fließsimulationen wesentlich zu einer besseren Effizienz in der Fertigung beitragen. Daher sollen neben den rheologischen Eigenschaften auch die für die Fließsimulation relevanten Parameter bestimmt werden.

Die Rosand-Serie an Hochdruck-Kapillarrheometern (Abbildung 2) ermöglicht die Untersuchung von Materialien in prozessrelevanten Scherratenbereichen bis zu extrem hohen Scherraten ($\sim 10^8 \text{ s}^{-1}$). Neben der Scherratenabhängigkeit (Scherverdünnung, Scherverdickung, Newtonsches Verhalten) kann auch das rheologische Verhalten unter Dehnungsströmung analysiert werden. Darüber hinaus sind mit Hilfe von pVT-Messungen auch simulationsrelevante Parameter

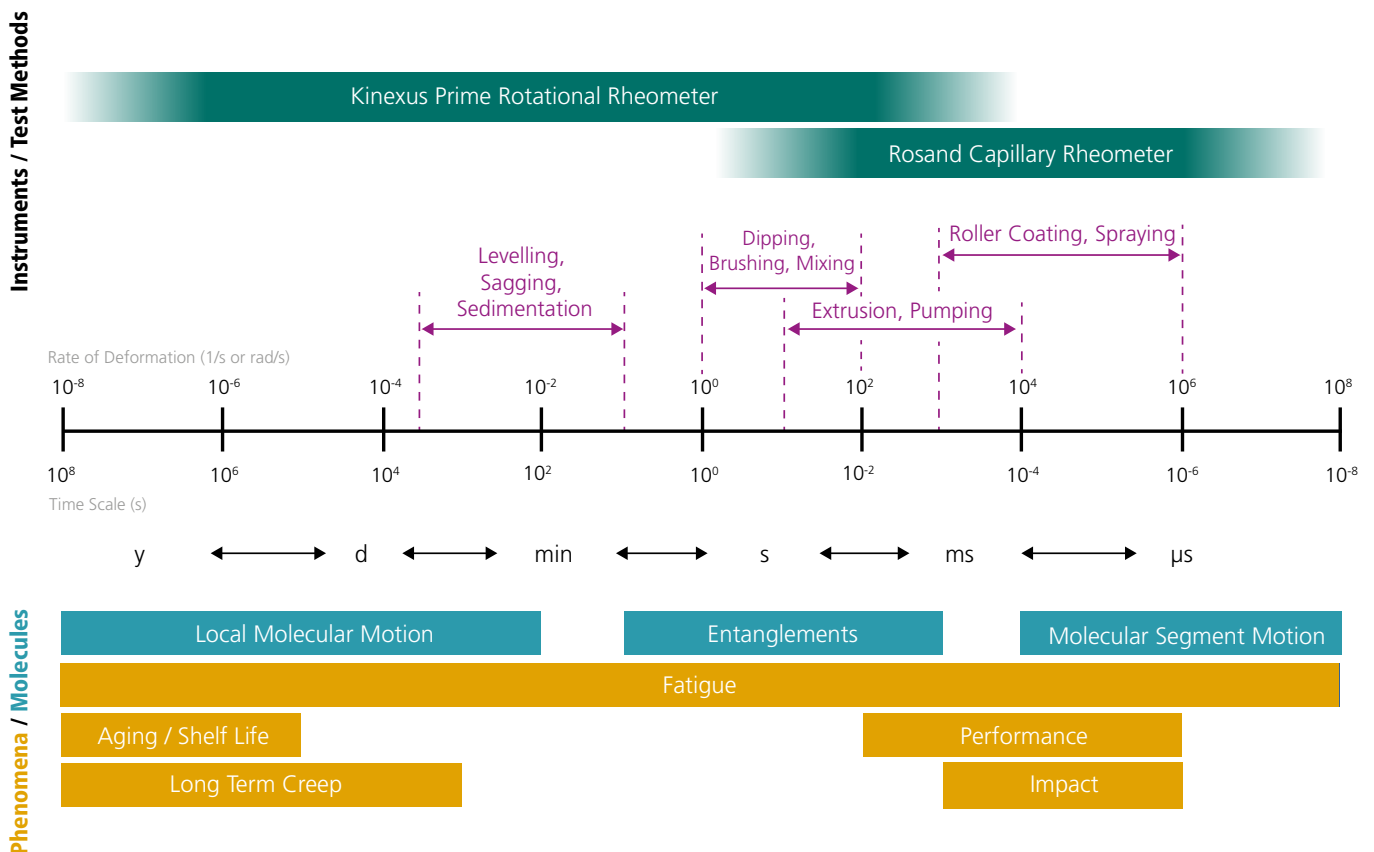


Abb. 1. Der von unseren Rotations- und Kapillarrheometern abgedeckte Scherratenbereich und seine Bedeutung für die Verarbeitung und das Verständnis der Molekulardynamik

Kapillarrheometer Rosand

Scherverdünnung ist ein Phänomen bei einigen nicht-Newtonschen Flüssigkeiten, bei denen die Viskosität der Flüssigkeit mit zunehmender Schubspannung abnimmt.

Scherverdickung ist genau das Gegenteil.

Im Gegensatz zu beiden ist die Viskosität einer **Newtonschen Flüssigkeit** unabhängig von den angewandten Kräften (Schubspannung).

Weitere Definitionen unter :

<https://analyzing-testing.netzsch.com/de/training-know-how/glossar>

wie das druckabhängige spezifische Volumen, Kristallisations- oder Schmelztemperaturen zugänglich.

Vereinfacht ausgedrückt beruht das Funktionsprinzip eines Hochdruck-Kapillarrheometers für die Bestimmung der Scherviskosität eines Materials darauf, dass das Material (geschmolzenes Polymer, Flüssigkeit, Paste, Lebensmittel, Creme usw.) mit einer geregelten Stempelgeschwindigkeit aus einem Zylinder durch eine Kapillare (Düse) mit genau definiertem Durchmesser, Länge und Eintrittswinkel gedrückt wird. Die Kenntnis der genauen Eigenschaften von Düse, Zylinder und der Stempelgeschwindigkeit ist Voraussetzung, um anschließend die scheinbare Schubspannung (σ_{app} , Gleichung 1) und scheinbare Scherrate ($\dot{\gamma}_{app}$, Gleichung 2) ermitteln zu können. Aus diesen beiden Größen ergibt sich schließlich die scheinbare Viskosität der verarbeiteten Probe (η_{app} , Gleichung 3) [2].

$$\sigma_{app} = \frac{PR}{2L} \quad (1)$$

$$\dot{\gamma}_{app} = \frac{4Q}{\pi R^3} \quad (2)$$

$$\eta_{app} = \frac{\sigma_{app}}{\dot{\gamma}_{app}} \quad (3)$$

Dabei ist P der Druck, R und L der Radius bzw. die Länge der Düse und Q der Volumendurchsatz.



Abb.2. Kapillarrheometer Rosand RH7/10

pVT-Messung

Um die Möglichkeiten eines Rosand-Hochdruck-Kapillarrheometers voll auszuschöpfen und mit Hilfe der gewonnenen Daten zur Prozessoptimierung beizutragen, sind neben Scher- und/oder Dehnungsuntersuchungen weitere Messungen notwendig. Bei einer pVT-Messung ist, im Gegensatz zu Scher- und Dehnungsmessungen, die Probe in einem Zylinder mit versperrter Düse eingeschlossen. Dies ist notwendig, um die Änderung des Probenvolumens in Abhängigkeit vom Druck zu untersuchen. Es können jedoch auch Übergänge erster Ordnung detektiert werden. Die erhaltenen Informationen lassen sich zusammen mit der Scherviskositätsmessung zur Prozesssimulation nutzen.

Kapillarrheometer Rosand

HDPE unter Druck – Prozessoptimierung

Im Folgenden wurde ein Rosand-Hochdruck-Kapillarrheometer RH10 mit einer maximalen Kraft von 100 kN eingesetzt, um das pVT-Verhalten eines Polyethylens hoher Dichte (HDPE) darzustellen. Die Messung wurde unter isothermen Bedingungen im Temperaturbereich zwischen 190 °C und 40 °C (Abkühlung in Schritten von 10 °C) durchgeführt. Der Druckbereich variierte von 1 MPa (10 bar) bis zu 100 MPa (1000 bar). Aus Effizienzgründen (weniger Material und kürzere Messzeiten) wurde die Software-Option Low-Level Script angewandt und so mehrere isotherme Analysesequenzen erstellt. Für die Dauer des Experiments wurde eine PTFE-Dichtung an der Stempelspitze angebracht, um Undichtigkeiten zu vermeiden. Bei der Probenvorbereitung ist zu beachten, dass sich während des Befüllens und Verdichtens keine Luftblasen bilden. Die Luftblasen und das daraus resultierende falsch bestimmte Volumen würden die Qualität der Messung stark

beeinflussen. Mit den Analysesequenzen werden sowohl Informationen über die druckabhängige Volumenänderung gewonnen als auch Messungen zur Bestimmung des spezifischen Volumens, der Dichte sowie der Kristallisations- und Schmelztemperatur möglich.

Mittels präzise gesteuerter Stempelbewegung (Geschwindigkeit) wird das HDPE mit dem gewünschten Druck komprimiert, der sich dann mittels einem hochpräzisen Druckaufnehmer messen lässt (siehe Abbildung 3).

Bei Kenntnis des angewandten Drucks, der tatsächlichen Stempelposition und des exakten Probengewichts lässt sich das spezifische Volumen berechnen. Mit Hilfe von geeigneten Softwarepaketen kann ein 3-D-Diagramm (Druck, spezifisches Volumen, Temperatur in Abbildung 4) erstellt werden. Dies sorgt für ein besseres Verständnis des Materialverhaltens hinsichtlich Kristallisationstemperatur und Dichte

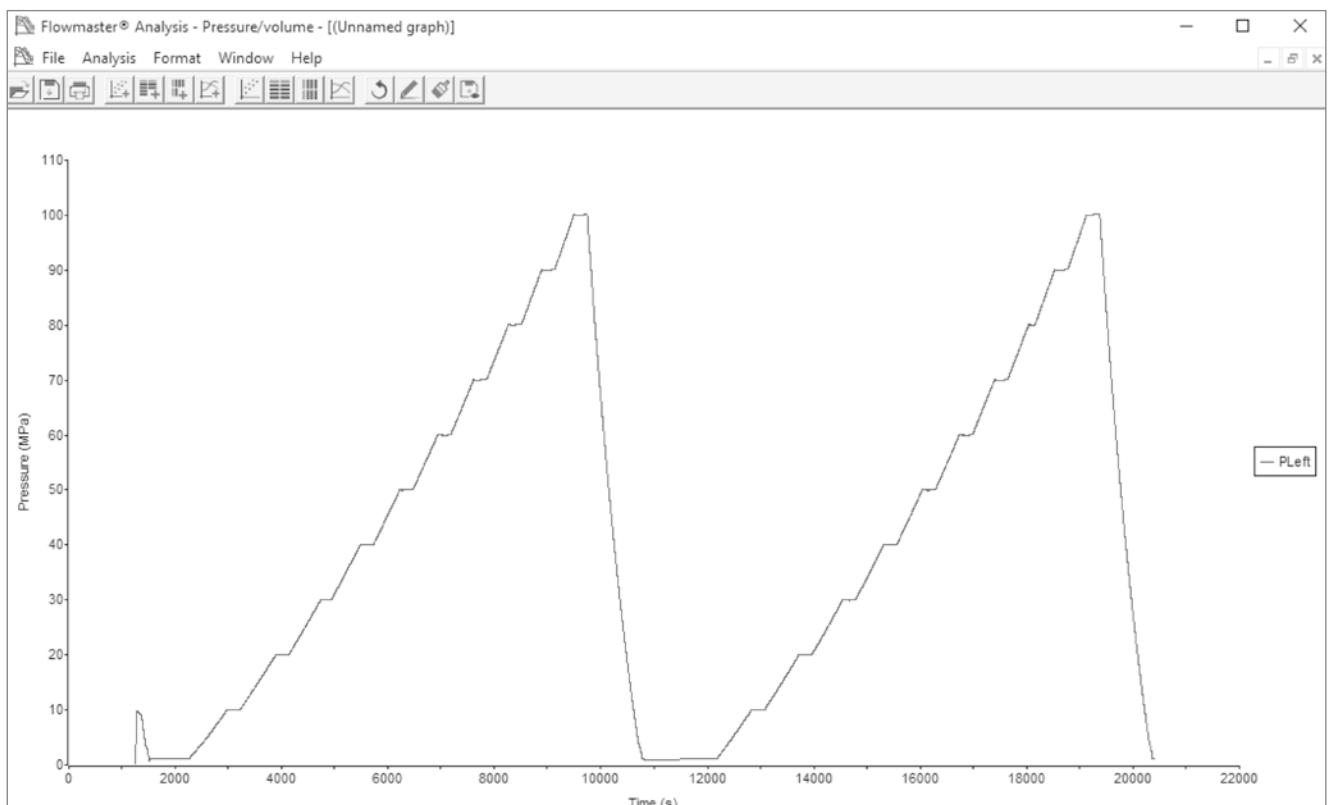


Abb. 3. Druckverlauf in Abhängigkeit von der Zeit während einer pVT-Messung an HDPE

Kapillarrheometer Rosand

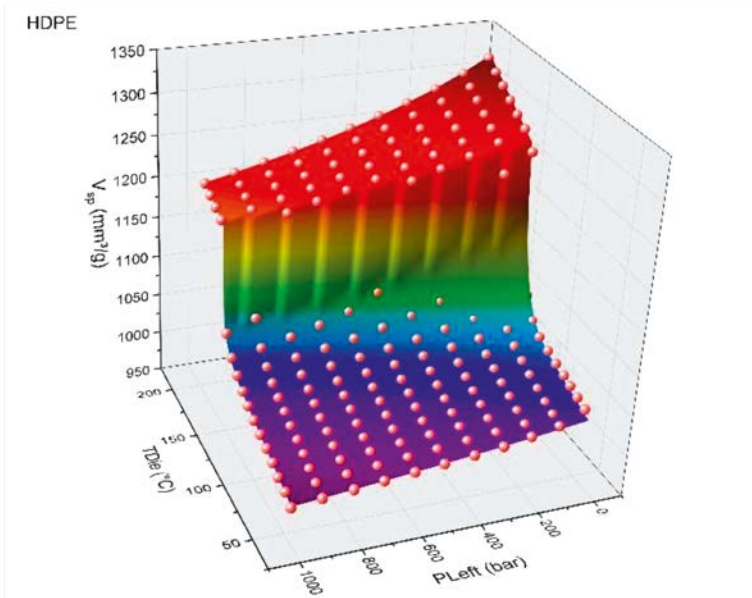


Abb. 4. Druckspezifisches Volumen-Temperatur-Programm von HDPE

unter hohen Drücken und Temperaturen. Des Weiteren können verarbeitungsrelevante Parameter für die Fließsimulation durch Anpassung der modifizierten Zwei-Domänen-Tait [3] Oberflächenfunktion an die mittels pVT-Analyse erhaltenen Daten gewonnen werden. Die Kombination der Informationen aus Scher- und pVT-Messungen leistet einen wesentlichen Beitrag zur Prozessoptimierung und trägt somit dazu bei, ressourcen-, kosten-, energie- und ökonomische Ziele zu erreichen.

Zusammenfassung

Die Untersuchung der rheologischen Eigenschaften von Materialien mittels Hochdruck-Kapillarrheometer erlaubt neben der Bestimmung der Scherratenabhängigkeit der Scherviskosität unter extrem hohen Raten ($\sim 10^8 \text{ s}^{-1}$) auch die Bestimmung von verarbeitungs- und simulationsrelevanten Parametern. Diese können beispielsweise durch pVT-Messungen ermittelt werden.

Ein Rosand-Hochdruck-Kapillarrheometer bietet Einblicke zu einem besseren Verständnis des Materialverhaltens. Die Erkenntnisse helfen Wissenschaftlern bei der Entwicklung maßgeschneiderter, innovativer Materialien und Lösungen, um industrielle Prozesse zu optimieren und somit sowohl ökonomische als auch ökologische Ziele umzusetzen.

Literaturverzeichnis

- [1] Morrison, F. A. – Understanding rheology, Oxford University Press, Oxford 2001
- [2] Macosko, C. W. Rheology: Principles, measurements, and applications; Advances in interfacial engineering series; VCH: New York, 1994.
- [3] Wang, J. PVT Properties of Polymers for Injection Molding. In Some critical issues for injection molding; Wang, J., Ed.; InTech: Rijeka, 2012.
- [4] Tait, P. G. (1888). "Report on some of the physical properties of fresh water and of sea water". Physics and Chemistry of the Voyage of H.M.S. Challenger. Vol. II, part IV.

Identifizierung von Rezyklaten mittels DSC-Analyse leicht gemacht

Dr. Omeir Khalid, Internationaler Vertrieb, und Dr. Natalie Rudolph, Management Geschäftsfeld Polymere



Einleitung

Verpackungen machen etwa 50 % der Kunststoffproduktion aus. Da Kunststoffe biologisch schwer abbaubar sind, sie jedoch auch nach Ihrer Lebensdauer eine wertvolle Ressource darstellen, ist der Fokus auf mögliche Recyclingwege von größter Bedeutung [1].

Die Mehrzahl der in Verpackungen verwendeten Kunststoffe sind Polyolefine, und zwar PP und PE wie HDPE, LDPE und LLDPE. Daher sind in unseren Recyclingkreisläufen Kombinationen dieser Materialien zu finden. Das gebräuchlichste Identifizierungswerkzeug, die Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FT-IR), ist zwar einfach zu handhaben und liefert schnelle Ergebnisse für die überwiegende Mehrheit der Kunststoffe, doch kann sie die verschiedenen Polyolefine (PO), die ähnliche chemische Strukturen und Bindungen aufweisen, nicht voneinander unterscheiden.

DSC zur Analyse der Zusammensetzung

Die dynamische Differenz-Kalorimetrie (engl. DSC) ist bekanntermaßen gut geeignet für die Analyse von gemischten Kunststoffabfällen und recycelten

PO-Mischungen [2-5]. Die signifikant unterschiedlichen Schmelztemperaturen der Materialien können zur Identifizierung der Mischungskomponenten herangezogen werden, während ihr prozentualer Gewichtsanteil auf Grundlage der gemessenen Schmelzpeakflächen ermittelt wird. In vielen Fällen überlagern sich die Peakflächen von PP und PE in diesen Mischungen jedoch, was eine mathematische Auftrennung dieser Signale notwendig macht. Dafür wurde eine Studie an HDPE-PP-Mischungen in verschiedenen Anteilen mittels DSC-Messungen, dem Software-Feature *Peak Separation* sowie der *Identify*-Datenbank in der *Proteus*®-Software durchgeführt.

Für eine eindeutige Bestimmung des Analysebereichs eines jeden Peaks wurde zur Verfeinerung die temperaturmodulierte DSC (TM-DSC) eingesetzt. Alle experimentellen Parameter sowie weitere Informationen zu den Messungen sind in der Application Note 265 zu finden.

Experimenteller Teil

Die Messungen wurden mit der DSC 214 *Polyma* mit *Concavus*®-Tiegeln mit gelochten Deckeln durchgeführt. Aber es eignen sich auch Geräte wie beispielsweise die DSC 300 *Caliris*®.

DSC im Recycling

Es wurden konventionelle DSC-Untersuchungen mit einer Heizrate von 10 K/min durchgeführt, wobei das DSC-Signal des zweiten dynamischen Aufheizsegments zur Analyse der Zusammensetzung herangezogen wurde.

Aufgetrennt wurden die sich überlagernden Schmelzpeaks von HDPE und PP mit Hilfe der Funktion *PeakSeparation*. Die so erhaltenen Einzelpeaks wurden anschließend mit den Einträgen der Datenbank *Identify* verglichen, um die in der Probe vorhandenen Polymerkomponenten zu bestimmen. Die Quantifizierung erfolgte über die erzeugten Schmelzpeakflächen; für den Erhalt aussagekräftiger Ergebnisse für die Schmelzpeakflächen (Schmelzenthalpien), die sich durch Integration der Flächen zwischen der jeweiligen DSC-Kurve und ihrer entsprechenden Basislinie berechnen lassen, muss der Temperaturbereich, in dem das tatsächliche Schmelzen der HDPE- und PP-Komponenten auftritt, korrekt festgelegt werden.

Messergebnisse

HDPE

Abbildung 1 zeigt die TM-DSC-Ergebnisse für reines HDPE. Während die durchgezogene Linie den Gesamtwärmestrom darstellt, spiegeln die gepunktete und gestrichelte Linien die reversierenden bzw. nicht-reversierenden Anteile wider. Bei der HDPE-Probe setzt das Schmelzen bereits bei 0 °C ein, was an dem bei dieser Temperatur ansteigenden nicht-reversierenden Signal ersichtlich ist. Im Fall von PP (hier nicht gezeigt) beginnt der Anstieg des nicht-reversierenden Signals bei 20 °C bis 30 °C.

Basierend auf diesen Ergebnissen wird die untere Temperaturgrenze für den Schmelzbereich von HDPE/PP-Polymerblends während der *PeakSeparations*-Auswertung auf 30 °C festgelegt. Bei dieser Temperatur überschreitet das nicht-reversierende Signal von HDPE (siehe Abbildung 1) etwa 1 % seines gesamten Integralwertes, was auf ein signifikantes Schmelzen bei dieser Temperatur hindeutet.

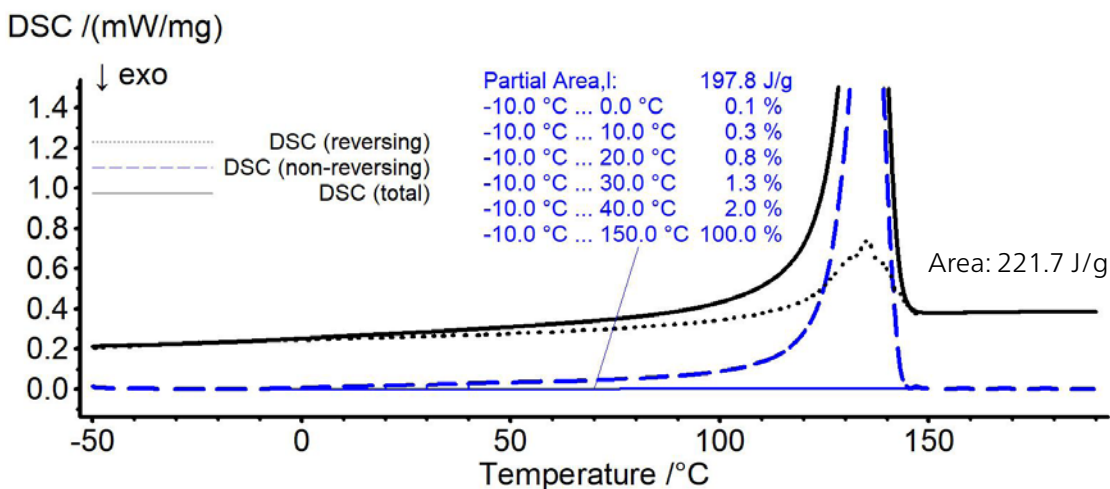


Abb. 1. TM-DSC-Ergebnisse für HDPE (Probe PE100) mit Gesamtwärmestrom-Signal (schwarze durchgezogene Linie), reversierendem Signal (schwarz gepunktete Linie) und nicht-reversierendem Signalanteil (blau gestrichelte Linie)

HDPE plus PP

In Abbildung 2 ist die DSC-Messung an einer HDPE-Probe mit 20% HDPE- und 80% PP (PE20)-Anteil als schwarze durchgezogene Linie dargestellt. Die Anwendung der Funktion *PeakSeparation* (30 °C bis 190 °C, lineare Basislinie, 2 Peaks mit asymmetrischer Form) resultiert in der blauen Kurve, die die HDPE-Komponente darstellt, und der grünen Kurve (bei höheren Temperaturen), die der PP-Komponente entspricht. Die rote Kurve spiegelt die Überlagerung der blauen und grünen Kurven wider. Sie soll sich an das tatsächliche gemessene DSC-Signal (schwarze Kurve) möglichst gut anpassen.

Nun können die neuen mathematisch erzeugten Peaks für den Vergleich mit Einträgen aus der *Identify*-Datenbank herangezogen werden, wie in Abbildung 2 am Beispiel des blauen Peaks gezeigt. Die Datenbank identifiziert die Komponente als HDPE und trägt die DSC-Kurve des HDPE-Datenbankeintrags (pink) zum direkten Vergleich in die Grafik ein.

Um die HDPE- und PP-Anteile in der PE20-Probe zu quantifizieren, muss die berechnete und in Abbildung 2 dargestellte Peakfläche von HDPE (44,0 J/g) durch die spezifische Schmelzenthalpie der reinen HDPE-Probe geteilt werden. Dieser Wert kann entweder gemessen, wenn die reine Probe verfügbar ist, oder der Literatur entnommen werden. Die Literaturwerte können jedoch aufgrund des unterschiedlichen Kristallinitätsgrades erheblich schwanken. Da die HDPE/PP-Blends durch Mischen der handelsüblichen Reinsubstanzen hergestellt wurden, war es möglich, die spezifische Schmelzenthalpie von reinem HDPE direkt mit einem Wert von 221 J/g zu bestimmen wie in Abbildung 1 dargestellt. Somit beläuft sich der berechnete HDPE-Anteil in der PE20-Probe auf 19,8 % (44,0/221,7). Gleichzeitig wurde auch der HDPE-Gehalt für weitere Anteile ermittelt (siehe Tabelle 1).

Weitere Einzelheiten zu dieser Studie sind in der Application Note 266 zu finden.

→ http://netzs.ch/AN266_DE

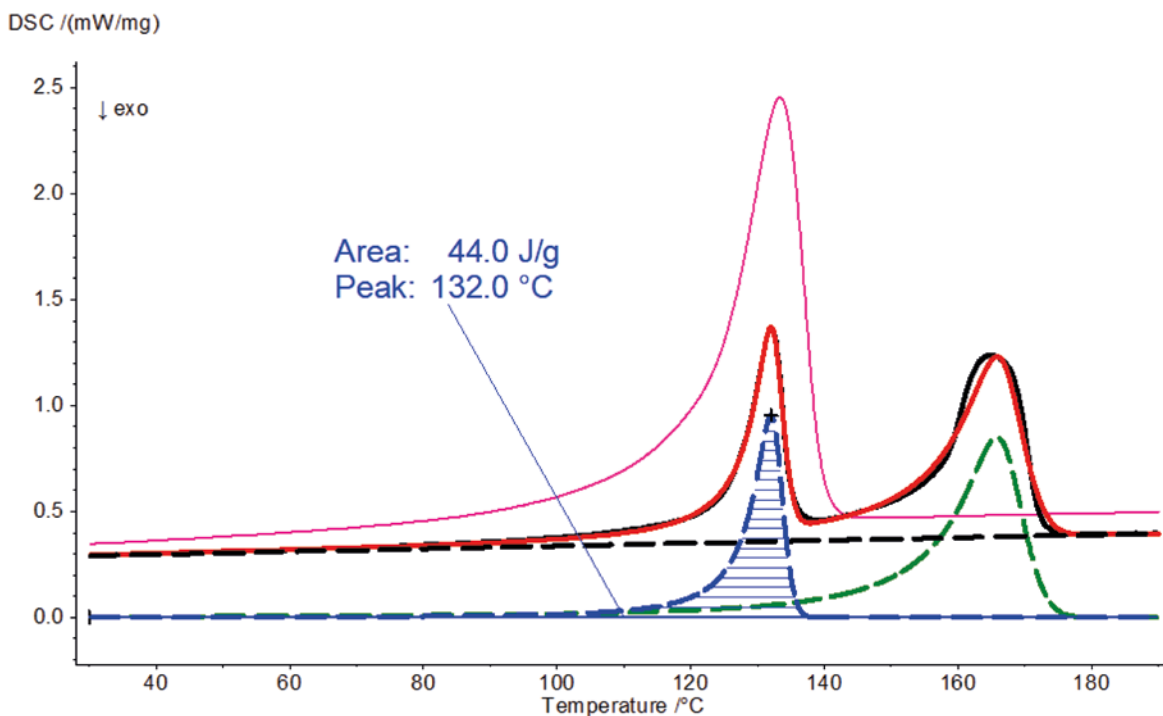


Abb. 2. Vergleichende Darstellung des DSC-Ergebnisses der Probe PE20 (schwarze durchgezogene Linie), der durch Anwendung von *Peak Separation* erzeugten Peaks für HDPE (blaue gestrichelte Kurve) und PP (grüne gestrichelte Kurve), der Summenkurve beider aufgetrennter Peaks (rot).

DSC im Recycling

Tabelle 1 HDPE-Anteil für andere Mischungen

Probe	PE10	PE20	PE30	PE40	PE50	PE60	PE70	PE80	PE90
% PE (tatsächlich)	10,3	20,5	30,0	40,2	49,8	60,0	71,0	79,1	89,9
% PE (berechnet)	9,7	19,8	29,2	39,4	49,3	57,3	70,5	79,5	88,0

Zusammenfassung

Die berechneten HDPE- und PP-Anteile, die mittels *Peak Separation* (2 Peaks) und durch Identifizierung mit der Datenbank *Identify* erhalten wurden, stimmen sehr gut mit den tatsächlichen Zusammensetzungen überein. TM-DSC ist bekanntermaßen bestens geeignet für die Unterscheidung zwischen gleichzeitig auftretenden reversiblen und nicht-reversiblen Effekten. In diesem Beispiel wird die Temperaturmodulation jedoch eingesetzt, um den Schmelzbeginn genau zu detektieren, der aufgrund der breiten Peaks mit ausgeprägten vorgelagerten Schultern – wie häufig bei Polymeren zu beobachten – manchmal schwer visuell zu bestimmen ist. Dabei konnte gezeigt werden, dass die TM-DSC eine Möglichkeit zur Verbesserung der Vorhersagequalität durch Verfeinerung des Analysebereichs darstellt.

Literaturverzeichnis

- [1] N. Rudolph, R. Kiesel, C. Aumnate, *Understanding Plastics Recycling*, 2nd edition, Carl Hanser Publishing, Munich (2020).
- [2] Å.G. Larsen, K. Olafsen, B. Alcock, Determining the PE fraction in recycled PP, *Polym. Test.* 96 (2021), 107058, <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2021.107058>.
- [3] M. Gall, P.J. Freudenthaler, J. Fischer, R.W. Lang, Characterization of composition and structure – property relationships of commercial post-consumer polyethylene and polypropylene recyclates, *Polymers* 13 (2021), <https://doi.org/10.3390/polym13101574>.
- [4] W. Camacho, S. Karlsson, NIR, DSC, and FTIR as quantitative methods for compositional analysis of blends of polymers obtained from recycled mixed plastic waste, *Polym. Eng. Sci.* 41 (2001) 1626–1635.
- [5] A. Manivannan, M.S. Seehra, Identification and quantification of polymers in waste plastics using differential scanning calorimetry, *ACS Div. Fuel Chem. Prepr.* 42 (1997) 1028–1030



Analytik-Kompetenz: Weit über die Keramikfertigung hinaus

Dr. Tim Gestrich, Gruppenleiter Thermische Analyse und Thermophysik, und Dr. Mathias Herrmann, Abteilungsleiter Sintern und Charakterisierung, Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme, IKTS, Dresden

In Deutschland werden knapp 70 % der industriell genutzten Energie für thermische Prozesse aufgewendet. Insbesondere hinsichtlich der Energieeffizienz, CO₂-Reduktion und Ressourcenschonung gilt es, komplexe Fragestellungen zu beantworten. Fast immer geht es dabei um Wechselwirkungen – etwa zwischen Temperatur, Zeit und Gasatmosphäre – und welchen Einfluss diese auf die Produkteigenschaften und Herstellungsprozesse haben. Die Arbeitsgruppe "Thermische Analyse und Thermophysik" am Fraunhofer IKTS geht thermischen Prozessen auf den Grund.

Seit den Anfängen in den 70er Jahren hat sich in den Laboren viel getan: Die einfachen Messgeräte mit analoger Datenausgabe für thermoanalytische und thermophysikalische Parameter wurden durch moderne, digitale Anlagen ersetzt. Im Zuge der Digitalisierung werden die Daten zunehmend gekoppelt und für die Modellierung thermischer Prozesse und Bauteileigenschaften nutzbar gemacht.

„Es gibt zwei große Standbeine: die thermische Analyse und die Bestimmung thermophysikalischer Eigenschaften“, erläutert Dr. Mathias Herrmann, der die Abteilung "Sintern und Charakterisierung" leitet, zu der die Arbeitsgruppe gehört. Die Forscherinnen und Forscher helfen einerseits den anderen Abteilungen am IKTS bei ihren Entwicklungen, und stehen andererseits als Forschungs- und Technologiedienstleister Industrieunternehmen zur Verfügung.

Das erste Standbein: Thermische Analyse

Der Bereich der thermischen Analyse (Abbildung 1) entstand traditionell aus der Keramik- und Hartmetallentwicklung heraus. „Wir arbeiten mit Geräten, die eine definierte thermische Behandlung bei gleichzeitiger Messung von Masse- oder Längenänderung oder auch von Energieflüssen ermöglichen. Eine unserer Spezialitäten ist dabei auch das Arbeiten unter extremen Bedingungen. Darunter verstehen wir z. B. hohe oder sehr niedrige Temperaturen (-160 bis

2400 °C) oder sehr große oder sehr kleine Probenabmessungen. Auch hohe Reinheit der Atmosphäre, Einsatz von Gasmischungen oder Dotieren gehören dazu. Genauso wie Messungen unter explosionsgefährdeten oder gesundheitsgefährdenden Atmosphären (Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Schwefelwasserstoff etc.)“, erklärt Gruppenleiter Dr. Tim Gestrich. Über die Massenänderung während des Ausheizens wissen die Forschenden genau, wann sich im keramischen Bauteil Gase bilden. Dann heißt es, die Prozesstemperatur nur noch langsam zu steigern. Ansonsten könnte der Formkörper durch das sich ausdehnende Gas beschädigt werden. Zudem kann so auch Energie eingespart werden, da man das energieintensive Aufheizen exakt steuern kann. Zur Charakterisierung der freiwerdenden Gase stehen weitere Analytoren bereit. Auf diese Weise lassen sich die Prozesse verstehen und optimieren.

Ein Beispiel für die Anwendung verschiedener Analyseverfahren zur Aufklärung der Prozesse beim Sintern von Hartmetall ist in Abbildung 2 dargestellt. Es wird das Längenänderungsverhalten (NETZSCH DIL 402 ES/1) aufgrund des Sinterns des Materials bestimmt. Der Nachweis der Reduktion von oberflächlich gebundenen Oxiden durch Kohlenstoff aus der Mischung (bei ca. 350, 750 und 950 °C) und des Aufschmelzens der metallischen Binderphase (ab ca. 1250 °C) erfolgt durch DSC-Messungen (NETZSCH DSC 404/1).



Abb. 1. Ansicht der NETZSCH-Geräte im Labor beim Fraunhofer IKTS (©Fraunhofer IKTS)

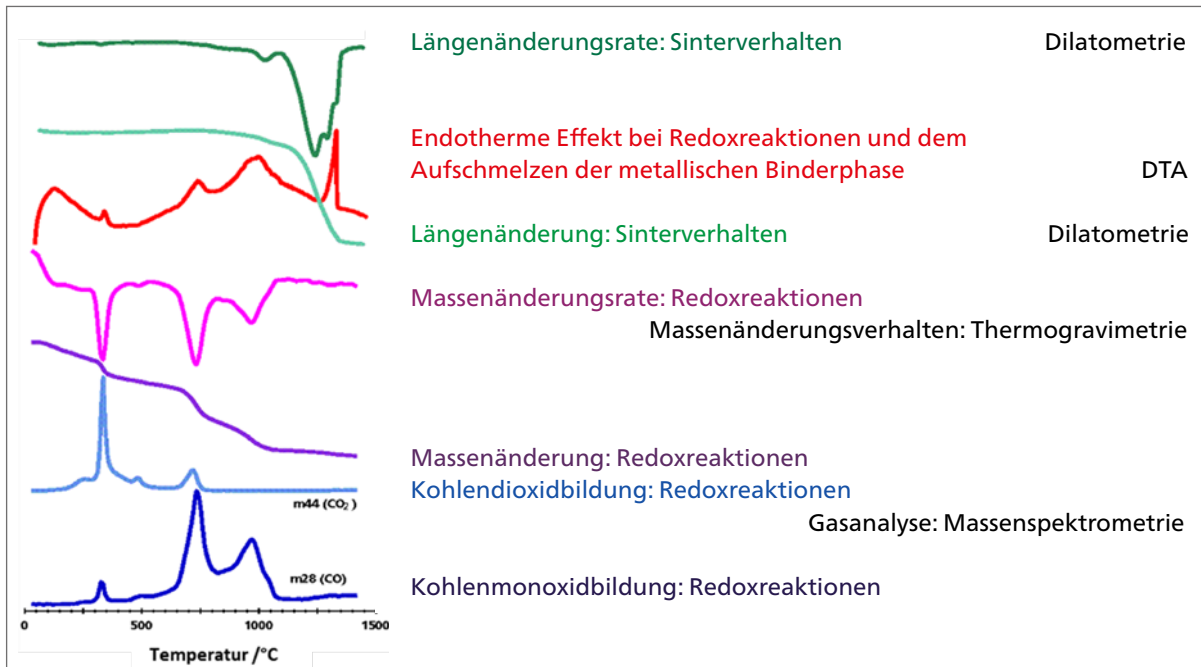


Abb. 2. „Komplexe“ thermische Analyse der Reaktionen beim Sintern von feinstkörnigem Hartmetall (©Fraunhofer IKTS)

Mittels thermogravimetrischer Untersuchungen gekoppelt mit Massenspektrometrie (NETZSCH STA 429/3 und BALZERS QMG 422) kann das Massenänderungsverhalten bei diesen Reaktionen analysiert werden. Bei tieferen Temperaturen wird ein größerer Anteil an Kohlendioxid und bei höheren Temperaturen ein höherer Anteil Kohlenmonoxid festgestellt. Außerdem können gegenüber der DSC-Messungen noch zusätzliche Ausgas- bzw. Reduktionseffekte bei ca.

300 °C (Kohlendioxidbildung) und ca. 500 °C (Kohlendioxid- und Kohlenmonoxidbildung) nachgewiesen werden, die nur mit geringen kalorischen Effekten verbunden sind.

Abbildung 3 zeigt die Analyse des Schmelzverhaltens eines Additivs für das Flüssigphasensintern von SiC-Keramik bis zu sehr hohen Temperaturen (ca. 2000 °C).

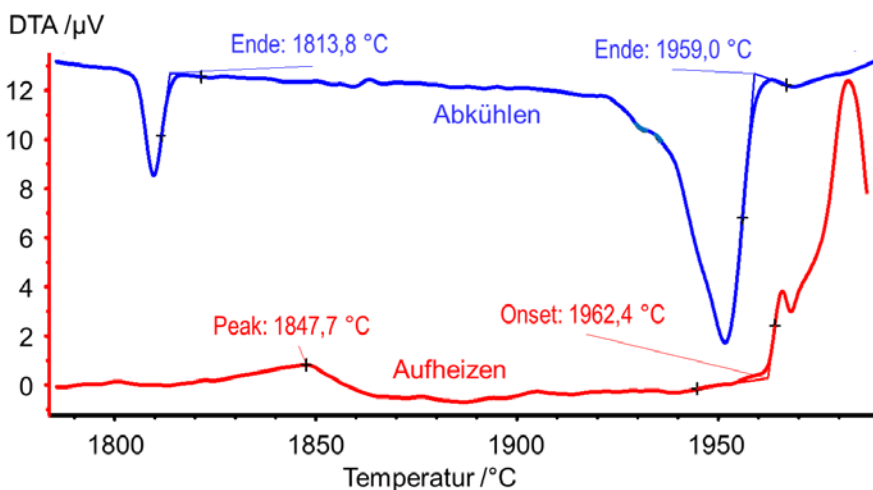


Abb. 3. Aufschmelz- und Erstarrungsverhalten eines AlN-Al₂O₃-Sinteradditivs für das Flüssigphasensintern von SiC-Keramik (©Fraunhofer IKTS)

KUNDEN FÜR KUNDEN

Die Untersuchungen wurden mit einer gut instand gehaltenen NETZSCH-STA 429 (Baujahr 1977) durchgeführt. Beim Aufheizen sind über einen breiten Temperaturbereich (ca. 1820 bis 1865 °C) endotherme Reaktionen zu beobachten, die durch die Synthese der Binderphase verursacht werden. Bei ca. 1960 °C erfolgt das Aufschmelzen und weitere oder durch die flüssige Phase beschleunigte Reaktionen zwischen den Bestandteilen der Ausgangsmischung. Beim Abkühlen beginnt die Erstarrung der Binderphase ebenfalls bei ca. 1960 °C. Ab ca. 1815 °C kommt es zu einem vollständigen eutektischen Erstarren der Binderphase.

Von optimalen keramischen Brennpzessen bis zur CO₂-freien Rohstoffherstellung

Die genaue Analyse von thermischen Prozessen ist aber nicht nur für die Keramik- oder Hartmetallherstellung interessant, sondern lässt sich auch auf andere thermische Prozesse übertragen, etwa auf Werkstoffe für Batterien. Auch für die Industrie 4.0 und den digitalen Zwilling sind solche Daten notwendig – ohne zuverlässige Werkstoffkenndaten lassen sich thermische Prozesse nicht abbilden.

Weitere Beispiele sind die Metallherstellung und die Produktion von Chemikalien. Ausgangspunkt sind oft sauerstoffreiche Verbindungen wie Erze, Sulfate oder Mineralien, die thermisch unter CO₂-Freisetzung zum

gewünschten Rohstoff umgewandelt werden. Soll die Rohstoffherzeugung künftig ohne CO₂-Ausstoß gelingen, müssen die Prozesse von fossilen Reduktionsmitteln auf Wasserstoff umgestellt werden. Bei diesen Prozessen entsteht bestenfalls nur umweltverträglicher Wasserdampf. Da dafür andere Temperaturprofile nötig sind, muss man darauf achten, dass keine unerwünschten Nebenprozesse auftreten. Optimale Endtemperaturen und Reaktionszeiten werden unter Laborbedingungen bestimmt, um solche Transformationsprozesse in der Industrie umzusetzen.

Das zweite Standbein: Thermophysikalische Analyse

Sollen Komponenten und Maschinen wie Turbinen oder Motoren optimal ausgelegt werden, müssen die thermophysikalischen Eigenschaften bekannt sein – wie Wärmeleitfähigkeit, spezifische Wärmekapazität oder Ausdehnungskoeffizient. Das Fraunhofer IKTS besitzt für diese Methoden eine DAkkS-Akkreditierung, die die hohe Qualität der Daten absichert. Die Ergebnisse sind dann die Basis für die Simulation größerer Bauteile und von Ofenprozessen. Dabei haben die Forschenden im Wesentlichen zwei verschiedene Fragestellungen im Blick: Das Werkstoffverhalten selbst und das Bauteilverhalten.



Abb. 4. Thermophysikalische Analysen helfen, Herstellprozesse für neue Substratwerkstoffe in der Leistungselektronik reproduzierbar zu gestalten und die Wärmeleitfähigkeiten signifikant zu verbessern (©Fraunhofer IKTS)

KUNDEN FÜR KUNDEN

Verbesserte Wärmeleitfähigkeiten für neue Substratwerkstoffe in der Leistungselektronik

Thermophysikalische Eigenschaften spielen auch in der Leistungselektronik eine Rolle. Hier charakterisiert Tim Gestrich mit seinem Team neue Substratwerkstoffe, die Wärme zügig abführen – etwa für Gleich- und Wechselrichter in Autos, Solaranlagen oder Windkraftanlagen (Abbildung 4). Aus kostengünstigen Rohstoffen werden z. B. Siliciumnitrid-Substrate mit Wärmeleitfähigkeiten von über 100 W/m·K entwickelt. In einem weiteren Projekt hat das IKTS neuartige Siliciumcarbid-gebundene Diamantwerkstoffe entwickelt, die Wärmeleitfähigkeiten von über 600 W/m·K aufweisen – also 50 % mehr als Kupfer. Während andere Diamantwerkstoffe unter Hochdruck hergestellt werden müssen, kommen die zugrundeliegenden Prozesse des Fraunhofer IKTS ohne hohe Drücke und damit hohen Energieaufwand aus. Um solche Herstellprozesse reproduzierbar zu gestalten sowie die ausgezeichneten Wärmeleitfähigkeiten zu erreichen, bedurfte es ebenfalls des Know-hows der Analytik-Gruppe.

Vision für die Zukunft

Die Arbeitsgruppe »Thermische Analyse und Thermophysik«, die derzeit fünf Mitarbeitende umfasst, hat bis dato mit über 500 Unternehmen zusammengearbeitet

und in den vergangenen 30 Jahren seit Gründung des IKTS Dresden knapp 70 000 Versuche durchgeführt.

Langfristig, so das Ziel der Forschenden, dürften die Analytik-Kompetenzen zunehmend für die Kreislaufwirtschaft wichtig werden. Das Recycling von Hartmetallen, bei dem kritische Rohstoffe wie Wolfram und Cobalt zurückgewonnen und wiederaufbereitet werden, ist gut etabliert. Das Recycling von technischen Keramiken und Batteriewerkstoffen (Abbildung 5) hat jedoch noch großes Potenzial. Dazu generieren die Forschenden des Fraunhofer IKTS thermische und thermophysikalische Daten über den gesamten Produktlebenszyklus, um daraus neue Strategien für die Ressourcenschonung ableiten zu können. „Wir sehen unsere Zukunft darin, unsere Daten in thermische Modellierungsprozesse zu integrieren – mit denen wir dann Herstellungs- und Recyclingprozesse sowie das Einsatzverhalten modellieren, verstehen und hinsichtlich Wärmeverbrauch und Produktqualität optimieren können“, sagt Mathias Herrmann.

Durch die sich stark entwickelnden Digitalisierungsprozesse (Industrie 4.0) können zunehmend die Parameter im Industrieprozess in Echtzeit gemessen und mit den Daten aus dem Labor korreliert werden. So lassen sich effektive zeit- und eventgesteuerte Profile für thermische Prozesse realisieren. Dafür hat sich unter anderem das Softwarepaket NETZSCH Kinetics Neo bewährt.



Abb. 5. Daten aus thermischen und thermophysikalischen Analysen bilden die Grundlage für thermische Modellierungsprozesse, mit denen sich Recyclingprozesse u. a. für Batterien optimieren lassen (©Fraunhofer IKTS)

Wir messen für Sie!

Aileen Sammler, Content Marketing Manager

Neben einer breiten Produktpalette rund um die thermische Analyse, Rheologie und Brandprüfung bietet NETZSCH ein Dienstleistungsportfolio, das unter anderem Applikationsmessungen im Auftrag beinhaltet, beispielsweise zur Minimierung von Risiken, Verbesserung der Qualität Ihrer Produkte und Einsparung von Kosten.

Auftragsmessungen – Mit hoher Genauigkeit zum Ergebnis

NETZSCH bietet eine Vielzahl von Messmethoden, die umfangreiche Informationen über die Materialeigenschaften der zu untersuchenden Proben liefern. Dazu zählen z.B. Massenänderungen, thermische Stabilität, Phasenumwandlungstemperaturen und -enthalpien, viskoelastisches und rheologisches Verhalten, Temperatur- und Wärmeleitfähigkeit, Längenänderungen usw. (siehe Tabelle). Der Temperaturbereich von -180 bis 2800 °C deckt einen großen Materialbereich ab und erlaubt auch Messungen unter extremen Bedingungen (z.B. hohe Temperatur, Vakuum etc.), die zu präzisen Ergebnissen führen. Proben können dabei in unterschiedlicher Geometrie und Konsistenz (z.B. kompaktes Probenstück, Pulver, Flüssigkeit) zur Analyse vorliegen. Unsere Kunden aus den verschiedensten industriellen Bereichen wie Automotive, Kunststoffe, Elektronik, Chemie, Luft- und Raumfahrt, Pharma, Nahrungsmittel und Kosmetik sowie Keramik usw. nutzen unsere Labordienstleistungen bereits seit Jahrzehnten.

Wir bieten Auftragsmessungen in unseren Applikationslaboren beispielsweise am Stammsitz in Selb oder NETZSCH Instruments North America, LLC, in Boston, USA, an.

Unser Angebot

Unser Angebot richtet sich nach den Bedürfnissen der Kunden und ist individuell auf das jeweilige Unternehmen/Institut zugeschnitten. Die Beratung beginnt bereits bei der Probenvorbereitung. Dieser Ansatz in Kombination mit den vielseitigen Messmethoden ermöglicht es, spezifische und detaillierte Fragestellungen unserer Kunden zu beantworten und unsere Kunden mit Interpretationen und Empfehlungen auch über den Kauf eines Gerätes hinaus zu unterstützen.



Unsere zahlreichen Service-Angebote

Während des gesamten Prozesses stehen unsere Applikationsexperten (Chemiker, Physiker, Mineralogen, Materialwissenschaftler, Ingenieure etc.) als Ansprechpartner zur Verfügung, die die Analysen in Absprache mit Ihnen durchführen und Ihnen die Ergebnisse in einer angemessenen Auswertung präsentieren. So lassen sich u.a. auch viele Produktionsprobleme durch eine Ursachenanalyse eingrenzen und die Ergebnisse daraus zu einem Lösungsansatz verarbeiten.

Ihr Vorteil

Wir liefern Messergebnisse und Interpretationen mit wertvollen Informationen zur Verbesserung der Qualität. Dies trägt dazu bei, Ausfallzeiten und Fehlerquoten zu reduzieren, die Zuverlässigkeit sowie die Kundenzufriedenheit zu erhöhen.

Unsere Kunden erhalten präzise Messergebnisse zum Verifizieren und Testen Ihrer Materialien und Komponenten, bevor sie zum Einsatz kommen.

Auftragsmessungen bieten ein hohes Kosten-Nutzen-Verhältnis, reduzieren den zeitlichen und finanziellen Aufwand und stellen gleichzeitig sicher, dass die am geeignetsten Analysemethoden eingesetzt werden.

Weitere Informationen und Kontaktmöglichkeiten finden Sie unter:

<https://analyzing-testing.netzsch.com/de/auftragsmessungen>

Tabelle 1. Methoden in unserem Applikationslabor

Verfahren	Erfassbare Informationen	Temperaturbereich	Gase	Probengröße*
Thermogravimetrie	Massenänderungen, Zersetzung, thermische Stabilität	-180 bis 2400 °C	inert, oxidierend, reduzierend, statisch, dynamisch, Vakuum	Probentiegelvolumen: bis 5 ml
Dynamische Differenz-Kalorimetrie (DSC)	Phasenumwandlungstemperaturen und -enthalpien, spezifische Wärmekapazität	-180 bis 1650 °C	inert, oxidierend, reduzierend, statisch, dynamisch	Probentiegelvolumen: bis 190 µl
Hochdruck-DSC (bis 15 MPa, 150 bar)	Phasenumwandlungstemperaturen und -enthalpien, spezifische Wärmekapazität	-50 bis 600 °C	inert, reduzierend, oxidierend, weitere Gase auf Anfrage	Probentiegelvolumen: bis 190 µl
Photo-DSC	Analyse photoinitiiertter Reaktionen, Einfluss von UV-Stabilisatoren, UV-Lichtaushärtung	-100 bis 300 °C	inert, oxidierend, dynamisch	Probentiegelvolumen: bis 85µl
Differenzthermoanalyse (DTA)	Phasenumwandlungstemperaturen	-180 bis 2400 °C	inert, oxidierend, reduzierend, statisch, dynamisch	Probentiegelvolumen: bis 900 µl
Simultane thermische Analyse (STA)	Phasenumwandlungstemperaturen und -enthalpien, spezifische Wärmekapazität, Massenänderungen, Zersetzung, thermische Stabilität	-180 bis 2400 °C	inert, reduzierend, oxidierend, statisch, dynamisch, Vakuum	DSC: 190 µl DTA: 900 µl
Emissionsgasanalyse (EGA)	Charakterisierung austretender Gase mittels MS, GC-MS oder FT-IR, gekoppelt an eine TG oder STA	-180 bis 2000 °C		auf Anfrage
Dilatometrie (DIL) und Thermomechanische Analyse (TMA)	Dimensionsänderungen, Ausdehnungskoeffizienten, Dichteänderungen	-180 bis 2800 °C	inert, oxidierend, reduzierend, oxidierend, Vakuum	Standardgröße: 25 mm, Ø 6 mm*
Dynamisch-mechanische Analyse (DMA)	Viskoelastisches Verhalten	-170 bis 600 °C	inert, oxidierend	auf Anfrage
Wärmeflussmesser (HFM) und Guarded Hot Plate (GHP)	Wärmeleitfähigkeit von Isolationsmaterialien	-20 bis 90 °C (HFM) -160 bis 600 °C (GHP)	GHP: inert, oxidierend oder Vakuum	HFM: 305 x 305 mm* GHP: max. 300 x 300 mm
Laser/Light Flash-Methoden (LFA)	Temperatur- und Wärmeleitfähigkeit	-125 bis 2000 °C	inert, oxidierend, statisch und dynamisch	Standardgröße: Ø 12,7 mm
Dielektrische Analyse (DEA)	Aushärteverhalten an reaktiven Polymeren	RT bis 400 °C		auf Anfrage
Seebeck Koeffizient (SBA)	Seebeck-Koeffizient, elektrische Leitfähigkeit	-125 bis 1100 °C	inert, oxidierend, reduzierend	max. Ø 25,4 mm
Kinetics as a Service	Umfangreiche kinetische Auswertung, Vorhersage und Prozessoptimierung. Erhältlich für verschiedene Methoden inkl. DSC, TG, STA, DIL, etc.	je nach Verfahren	je nach Verfahren	je nach Verfahren
Rotationsrheometer	Scherviskosität, Fließgrenze, Thixotropie, viskoelastische Eigenschaften, Frequenz- sowie Temperatur-Sweep	-40 bis 450 °C	Umgebungsatmosphäre, inert	auf Anfrage
Kapillarrheometer	Scher- und Dehnaviskosität, Strangaufweitung, Schmelzfestigkeit, pVT-Messungen	5 bis 500 °C	Umgebungsatmosphäre, inert	auf Anfrage

*spezielle Probengrößen auf Anfrage erhältlich

Bestimmung der Massenänderung von Mund-Nasen-Schutzmaterialien unter Feuchtigkeitseinfluss

Dr.-Ing. Roland Wetzels, Kundenschulung



Abb. 1. Beispiele für eine Stoff- und FFP2-Maske

Einleitung

Seit der weltweiten Ausbreitung des Coronavirus SARS-COV-2 ist der Mund-Nasen-Schutz Teil unseres täglichen Lebens geworden. Zunächst wurden Tücher, Schals und Stoffmasken im Alltag verwendet, jedoch aufgrund der rasanten Ausbreitung des Virus dann durch medizinische Masken ersetzt. Sobald ein Mund-Nasen-Schutz angelegt wird, befindet er sich stets im Ein- und Ausatemstrom des Trägers. Vor allem die Expirationsluft ist beim Ausatmen mit einer Feuchtigkeit von 98 % nahezu gesättigt. [1]

Infolgedessen wird das Maskenmaterial ständig befeuchtet, und die Filterfunktion verringert sich. Ferner fördert die feuchte Umgebung die Vermehrung gesundheitsschädlicher Bakterien und Pilze innerhalb des Filtermaterials und könnte so zu infektiösen Atemwegserkrankungen der Maskenträger führen. [2]

Durch den Wechsel von Stoff- zu FFP2-Masken ändert sich der Aufbau von einlagigem Baumwollstoff zu mehrlagigen Vliesen und resultiert in einem unterschiedlichen Verhalten bei der Feuchtigkeit auf- bzw. -abnahme. Dieser Unterschied lässt sich hervorragend mit Hilfe von thermogravimetrischen Messungen, bei variierenden relativen Feuchtegehalten, charakterisieren.

Messbedingungen

Sowohl aus einer FFP2- als auch aus einer Baumwollmaske wurden aus dem inneren Bereich Proben präpariert (Abbildung 1) und mittels einer STA 449 **F3 Jupiter**® mit Kupferofen, gekoppelt an den proUmid Feuchtegenerator, untersucht. Um die Proben entsprechend ihren realen Einsatzbedingungen zu charakterisieren, wurden sie mit der Maskeninnenseite zum Feuchtestrom ausgerichtet (Abbildung 2).

Messergebnisse

Abbildung 3 zeigt die erhaltenen TG-Kurven in Abhängigkeit von der Temperatur und der relativen Feuchte für die Proben aus der Stoff- bzw. FFP2-Maske.

Bei detaillierter Betrachtung der TG-Ergebnisse der Stoffmaskenprobe (schwarz) lässt sich infolge der Erhöhung der relativen Feuchtigkeit von 40 % auf 90 % bei 32 °C eine Massenzunahme von durchschnittlich 1,3 mg detektiert, was ca. 8 % entspricht. Dies ist auf die Adsorption des Wassers durch die Probe zurückzuführen. Bei der anschließenden Verringerung der relativen Feuchte auf 40 % bleibt eine Restbelastung von bis zu 0,75 % zurück. Erst durch die Temperaturerhöhung auf 80 °C wird die verbliebene Feuchtigkeit wieder komplett abgegeben. Dieses Adsorptions- und Desorptionsverhalten der Stoffmaskenprobe ist für die 5 Zyklen wiederholbar und reversibel.

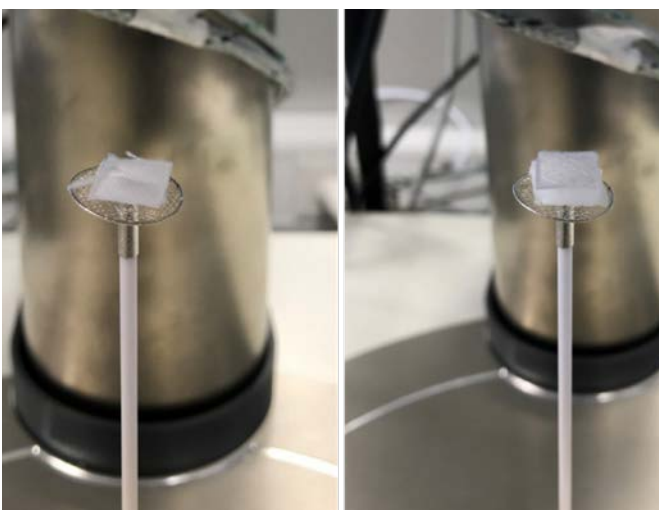


Abb. 2. Positionierung der präparierten Proben auf einem TG-Probenhalter mit Pt-Ir-Netz a) Stoffmaske b) FFP2-Maske

Auch die TG-Kurve der Probe der FFP2-Maske zeigt eine Massenzunahme, sobald der relative Feuchtegehalt bei 32 °C auf 90 % erhöht wird. Jedoch ist die Massenzunahme signifikant geringer und liegt nur bei etwa 0,2 %, was rund 0,04 mg entspricht. Die Verringerung des relativen Feuchtegehalts auf 40 % sorgt für die vollständige Abgabe der adsorbierten Feuchtigkeit. Eine Restbelastung lässt sich für die Probe der FFP2-Maske im Gegensatz zur Stoffmaske nicht detektieren. Infolgedessen trägt auch die Temperaturerhöhung auf 80 °C nicht zu einer weiteren Massenänderung bei.

Zusammenfassung

Während des Tragens eines Mund-Nasen-Schutzes wird dieser ständig der feuchten Expirationsluft ausgesetzt. Durch die Untersuchung der Massenänderung bei unterschiedlichen Feuchtegehalten, lassen sich Aussagen über die Aufnahmefähigkeit bzw. Restbelastung von Feuchtigkeit der einzelnen Maskenmaterialien treffen.

Die Probe der Stoffmaske zeigt eine stärkere Durchfeuchtung, die erst bei erhöhter Lagertemperatur vollständig abgegeben wird. Die Temperaturbehandlung bei 80 °C sorgt daher für die vollständige Trocknung der Stoffmaske und verhindert zudem die Ausbreitung von Bakterien und/oder Pilzen innerhalb des Gewebes.

Literaturverzeichnis

- [1] G. Liljestrand, A.V. Sahlstedt; Temperatur und Feuchtigkeit der ausgeatmeten Luft, Acta Physiologica, Band 46, Ausgabe 1, 1925, 94-120
- [2] M. Benboubker, B. Oumokhtar et al., Covid-19 respiratory protection: the filtration efficiency assessment of decontaminated FFP2 masks responding to associated shortages, medRxiv 021.01.18.21249976; doi: <https://doi.org/10.1101/2021.01.18.21249976>

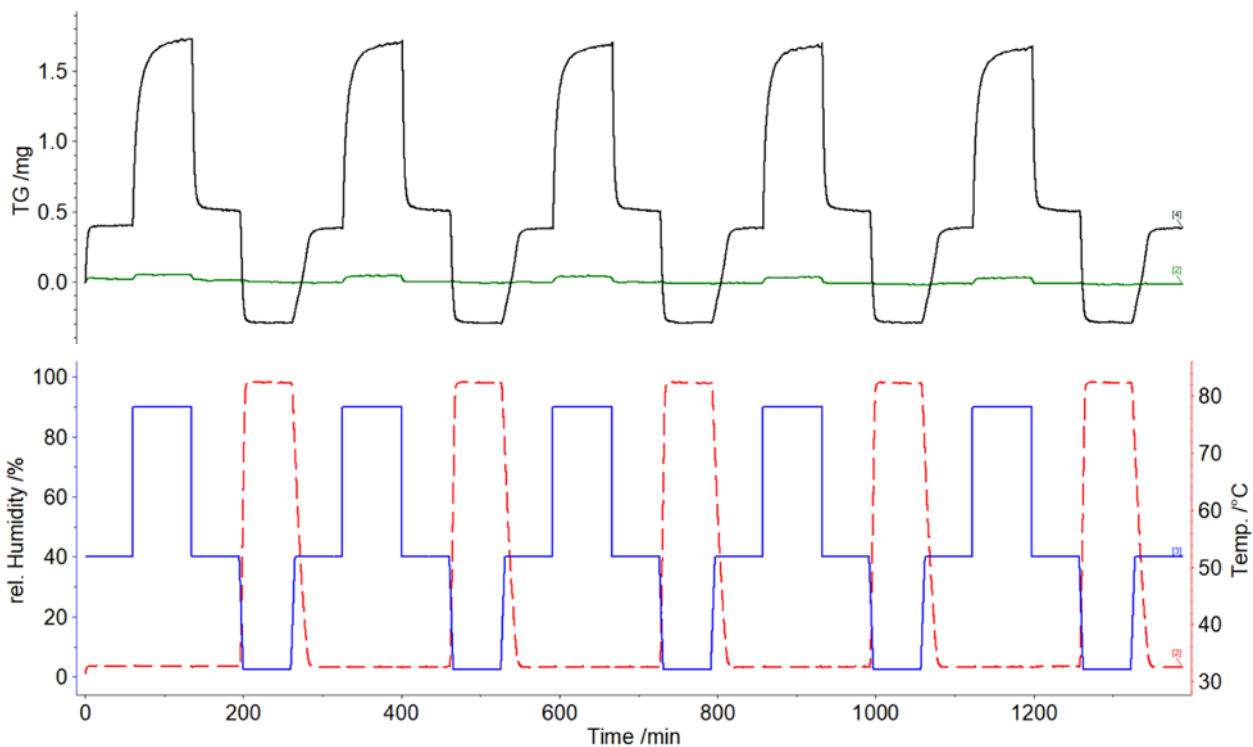


Abb. 3. TG-Ergebnis in Abhängigkeit des Temperaturprogramms sowie der relativen Feuchte für die Stoffmaskenprobe (16,3 mg, schwarz) und der FFP2-Maske (20 mg, grün)

Thermochemie von Energiespeichermaterialien

Dr. Dmitry Sergeev und Dr. Michael Müller, Institut für Energie- und Klimaforschung, Werkstoffstruktur und -eigenschaften (IEK-2), Forschungszentrum Jülich GmbH

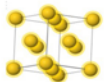
Einleitung

Hochtemperatur-Prozesse und -technologien wie beispielsweise die thermische Umwandlung (Verbrennung, Vergasung und Pyrolyse) von Biomasse, Festoxidzellen und -membranen sowie Hochtemperaturspeichermaterialien setzen ein grundlegendes Verständnis anorganischer Materialien und ihrer thermodynamischen und thermophysikalischen Eigenschaften voraus. Die wichtigsten Eigenschaften dieser Materialien lassen sich anhand von Phasendiagrammen (Struktur, Phasenumwandlungstemperaturen und Konzentration), der Bildungs- und Phasenumwandlungsenthalpie, der Wärmekapazität, der thermodynamischen Aktivität oder der Gibbs-Energie von Lösungen, der Zusammensetzung und des Partialdampfdrucks der Gasphase, der

Dichte, der Wärmeausdehnung und der Viskosität darstellen. Alle diese Eigenschaften lassen sich in einer einheitlichen thermodynamischen Datenbank kombinieren, die nach der Calphad¹-Methode erstellt wird (Abbildung 1). Die Kombination von experimentellen Ergebnissen mit der Calphad-Methode ermöglicht die Beschreibung der relevanten thermophysikalischen Eigenschaften von Mehrkomponentensystemen.

NETZSCH-Geräte beim Forschungszentrum Jülich

Um alle genannten Themenbereiche abzudecken, werden in unseren Laboren insgesamt 19 Geräte für die thermochemische Analytik eingesetzt, mit denen die thermodynamischen Eigenschaften in einem



Feste und flüssige Phase

Differenz-Thermo-Analyse (DTA/TG)

Temperatur der Phasenübergänge

Wärmestrom-Kalorimetrie (DSC)

Wärmekapazität und Wärme der Phasenumwandlungen

Drop-Kalorimetrie

Enthalpie-Inkrement

Probe bei Raumtemperatur

$$H_T^\circ - H_{298.15}^\circ = \int_{298.15}^T C_p^\circ(T) dT$$

Methoden

CALPHAD

Thermodynamische Datenbank

Abb. 1. Methodik für die Erstellung einer thermodynamischen Datenbank

weiten Temperaturbereich von -150 °C bis 2800 °C ermittelt werden können. Neun dieser DTA/TG-, DSC-, DIL- und SKIMMER/DTA/TG-Geräte stammen aus dem Haus NETZSCH (Abbildung 2).

PCM-Screening

Eines unserer aktuellen Projekte ist PCM²-Screening 2: Die Auswertung eutektischer Mischungen für den Einsatz als PCM: Thermodynamische Modellierung und experimentelle Methoden, das vom

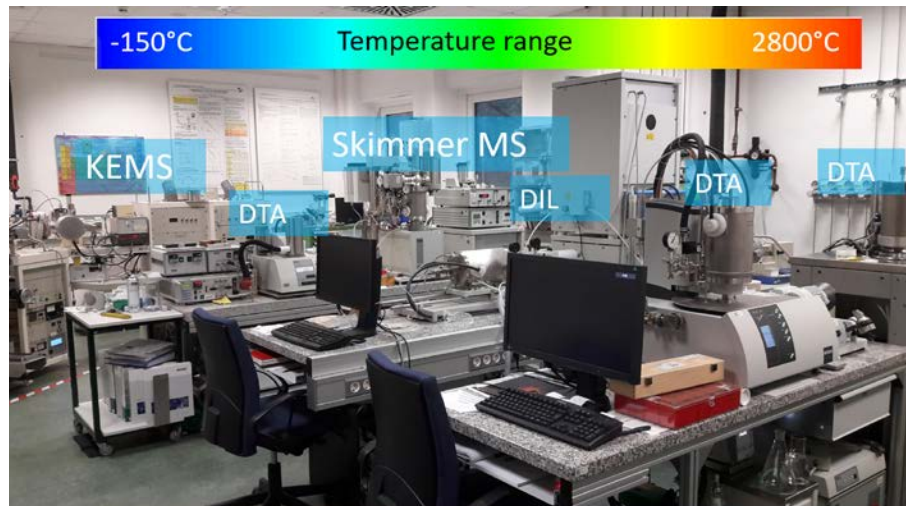
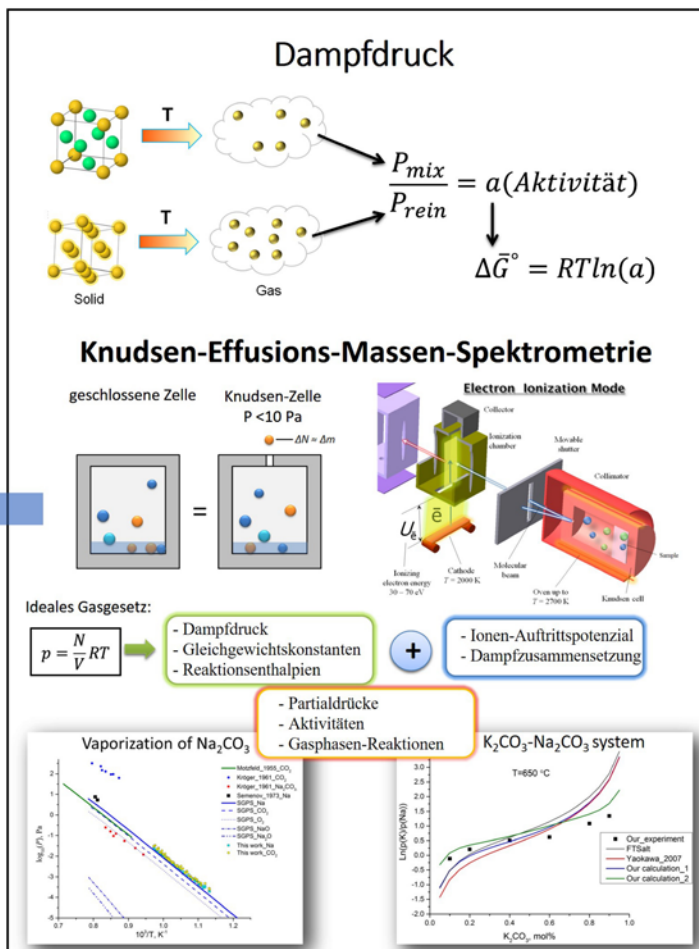


Abb. 2. Eines der Thermochemie-Labore am IKE-2 des Forschungszentrums Jülich



Gasphase



Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz aufgrund eines Beschlusses im Rahmen der Projekte PCM-Screening (FKZ 03ET1441) und PCM-Screening 2 (FKZ 03EN6005D) gefördert wird. Bei diesem Projekt arbeiten wir mit unseren Projektpartnern der BTU Cottbus, der TU Dresden und GTT-Technologies aus Herzogenrath zusammen. Wir suchen nach geeigneten Salzmischungen, die sich als thermische Hochtemperaturenergiespeicher eignen.

Salzsysteme – Kontinuierliche Stromspeisung

Salzsysteme werden in vielen wichtigen Industriezweigen wie der Metallurgie, der Nuklearindustrie und der Solarenergie als Wärmeträger oder chemische Reaktionsmittel eingesetzt. Im Gegensatz zu Photovoltaik und Windkraft bieten Solarkraftwerke durch Integration von thermischen Speichersystemen die Möglichkeit einer kontinuierlichen Stromspeisung in das Netz, unabhängig von tageszyklischen Schwankungen der Sonneneinstrahlung.

Für diese Projekt werden die preisgünstigen, verfügbaren Salze Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} // Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} ausgewählt. Die wichtigsten Anforderungen an die Salzmischungen sind dabei eine hohe Energiedichte, eine geeignete Phasenumwandlungstemperatur, eine gute Wärmeleitfähigkeit, geringe temperaturabhängige Volumenänderungen, eine geringe Flüchtigkeit sowie thermische und chemische Stabilität.

¹ CALPHAD steht für for CALculation of PHase Diagrams, Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry

² PCM steht für Phasenwechselmaterial, Latentwärmespeichermaterial

Thermische Stabilität mittels STA

Vor Beginn der thermodynamischen Untersuchungen empfiehlt es sich, die thermische Stabilität des zu analysierenden Systems zu bestimmen, um den möglichen Temperaturbereich unter offenen oder geschlossenen Bedingungen festzulegen. Die einfachste Art und Weise, dies zu überprüfen, ist die Anwendung von TG/DTA mit einer kontinuierlichen Heizrate, z. B. 5 K/min, was einen schnellen Überblick über das Probeverhalten (Abbildung 3) gibt. Im Vergleich zum thermodynamischen Gleichgewicht, bei dem eine Heizrate von 0 K/min angenommen wird, ist die Heizrate von 5 K/min jedoch hoch.

In der Thermodynamik repräsentiert der Dampfdruck die thermische Stabilität des Systems, was durch die Hertz-Knudsen-Langmuir-Gleichung beschrieben werden kann. Daher ist die „schrittweise“ TG/DTA (Abbildung 4) ein informativerer Ansatz im Vergleich zur kontinuierlichen Methode. Aus Abbildung 4 ist ersichtlich, dass bei 400 °C für $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, gemessen mit der STA 449 **F3** unter Argonatmosphäre, eine Verdampfungsrate von 0,02 mg/h detektiert wurde. Zu beachten ist, dass dieser Wert von der Größe der Deckelöffnung eines DTA-Tiegels und der Diffusionsrate der Gase abhängt. Dieser Wert entspricht dem Dampfdruck von etwa 10^{-2} Pa, der parallel dazu in unserem Labor mittels Knudsen-Effusions-Massenspektrometrie (KEMS) gemessen wurde. Die wichtigste Spezies in der Gasphase (NO , O_2 und NO_2) der Zersetzungsreaktion von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ wurden nachgewiesen.

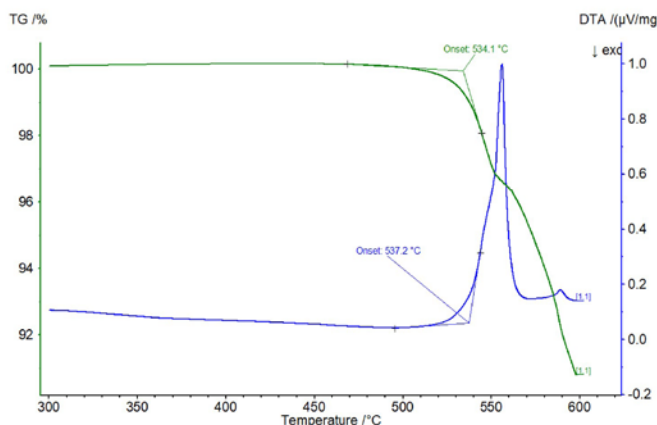


Abb. 3. Kontinuierliche TG/DTA-Ergebnisse für $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

Die Temperaturabhängigkeit der Verdampfungsrate auf Grundlage der TG/DTA-Ergebnisse für die Zersetzungs-/Verdampfungsreaktionen von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, NaNO_3 und KNO_3 ist in Abbildung 5 dargestellt und kann gemäß der Clausius-Clapeyron-Gleichung berücksichtigt werden. Diese Ergebnisse bieten die Möglichkeit zur Bestimmung und Validierung der Bildungsenthalpie in den thermodynamischen Datenbanken.

Phasenübergänge

Bei der Bestimmung von Phasenumwandlungstemperaturen des ternären $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - KNO_3 - NaNO_3 -Systems wurden mittels DTA-Messungen Unterkühlungseffekte beobachtet. Es wurde festgestellt, dass diese Mischungen Nitratgläser bilden und durch Wärmebehandlung nahe der Schmelztemperatur rekristallisieren. In Abbildung 6 sind die DTA- und DIL-Kurven der 1. und 2. Aufheizung der $43\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - $41(\text{KNO}_3)_2$ - $16(\text{NaNO}_3)_2$ -Mischung dargestellt.

Während der ersten Aufheizung der DTA-Messung konnte ein exothermer Effekt beobachtet werden, der auf die Rekristallisation der Glasphase zurückzuführen ist. Dieser Effekt konnte durch ein spezielles Temperaturprogramm (isotherme Aufheizung auf 100 °C und langsame Abkühlung auf Raumtemperatur) vermieden werden. Nach einer erneuten Aufheizung trat der exotherme Effekt nicht mehr auf, ein Beweis, dass die ursprünglichen Komponenten im Gleichgewicht sind. Das gleiche Temperaturprogramm wurde auch für die

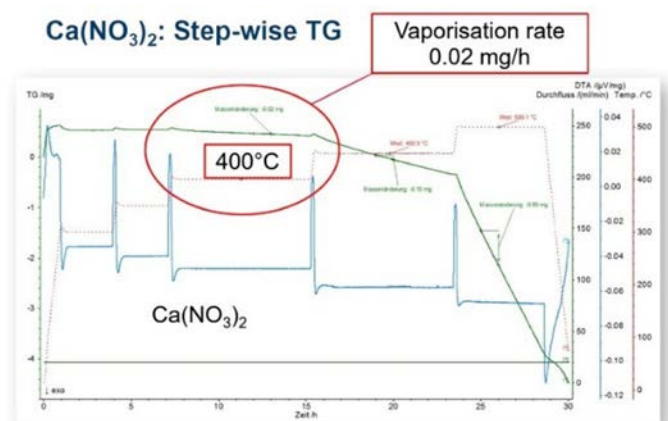


Abb. 4. Stufenweise TG/DTA-Ergebnisse für die Bestimmung der Verdampfungsrate von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

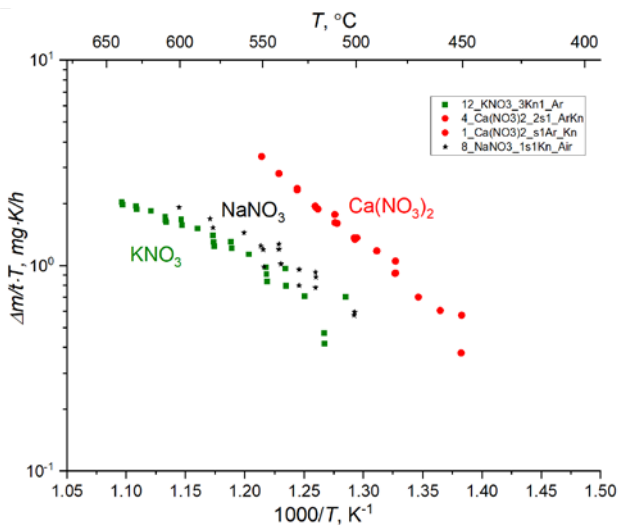


Abb. 5. Temperaturabhängige Verdampfungsrate auf Basis der TG/DTA-Ergebnisse für Zersetzungs-/Verdampfungsreaktionen von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, NaNO_3 und KNO_3

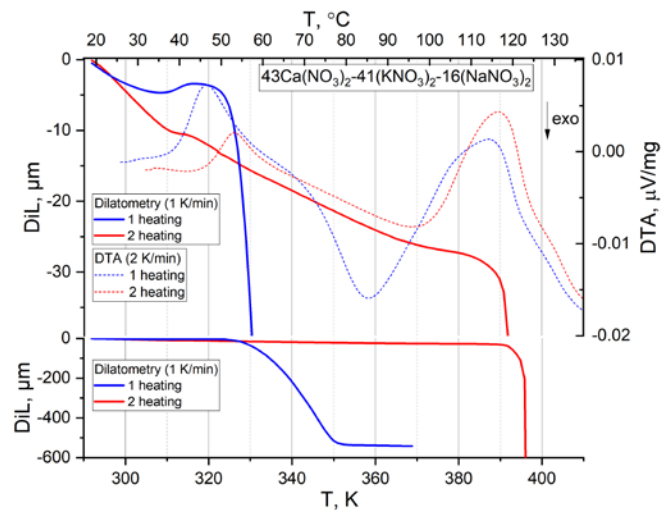


Abb. 6. DTA- und DIL-Ergebnisse für die 1. und 2. Aufheizung der $43\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - $41(\text{KNO}_3)_2$ - $16(\text{NaNO}_3)_2$ -Mischung

Dilatometer-Messungen angewandt (Abbildung 6). Es ist zu erkennen, dass die erste Aufheizkurve (blaues DIL-Signal) auf ein bestimmtes Niveau abfällt, ein Anzeichen für die Schrumpfung der Probe, verbunden mit einem exothermen DTA-Effekt. Die zweite DIL-Aufheizkurve (rotes DIL-Signal) zeigt eine langsame Schrumpfung der Probe unter 110°C , danach nimmt das Signal aufgrund des vollständigen Schmelzens schnell ab. Die ermittelte Schmelztemperatur der Probe liegt bei 124°C .

Zusammenfassung

Diese Beispiele zeigen nur einen kleinen Teil der erhaltenen Ergebnisse und weisen auf die Notwendigkeit hin, verschiedene Techniken für ein besseres Verständnis der thermischen Effekte von Materialien zu kombinieren. Eine ausführlichere Beschreibung unserer Untersuchungen von Salzsyste-men ist in den im Literaturverzeichnis aufgeführten Veröffentlichungen zu finden.

Literaturverzeichnis

- [1] D. Sergeev, D. Kobertz, and M. Müller, "Thermodynamics of the NaCl-KCl System," *Thermochim. Acta*, vol. 606, pp. 25-33, 2015, doi: 10.1016/j.tca.2015.03.003.
- [2] D. Sergeev, E. Yazhenskikh, D. Kobertz, K. Hack, and M. Müller, "Phase equilibria in the reciprocal NaCl-KCl- NaNO_3 - KNO_3 system," *Calphad*, vol. 51, pp. 111-124, 2015.

- [3] D. Sergeev, B. H. Reis, I. Dreger, M. T. Baben, K. Hack, and M. Müller, "Thermodynamics of the $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ – NaNO_3 system," *Calphad*, vol. 67, p. 101688, 2019/12/01/ 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2019.101688>.
- [4] D. Sergeev et al., "Comprehensive Analysis of Thermodynamic Properties of Calcium Nitrate," *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 134, pp. 187-194, 2019.
- [5] D. Sergeev, E. Yazhenskikh, D. Kobertz, and M. Müller, "Vaporization behavior of Na_2CO_3 and K_2CO_3 ," *Calphad*, vol. 65, pp. 42-49, 2019/06/01/ 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2019.02.004>.
- [6] D. Sergeev et al., "Experimental study of thermodynamic properties and phase equilibria in Na_2CO_3 - K_2CO_3 system," *Calphad*, vol. 71, p. 101992, 2020/12/01/ 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2020.101992>.
- [7] J. Qi, E. Yazhenskikh, M. Ziegner, G. Wu, M. Müller, and D. Sergeev, "Experimental study and thermodynamic assessment of thermodynamic properties of pure Li_2CO_3 and K_2CO_3 ," *Calphad*, vol. 78, p. 102452, 2022/09/01/ 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2022.102452>.
- [8] D. Sergeev, E. Yazhenskikh, N. Talukder, D. Kobertz, K. Hack, and M. Müller, "Thermodynamics of the reciprocal NaCl-KCl- NaNO_3 - KNO_3 system," *Calphad*, vol. 53, pp. 97-104, 6// 2016, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.calphad.2016.04.001>.

Auf das Interface kommt es an! GC-MS-Kopplung mit der neuen externen VAB300x

Dr. Michael Schöneich, Applications Scientist



Abb. 1. STA 449 F1 Jupiter® mit GC-MS-Kopplung und Valve Box VAB300x

Einleitung

Die Kombination von Thermogravimetrie (TG) und Emissionsgasanalyse (EGA) ist aus der Welt der Materialanalyse nicht mehr wegzudenken. Die gleichzeitige Untersuchung von thermisch induzierten Massenänderungen und den damit einhergehenden Ausgasungsprodukten erlaubt einen tieferen Einblick in den Ursprung des beobachteten Materialverhaltens und führt schlussendlich zu einem besseren Verständnis der Materialeigenschaften und deren Anwendungsmöglichkeiten.

Neben den etablierten direkten Kopplungsansätzen mit Infrarotspektroskopie (TG-IR) und Massenspektrometrie (TG-MS) stellt die Kopplung zu einem GC/MS-System eine weitere Möglichkeit dar.

Das Interface

Bei der Kombination zweier Methoden steht die Funktionsweise der einzelnen Instrumente im Vordergrund. Darüber hinaus müssen jedoch die Unterschiede beider Methoden bei der Kopplung überwunden werden. Gelingen kann dies mit einem Kopplungsinterface, das speziell für diese anspruchsvolle Aufgabe

konzipiert wurde, wie das neue VAB300x von NETZSCH (Abbildung 1). Dieses zeichnet sich durch folgende Eigenschaften aus:

- GC-MS-herstellerunabhängiger Kopplungssatz mittels externem Interface
- Einfache technische Anbindung des GC-MS-Systems mittels Integration über den Standard-S/SL-Injektor
- "All in One"-Prinzip – Integration der notwendigen Peripherie (z.B. Pumpe, Filter, Gasflusssteuerung)

Das Funktionsprinzip der Kopplung

Ausgehend vom beheizten Auslasssystem der TG werden die Ausgasungsprodukte mittels beheizter Transferleitung zum Interface geleitet. Das Interface selbst besteht aus einem bis max. 350 °C beheizbaren 2-Positionsschaltventil, welches es erlaubt, ein definiertes Gasvolumen (bis zu 500µl) zwischen zwei voneinander separierten Gasströmen auszutauschen (Abbildung 2). Dies ermöglicht den einfachen Transfer der Ausgasungsprodukte der Thermowaage in den Trägergasstrom des GC/MS-Systems.

Dort angekommen wird das Gasgemisch basierend auf dessen physikalischer Wechselwirkung mit dem Säulenmaterial in die einzelnen Gasbestandteile getrennt und im Anschluss mittels Massenspektrometrie analysiert.

Das Beispiel

Die TG-GC/MS-Kopplung zeichnet sich speziell durch die Fähigkeit aus, auch komplexe Gasgemische hinsichtlich ihrer Einzelkomponenten aufzutrennen. Somit eignet sie sich besonders für die Untersuchung von komplexen Proben bzw. Reaktionen, wie sie beispielsweise bei Polymeren, Biomasse, Pharmazeutika und Lebensmittel auftreten.

Beispielhaft ist in Abbildung 3 das Ausgasungschromatogramm von Instantkaffee aus der Applikation Note AN 230 „Wie lassen sich Restmengen von Koffein in entkoffeinierten Instantkaffee nachweisen“ wiedergegeben. Neben Koffein als Hauptkomponente kann eine Vielzahl weiterer meist aromatischer Verbindungen detektiert werden, zwischen denen mittels direkter Methode (MS/IR) nicht hinreichend unterschieden werden kann.

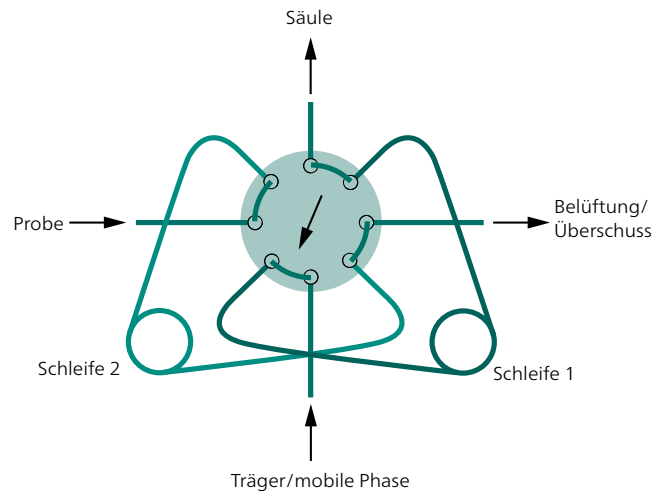


Abb. 2. Funktionsprinzip der VAB300x

Weitere Informationen sind in der Application Note 230 zu finden → http://netzs.ch/AN230_DE

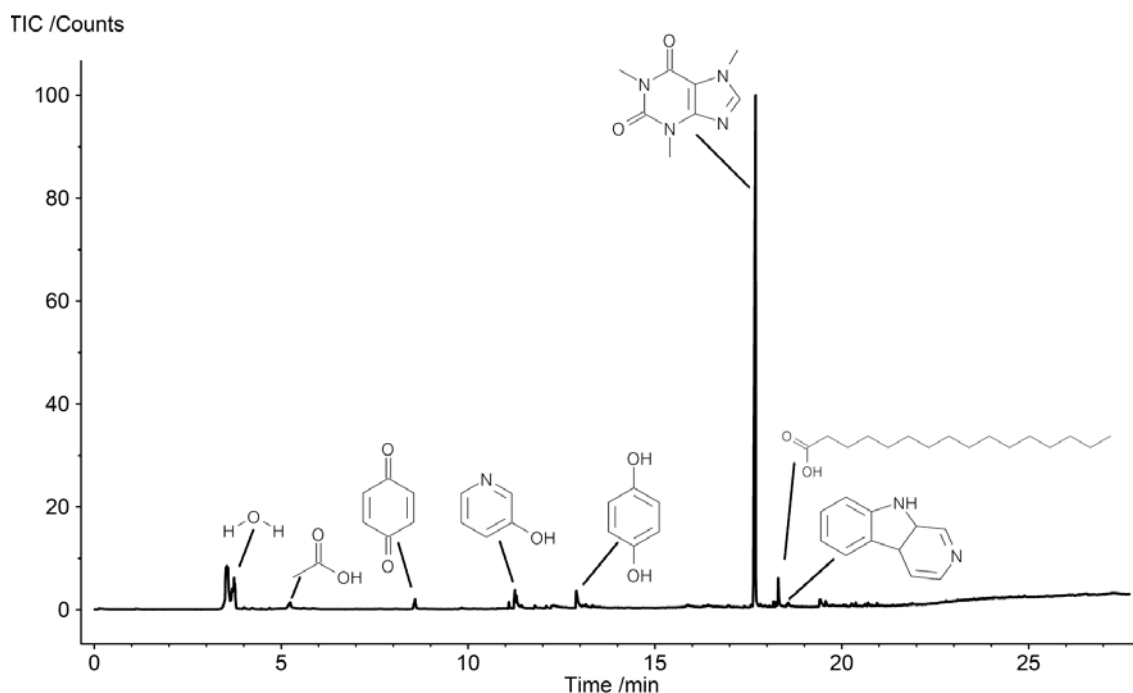


Abb. 3. Ausgasungschromatogramm von Instantkaffee aus Application Note 230

Veranstaltungen & mehr



NETZSCH-Gerätebau GmbH



2022 durften wir mit Freude und auch ein wenig Stolz gemeinsam mit Ihnen unser 60-jähriges Firmenjubiläum feiern. Jeden Monat stellten wir in diesem Zusammenhang eines unserer Geräte vor und beleuchteten den Verlauf seiner Entwicklung und die damit verbundenen Applikationen. All diese spannenden und unterhaltsamen Geschichten aus 60 Jahren finden Sie auf unserem Blog oder einfach und bequem über den QR-Code.



Daneben haben wir anlässlich unseres 60-jährigen Bestehens am 4. Juli 2022 erstmalig eine Hausmesse an unserem Firmensitz in Selb veranstaltet.



Interessante Vorträge von externen, renommierten Unternehmen, aber auch interne Referenten gaben Einblicke in aktuelle Forschungsthemen und stellten technologische Lösungen vor. Doch damit nicht genug: Die zahlreichen Besucher nutzten die Gelegenheit, unsere thermoanalytischen Geräte kennenzulernen, mit Produktspezialisten zu sprechen und an einer Führung durch unser Applikationslabor teilzunehmen.



Für uns war es die beste Messe in diesem herausragenden Jahr, und es war sicherlich nicht unsere letzte Hausmesse.

Bereits heute möchten wir Sie zur nächsten Veranstaltung dieser Art einladen und würden uns freuen, Sie in Selb begrüßen zu dürfen!

Treffen wir uns virtuell!

Sie können sich für alle Webinare kostenlos auf unserer Website anmelden. Nachfolgend eine kleine Auswahl für die Monate Januar, Februar und März.

19. Januar 2023:

Vortragende: Dorothea Stobitzer
Thema: Hochtemperatur-Applikationen

7. Februar 2023

Vortragende: Dr. Elena Mouhkina
Thema: Thermisches Risikomanagement

22. März 2023:

Vortragender: Markus Hehn
Thema: STA (Grundlagen, Messprinzip, Ausstattung ...)

Weitere Webinare finden Sie unter
www.netzsch.com/webinars



Das Morgen gemeinsam gestalten

Im Mai hatten wir das große Vergnügen, Gastgeber der ersten NETZSCH FUTURE DAYS zu sein. Sie waren eine spannende Mischung aus Vorträgen und Interviews aus dem Bereich Materialwissenschaften mit den vier Kernthemen:

- Pharma & Life Science
- Batterien & Isolationsmaterialien
- Intelligente Fertigung & Intelligente Labore
- Additive Fertigung

Wir hoffen, wir konnten Ihnen mit dieser interessanten Themenauswahl die künftigen Herausforderungen an Materialien näherbringen und Sie auf eine interessante Reise mitnehmen. Gemeinsam gestalten wir die Zukunft neu!

Sie haben unsere FUTURE DAYS verpasst? Hier können Sie sie nochmals anschauen:

<https://www.futuredays-netzsch.com/de>



NEU: Zubehörkatalog für Kinexus-Rheometer



Unser neuer Zubehörkatalog für Kinexus -Rheometer

Unsere Kinexus-Rotationsrheometer zeichnen sich durch multifunktionale Lösungen aus, die sich einfach an Ihre Bedürfnisse anpassen lassen und ein breites Spektrum von Anwendungen abdecken.

Zu diesem Zweck bieten wir eine Vielzahl verschiedener Temperiermodule, Platten, Außen- und Innenzylinder sowie spezielles Zubehör an. Die breite Palette an Messgeometrien ist optimiert für die rheologische Charakterisierung komplexer Flüssigkeiten und viskoser Feststoffe, einschließlich Dispersionen, Emulsionen, Polymer- und Tensidlösungsmittel, Pasten und Gelen.

Um Ihnen einen schnellen und einfachen Überblick über die Vielfalt des NETZSCH-Zubehörs für die Kinexus-Serie zu ermöglichen, haben wir diesen neuen, praktischen Katalog für Sie zusammengestellt.

Sie finden ihn auf unserer Website

<https://analyzing-testing.netzsch.com/de>

oder direkt über den QR-Code:



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, Ligia Elena de Souza

Layout:
Doris Forst, Daniela Gäbler

Übersetzungen:
Doris Forst, Nicole Unnasch

Copyright
NETZSCH-Gerätebau GmbH, 12/22