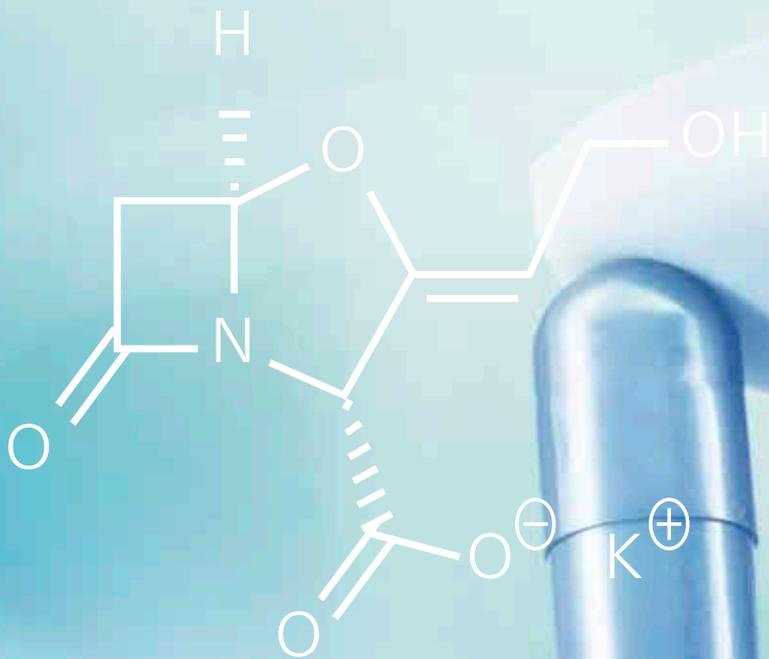


# ONset

**NETZSCH**

KUNDENMAGAZIN

Ausgabe 18 | August 2018



NETZSCH  
Goes Pharma ...

# Inhalt

- 4 TITEL | *Nevio* – Der neue Name für thermische Analyse in der pharmazeutischen Forschung und Qualitätskontrolle
- 8 *Aëolos® Quadro*: Kleinen und großen Molekülen auf der Spur
- 11 DEA 288 *Ionic* – Spitzentechnologie, bereit für die Herausforderungen der intelligenten Fertigung
- 14 *Kunden für Kunden*: Die NETZSCH-Thermokinetik- Simulationssoftware in der Herstellung von TiO<sub>2</sub> Photokatalysatoren
- 18 *Tipps & Tricks*: DIL/TMA – Auch spezielle Proben lassen sich handhaben
- 20 Verbessern Sie die Energieeffizienz Ihres Unternehmens mit Geräten von NETZSCH
- 22 SKT 2018 – die 7. Selber Kopplungstage
- 23 Veranstaltungen
- 24 Impressum



11



18



23



## Liebe Leserin, lieber Leser,

ich freue mich, Ihnen heute mit der 18. Ausgabe des **onsets** unsere neueste Geräteserie NETZSCH-*Nevio* präsentieren zu dürfen. Ausgestattet mit der innovativen Software-Entwicklung *Proteus® Protect* bieten wir Ihnen mit der DSC 204 **F1 Nevio**, TG 209 **F1 Nevio**, DSC 214 *Nevio* und TG 209 **F3 Nevio** eine neue Generation, die speziell auf die Charakterisierung von Pharmazeutika, Lebensmittel und Kosmetika ausgerichtet ist.

Im Bereich Gasanalytik haben wir ebenfalls etwas Neues zu bieten. Die Weiterentwicklung unseres Massenspektrometers stellt mit der vollständigen Integration in die NETZSCH-*Proetus®*-Software einen echten Fortschritt in der Gasdetektion dar – begeben Sie sich auf „Spurensuche“ mit unserem neuen *Aëolos® Quadro*.

Mit der innovativen DEA 288 *Ionic*, dem Komplettpaket zur Untersuchung des Aushärteverhaltens reaktiver Harzsysteme – auch im Prozess, sind Sie in der Prozessanalytik gewappnet für die intelligente Fertigung von Morgen.

Unter der Rubrik *Kunden für Kunden* zeigen Ihnen Andreas Vogel und Dr. Frank Kern vom Institut für Fertigungstechnologie keramischer Bauteile der Universität Stuttgart, wie sich Problemstellungen bei der Herstellung von TiO<sub>2</sub>-Photokatalysatoren mit der Simulationssoftware NETZSCH-Thermokinematik lösen lassen.

Mit den Tipps & Tricks unserer Dilatometer-Spezialisten werden Sie Experte für die Probenvorbereitung – egal, ob Sie Pulver/Pasten, Wachse oder Flüssigkeiten zur Messung vorbereiten müssen.

Die neue STA 449 *Jupiter®*-Serie mit *Eco*-Prädikat ist für einen energiebewussten Einsatz im Labor konzipiert – unser Beitrag zum Thema Energie- und Kostenbewusstsein im Laboralltag wird Ihnen auf Seite 22 vorgestellt.

Besonders ans Herz legen möchte ich Ihnen zu guter Letzt die SKT 2018 – die mittlerweile 7. Selber Kopplungstage „Thermische Analyse mit Emissionsgasanalyse“ vom 16. bis 18. Oktober in Selb. Nutzen Sie die Gelegenheit, sich mit Experten und Anwendern aus aller Welt auszutauschen, egal ob Sie bereits ein Routinier sind oder noch wenig Erfahrung auf dem Gebiet der Kopplungstechniken haben.

Jetzt wünsche ich Ihnen viel Spaß beim Lesen und hoffe, dass Ihnen auch unsere neueste **onset**-Ausgabe die eine oder andere interessante Anregung bietet.



Dr. Elisabeth Kapsch  
Ressortleitung Applikationen & Services



# Nevio – Der neue Name für Thermische Analyse in der pharmazeutischen Forschung und Qualitätskontrolle

Dr. Gabriele Kaiser, Geschäftsfeldmanagement Pharmazie, Kosmetik, Lebensmittel



Abb. 1. TG 209 **F1** Nevio und DSC 214 Nevio

DSC und TG sind in der pharmazeutischen Forschung und Industrie bereits etablierte Methoden der Thermischen Analyse zur Charakterisierung der physikalisch-chemischen Eigenschaften von Wirk- und Hilfsstoffen. Es geht dabei z.B. um die Detektion von Phasenumwandlungen, die Ermittlung der Reinheit von Stoffen oder die Analyse der Zusammensetzung von Substanzen und Mischungen. Unsere neue *Nevio*-Geräteserie wurde speziell für die Bearbeitung solcher Themen konzipiert und wartet – im Einklang mit den Anforderungen nach 21 CFR Part 11 – mit vielen intelligenten Lösungen auf.

Stellen Sie sich vor, Sie haben eine Probe vorbereitet und übergeben diese zusammen mit einem Messauftrag an Ihr Gerät. Ihr Gerät führt diesen Auftrag völlig selbstständig aus – inklusive der Auswertung der Daten. Ihnen oder Ihrem Vorgesetzten/Ihrer Vorgesetzten bleibt lediglich die Aufgabe, die Resultate zu prüfen und freizugeben. Sollten voreingestellte Messbedingungen wie zum Beispiel die gewünschte Atmosphäre nicht eingehalten werden können, weil zum Beispiel die benutzte Gasflasche leer ist, meldet sich das System und weist auf diesen Umstand hin.

Ein Blick in die Zukunft? Nein, mit der *Nevio*-Serie (darunter die TG 209 **F1** *Nevio* und DSC 214 *Nevio* aus Abbildung 1) von NETZSCH ist dies bereits jetzt Realität.

Die *Nevio*-Serie bietet Ihnen neben Zuverlässigkeit und höchster Präzision:

## Selbsttätige Auswertungen ohne Zutun des Bedieners

Alle Messungen basieren auf Methoden, die außer dem eigentlichen Messprogramm auch Vorgaben für die Auswertung enthalten können. Wird *AutoEvaluation* eingebunden, führt dies, nach Beendigung der jeweiligen Messung, zu einer selbsttätigen Auswertung der DSC- oder TG-Kurve, auch wenn es sich jedes Mal um eine andere Kurvenform handelt. Die Algorithmen hinter *AutoEvaluation* sind in der Lage, thermische Effekte zu erkennen und zuzuordnen. So lassen sich jetzt auch DSC-Kurven mit mehreren endo- und exothermen Effekten, die für kristalline organische Substanzen oft typisch sind, automatisch analysieren. Um sicherzustellen, dass nur genehmigte Methoden zum Einsatz kommen, können in der Software entsprechende Vorkehrungen getroffen werden.

Erfahrene Nutzer können die automatischen Auswertergebnisse als zweite Meinung heranziehen. Falls gewünscht, ist selbstverständlich auch eine Neuberechnung der Werte möglich.

## Simulation von Kurven physikalischer Mischungen

Mit der Funktion *SuperPosition* kann der Nutzer einen Eindruck gewinnen, wie DSC- oder TG-Kurven von physikalischen Mischungen aussehen, in denen die Komponenten untereinander verträglich sind, d.h. nicht miteinander wechselwirken. Auf der Basis von Messungen der Einzelsubstanzen lassen sich in der *Proteus*®-Software Überlagerungskurven mit frei wählbaren Massenverhältnissen berechnen. Diese über *SuperPosition* erzeugten Kurven können ausgewertet sowie auch in *Identify*-Bibliotheken aufgenommen und zum Datenbankvergleich herangezogen werden.

Abbildung 3 zeigt die DSC-Kurve einer physikalischen Mischung aus  $\alpha$ -Laktose Monohydrat, mikrokristalliner Cellulose und Maisstärke im Vergleich zu einer berechneten Kurve, die sich additiv aus den Kurven der Einzelkomponenten zusammensetzt. Obwohl in Mischungen, bei denen die Komponenten direkt in den Tiegel eingewogen wurden, immer mit kleinen Unterschieden zu rechnen ist, stimmen die beiden DSC-Profile gut überein.

Treten in der Messkurve der realen Mischung andere/ zusätzliche Effekte auf oder fehlen Effekte ganz, ist dies ein Indiz dafür, dass entweder nicht alle Komponenten berücksichtigt wurden oder dass Mischungs-komponenten miteinander in Wechselwirkung treten.

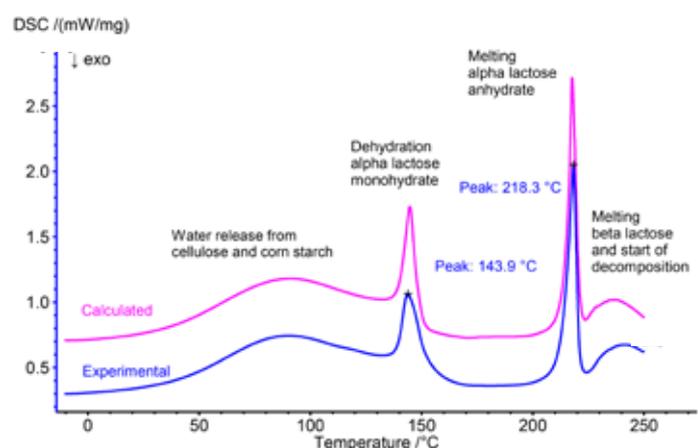


Abb. 3. DSC-Kurve einer Mischung aus 36 %  $\alpha$ -Laktose Monohydrat, 45 % mikrokristalliner Cellulose sowie 19 % Maisstärke (blau) im Vergleich zu einer mit *SuperPosition* berechneten Kurve (magenta); Bedingungen der DSC-Messung: Probenmasse: 6,11 mg, Heizrate: 10 K/min, Al Tiegel,  $N_2$ -Atmosphäre

Selected Search Libraries:  
Alpha Lactose Monohydrate

Results:

Database Entry	Similarity
FlowLac 90	90.02 %
PrismaLac 40	83.13 %
GranuLac 70	78.90 %
Tablettose 70	24.43 %

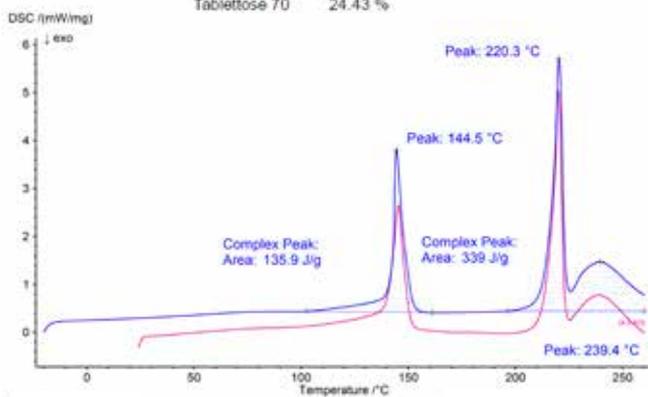


Abb. 2. DSC-Messung an  $\alpha$ -Laktose-Monohydrat (FlowLac 90, blau) und Datenbankvergleich (Kurve des Datenbankeintrags in Pink) Probenmasse: 4,94 mg, Heizrate: 10 K/min, Al-Tiegel,  $N_2$ -Atmosphäre

## Identifizierung von Substanzen mit nur einem Klick

*Identify* ist der Name eines Kurvenerkennungs- und Datenbanksystems, das in der Welt der Thermischen Analyse seinesgleichen sucht. Durch den Abgleich aktueller Messungen mit Datenbankeinträgen ist es z.B. möglich, den Typ eines Hilfsstoffs zu ermitteln und so Verwechslungen vorzubeugen. In die NETZSCH-Software (8. Generation der *Proteus*®-Software) ist bereits in der Basisversion eine Datenbank mit mehr als 160 Einträgen aus dem Bereich Pharma/Kosmetik/Lebensmittel integriert. Neue Bibliotheken können durch den Anwender schnell und einfach angelegt und mit eigenen Kenntnissen und Experimenten erweitert werden.

Abbildung 2 zeigt das Ergebnis der Anwendung von *Identify* auf eine Messung an  $\alpha$ -Laktose Monohydrat (FlowLac 90) sowie die dazu gehörige Ähnlichkeitstrefferliste. FlowLac 90 führt im vorliegenden Fall die Rangliste mit einem Ähnlichkeitswert von etwas mehr als 90 % an. Die zugehörige DSC-Kurve (Datenbankeintrag, pink) wird der experimentellen Kurve graphisch überlagert, so dass zusätzlich eine optische Vergleichsmöglichkeit der Kurven besteht.

## DSC und TG – zwei sich ergänzende Methoden

DSC und TG werden sowohl im US-Amerikanischen (USP), als auch im Europäischen (EP) oder im Japanischen Arzneibuch (JP) als Techniken u.a. zur Untersuchung von Schmelz- und Kristallisationsvorgängen, polymorphen Formen, Glasübergängen, Wechselwirkungen zwischen Mischungskomponenten (alles DSC), Massenänderungen, der Abspaltung von Wasser- oder Restlösemittel oder dem thermischen Abbau (TG) aufgeführt. Der Inhalt der Beschreibungen ist dabei weitgehend harmonisiert. Im Japanischen Arzneibuch wird die Thermogravimetrie jedoch noch zusätzlich als Alternativmethode zur Ermittlung des Trocknungsverlustes (loss on drying) und zur Wassergehaltsbestimmung (water determination) mittels Karl Fischer-Titration genannt.

Häufig werden DSC und TG als komplementäre Techniken eingesetzt, um z.B. Entscheidungen zu ermöglichen, ob ein Effekt auf einer strukturellen Änderung oder auf einem Massenverlust basiert. Für ein tieferes Verständnis von Verdampfungs- und Zersetzungsprozessen bietet sich die Kopplung mit einem Emissionsgasanalysesystem wie z.B. einem FT-Infrarot-Spektrometer, einem Massenspektrometer (MS) oder einer Kombination aus Gaschromatograph und Massenspektrometer (GC-MS) an.

Welche Schlussfolgerungen aus thermoanalytischen Messungen gezogen werden können, zeigt exemplarisch das nachfolgende Beispiel an Aspartam (Strukturformel in Abbildung 4), einem künstlichen Süßstoff. Aspartam besitzt die 200-fache Süßkraft wie Zucker und wird sowohl Arzneimitteln als auch Lebensmitteln zugesetzt.

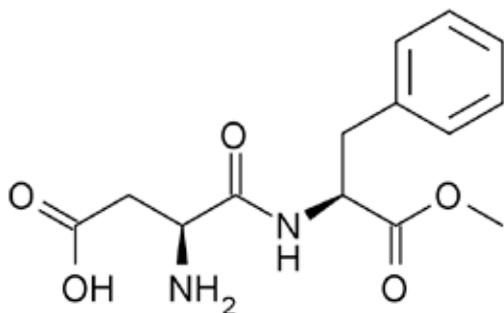


Abb. 4. Strukturformel von Aspartam (*N*-(*L*- $\alpha$ -5-Aspartyl)-*L*-phenylalanin-methylester)

Als Lebensmittelzusatzstoff trägt Aspartam in Europa die Bezeichnung E 951.

## Behält Aspartam seine Süßkraft beim Aufheizen?

In Abbildung 5 ist die DSC-Kurve von Aspartam dargestellt. Insgesamt sind vier Effekte zu erkennen: von rechts nach links sind dies zwei Peaks bei 247 °C und 186 °C (jeweils Peaktemperatur) sowie ein sehr breit gezogener Effekt mit zwei Maxima bei 128 °C und ca. 69 °C.

Aus dem Vergleich mit einer TG-Messung (Abbildung 6) ergibt sich, dass die drei Effekte im Temperaturbereich bis etwa 200 °C auf Massenänderungen zurückzuführen sind (Massestufen bei 54 °C, 115 °C und 185 °C – jeweils DTG-Peaks). Der vierte Effekt mit einer extrapolierten Onset-Temperatur von 243 °C und einer Peaktemperatur von 247 °C (Abbildung 5) steht mit keiner Masseverluststufe in Beziehung und kann demnach einer Strukturumwandlung zugeordnet werden. Die genannten Temperaturen passen gut zu dem in der Literatur [1] mit 246 °C - 247 °C angegebenen Schmelzpunkt von Aspartam. Allerdings ist festzustellen, dass auch oberhalb von 200 °C die Masse der Probe noch langsam abnimmt. Das heißt, dass auch das Schmelzen durch eine Änderung der Probenmasse (siehe Ausschnittvergrößerung in Abbildung 6) überlagert ist, was vermutlich den relativ breiten Anfangsbereich des DSC-Schmelzpeaks verursacht.

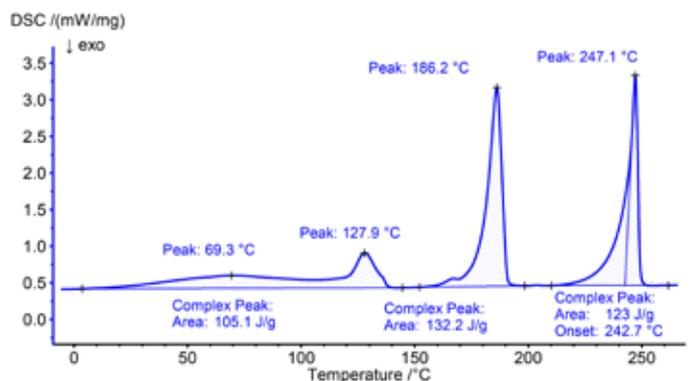


Abb. 5. DSC-Messung an Aspartam  
Probenmasse: 2,77 mg, Heizrate 10 K/min, Al-Tiegel, N<sub>2</sub>-Atmosphäre

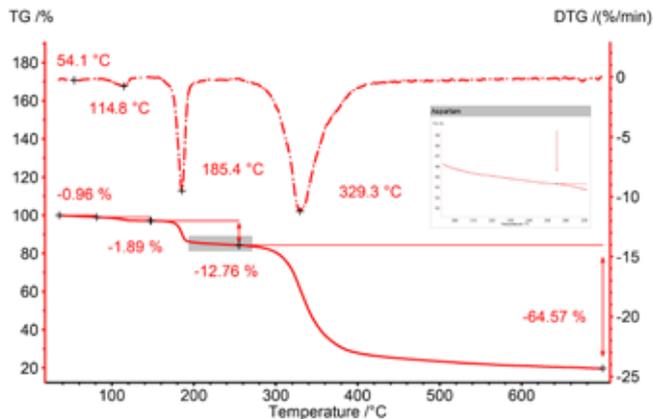


Abb. 6. DSC-Messung an Aspartam, dargestellt sind die TG-Kurve (rot, durchgezogene Linie) und die DTG-Kurve (Ableitung der TG-Kurve nach der Zeit, rot gestrichelt); Probenmasse: 7,56 mg, Heizrate: 10 K/min, offener Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Tiegel, N<sub>2</sub>-Atmosphäre

Bei den ersten beiden Massenverlusten handelt es sich um die Abgabe von Wasser, sowohl von Oberflächenwasser als auch von Hydratwasser. Die TG-Kurve in Abbildung 6 ähnelt dabei sehr stark der TG-Kurve von Aspartam Hemihydrat [2]. Die Stufe bei 185 °C (DTG-Peak) ist auf die Freisetzung von Methanol zurückzuführen, die mit einem Verlust an Süßkraft einhergeht [3]. Das heißt, um seinen Zweck als Süßungsmittel erfüllen zu können, sollte Aspartam keinen Temperaturen über ca. 150 °C ausgesetzt werden.

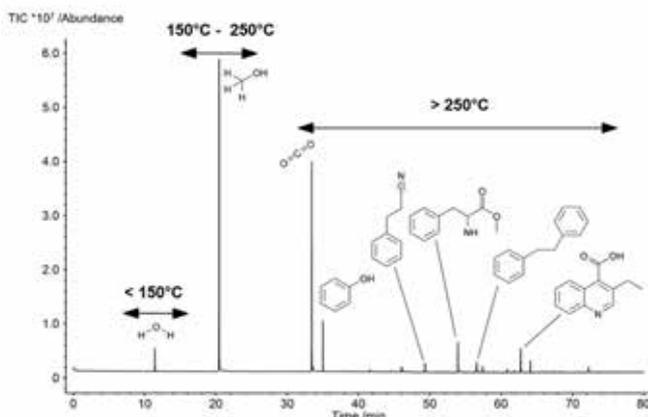


Abb. 7. Ergebnis einer parallel dazu durchgeführten TG-GC-MS-Untersuchung; Probenmasse: 7,18 mg, Heizrate 10 K/min, offener Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Tiegel, He-Atmosphäre

Die GC-MS-Kopplung entfaltet ihre Stärke u.a. dann, wenn viele verschiedene Gaskomponenten auf einmal abgespalten werden, wie bei der weiteren Zersetzung des Aspartams oberhalb von 250 °C (Abbildung 7, DTG-Peak der Zersetzungsstufe bei 329 °C). Durch die zeitliche Auftrennung können meist mehr Komponenten identifiziert werden, als dies mit FT-IR oder Massenspektrometrie allein möglich wäre.

Dass die Massenänderungen unterhalb von 150 °C einer Wasserabgabe zuzuordnen sind, erklären die Temperaturunterschiede zwischen den DSC- und DTG-Effekten in Abbildungen 5 und 6. Die TG-Messung wurde in offenen Tiegel durchgeführt, während für das DSC-Experiment Tiegel mit gelochten Deckeln zum Einsatz kamen. Je größer die Öffnung im Deckel, desto weiter ist der Entwässerungseffekt zu niedrigeren Temperaturen hin verschoben (siehe auch **onset**, Ausgabe 17, Seite 18f).

## Fazit

Die neue *Nevio*-Serie umfasst aktuell die DSC 214 *Nevio*, DSC 204 **F1** *Nevio*, TG 209 **F1** *Nevio* und TG 209 **F3** *Nevio* und bietet damit ein komplettes Spektrum an DSC- und TG-Geräten für die Charakterisierung von Pharmazeutika, Kosmetika und Lebensmitteln. Speziell auf diesen Anwendungsbereich abgestimmt, wurde eine Reihe von Funktionen integriert, die die tägliche Arbeit im Labor erleichtert und dem Nutzer Möglichkeiten zur Automatisierung von Tätigkeiten an die Hand geben.

## Literatur

- [1] Handbook of Pharmaceutical Excipients, 6<sup>th</sup> edition, edited by R.C. Rowe, P.J. Sheskey and M.E. Quinn, Pharmaceutical Press, 2009
- [2] W.H. Hieh, W.T. Cheng, L.C. Chen and S.Y. Lin, Asian Journal of Pharmaceutical Sciences, Vol. 13, Issue 3, 2018, pp 212-219
- [3] <https://de.wikipedia.org/wiki/Aspartam>

# Aëolos® Quadro: Kleinen und großen Gasmolekülen auf der Spur

Perfekte Softwareintegration macht die Handhabung von TA-QMS einfacher denn je

Dr. Carolin Fischer, Applikationslabor

Das brandneue Quadrupol-Massenspektrometer QMS 403 Aëolos® Quadro (Abbildung 1) bietet genau das richtige Design für die Kapillarkopplung an unsere TG 209 **F1 Libra**® und STA 449 **Jupiter**®-Serie. Eine isolierte Quarzglas Kapillare ermöglicht den direkten Transfer der freigesetzten Gase während der thermischen Behandlung in die Elektronenstoß-Ionenquelle (EI) des QMS.

Für alle Messungen eine einzige Software: **Proteus**®

**Proteus**® erlaubt die individuelle Definition aller relevanten Parameter – für TG/STA z.B. Temperaturprogramm, Heizrate usw. sowie für MS z.B. Massenbereiche, Scans usw.



Abb. 1. Das neue QMS 403 Aëolos® Quadro, gekoppelt an die STA 449 **F1 Jupiter**®

Die Software übernimmt auch den gleichzeitigen Start und Stopp beider Systeme (STA/TG/ DSC/DIL und QMS 403 Aëolos® Quadro). Während der Messung

werden die thermoanalytischen und MS-Daten in einem Plot dargestellt und alle Daten in einer einzigen Messdatei gespeichert.

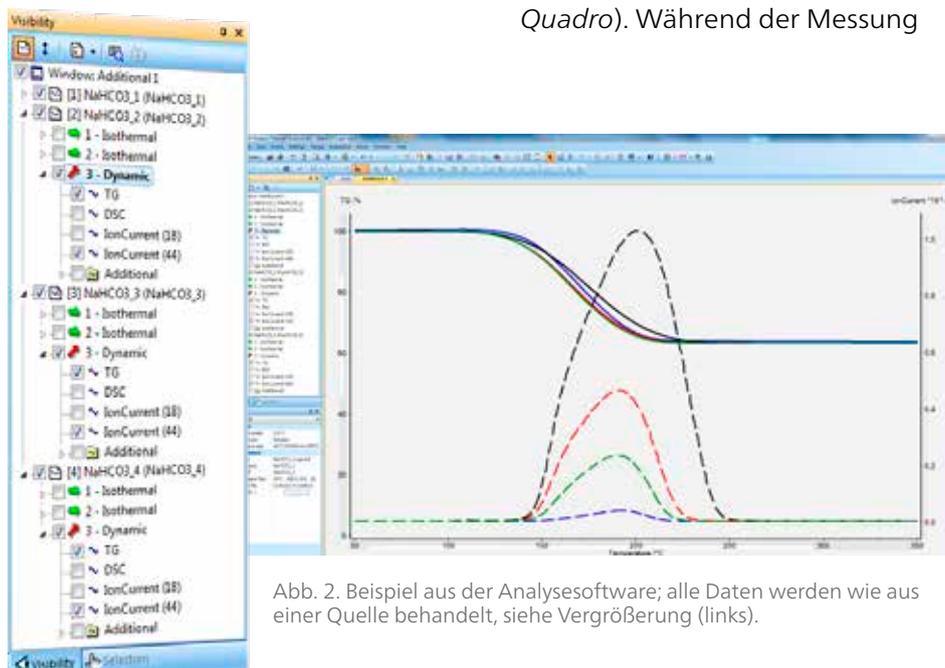


Abb. 2. Beispiel aus der Analysesoftware; alle Daten werden wie aus einer Quelle behandelt, siehe Vergrößerung (links).

Kein komplizierter Datenimport oder Umschalten zwischen den unterschiedlichen Anwendungen mehr erforderlich!

## Vollständige Integration – auch für methodenbasierte Analysen im ASC-Betrieb

Die Software ermöglicht das Programmieren methodenbasierter Messungen und Auswertungen. Die MS-Daten können als Scan-Analog (Darstellung der Spektren als Hüllkurve), Scan-Bargraph (Darstellung als Strichspektrum) und MID aufgezeichnet werden. Es besteht die Option zur gleichzeitigen Auswahl verschiedener Scan-Bargraphs. Es ist möglich, den Scan-Bargraph oder Scan-Analog mit optimierter Rate und Empfindlichkeit in verschiedenen Kanälen zu wählen. Für jede Position auf dem automatischen Probenwechsler können individuelle MS-Parameter programmiert werden.

## Die einzigartige Softwarelösung

Der Analyseteil der Software nutzt die einzige Messdatei zur gemeinsamen Darstellung und Auswertung, d.h. die MS-Ergebnisse werden ebenfalls in *Proteus*® ausgewertet und bezüglich Zeit und Temperatur genau auf die thermoanalytischen Kurven abgestimmt. Die MS-Signale können als TIC-Chromatogramm (Gesamt-Ionenstrom) oder als individuelle Massenzahlen zusammen mit den thermoanalytischen Kurven dargestellt werden.

## Nichts bleibt verborgen – Navigator für 3D-, Vorder-, Seiten- und Flächenansicht

Die MS-Daten können in einer 3D-Darstellung zusammen mit der Temperatur, TG- und/oder dem DSC-Signal und dem Navigator zum Drehen der 3D-Grafik für verschiedene Ansichten dargestellt werden. Zusätzlich sind die Untergrundsubtraktion (eines Referenzspektrums) sowie die Berechnung des TIC zusammen mit den Quasi-MID-Kurven möglich.

Zur quantitativen Auswertung von MID- und QMID-Kurven können Peaks integriert werden. Die Software ermöglicht die Normalisierung der Spektren auf eine Referenzmassenzahl und den Export in ein NIST-kompatibles Format zur Identifizierung der freigesetzten Gase in der optionalen NIST-Spektrenbibliothek.

## Das beste Design für optimale Gasflussbedingungen

Bei der Entwicklung der neuen Kopplung waren wir darauf bedacht, die gewohnte Flexibilität beizubehalten. TG/STA-Standardanalysen sowie Messungen mit MS und FT-IR-gekoppelten Geräten sind weiterhin möglich – auch unter feuchter Atmosphäre.

Zusätzlich wurden mit dem QMS 403 Aëolos® Quadro neue Kopplungs- und Massenspektrometerfeatures für den Erhalt von hochwertigen Ergebnissen implementiert:

- Minimierte Verluste durch Kondensation aufgrund durchgängiger Temperierung von 300 °C (optional 350 °C) des gesamten Gaswegs – vom Ofenauslass über die Kapillare bis zum MS-Gaseinlass
- Keine Blende → einstufige Druckreduzierung
- Ersatz-Kapillarschleife bei 300 °C in einem Ofen oberhalb des MS-Gehäuses
- Sehr robust und anwenderfreundlich bei gleichzeitig hoher Empfindlichkeit
- Nachrüstmöglichkeit für bestehende Thermoanalysegeräte

## Fortschritt in der Gasetektion

Das QMS 403 Aëolos® Quadro besticht mit einem perfekten Design für die Gasetektion bis 300 u, optional 512 u. Wir konnten alle Vorteile der vorherigen Kopplung übernehmen, aber auch hier noch zusätzliche neue Features einbringen:

- Hyperbolisches Quadrupol-System mit Vorfilter
- Verbesserte 3D-Darstellung der MS- und Thermoanalysedaten
- SEM mit separater Dynode und integriertem Faraday-Becher für hohen dynamischen Bereich und lange Lebensdauer
- EI-Quelle mit zwei Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-beschichteten Filamenten
- Interne Referenz zur Anpassung der Massenskala über den gesamten Massenbereich

## Kleinste Moleküle werden sichtbar

Das hyperbolische Stabsystem sorgt für eine verbesserte Transmission und Peakseparation. Es zeigt eine hohe Transmission im hohen Massenbereich und verbesserte Empfindlichkeit im niedrigen Massenbereich ( $H_2$ , He, siehe Abbildung 3). Zusätzlich sorgt ein optimierter Vorfilter des Ionenstrahls für eine Reduzierung der Quadrupol-Kontamination.

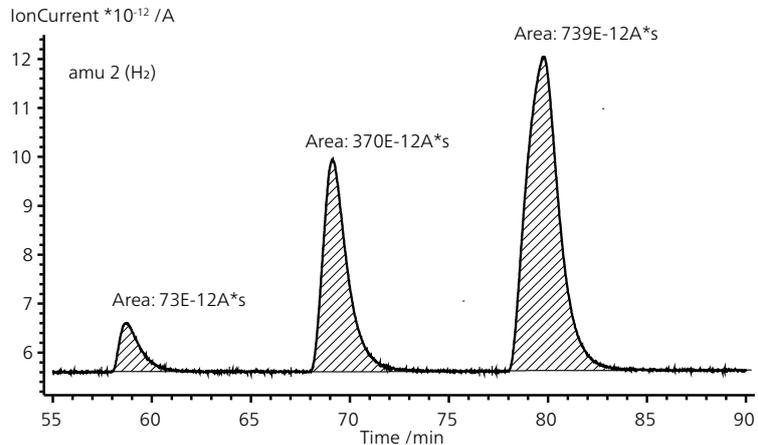


Abb. 3. STA-MS-Messung von Wasserstoffpulsen (~1, 5, 10 µg) bei konstanter Temperatur

## Hohe Nachweisempfindlichkeit auch für hohe Massenzahlen

Diese TG-QMS Aëolos® Quadro-Messung an Polystyrol (PS, Granulat) weist eine Massenverluststufe zwischen 300 °C und 560 °C auf. Die 3D-Darstellung zeigt Styrol ( $m/z$  104) und dessen Dimer bei  $m/z$  208.

Die hohe Nachweisempfindlichkeit des QMS Aëolos® Quadro wird durch die Detektion des Trimers bei  $m/z$  312 belegt (rote Markierung).

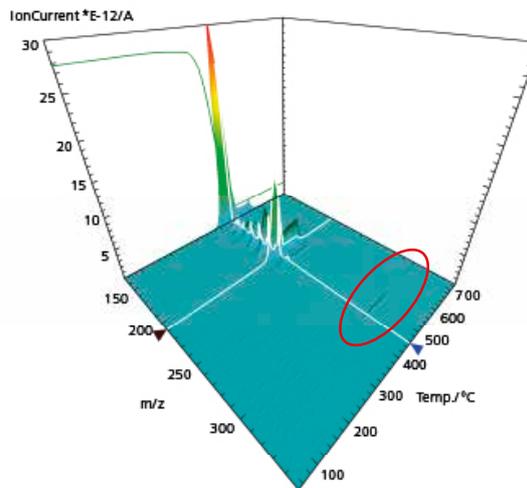


Abb. 4. 3D-Darstellung der PS-Messung mit TG-Kurve und MS-Ergebnissen zwischen  $m/z$  150 und 400

## Zusammenfassung

Die Emissionsgasanalyse (EGA) wie z.B. die Quadrupol-Massenspektrometrie (QMS) liefert zusätzliche Informationen, wenn chemische und analytische Informationen über die Produkte, die die Massenänderung verursachen, fehlen.

Bei dem neuen QMS 403 Aëolos® Quadro ist die Handhabung der Software beträchtlich vereinfacht, indem nur eine Software-Anwendung notwendig ist. Alle Daten werden wie aus einer Quelle behandelt.

Eine wesentlich verbesserte 3D-Darstellung, die so flexibel ist, die Achse, aber auch gleichzeitig die thermoanalytischen Kurven anzuzeigen, erleichtert die Auswertung erheblich und erlaubt einen sofortigen Einblick in das Zersetzungsverhalten.

*Bitte beachten Sie auch das diesjährige SKT 2018-Meeting rund um Kopplungen! Nähere Informationen dazu finden Sie auf Seite 22!*

# DEA 288 *Ionic* – Spitzentechnologie, bereit für die Herausforderungen der intelligenten Fertigung

Dr. Alexander Chaloupka, Geschäftsfeldmanagement Prozessanalytik



Abb. 1. DEA 288 *Ionic*

Dielektrische Analyse – eine Technologie, die bereits seit 40 Jahren verwendet wird, jedoch noch nicht allseits bekannt ist. Die Literatur ist sich einig: Die dielektrische Analyse, kurz DEA genannt, besitzt das große Potenzial

- Materialveränderungen
- Glasübergang
- Gel-Punkt
- Vernetzung von Duroplasten oder Duromeren
- Schmelze und Kristallisation von thermoplastischen Kunststoffen
- Fließverhalten

in der Prozessumgebung zu charakterisieren und damit industrielle Fertigungsprozesse zu steuern.

## Das Potenzial steht zur vollen Verfügung

Kohlenstoffaserverstärkter Kunststoff (CFK) ist der Werkstoff mit dem größten Leichtbaupotenzial in der Automobilindustrie und der Luftfahrt. Im Vergleich zu einem gleichwertigen Bauteil aus Stahl können bis zu 67 % Gewicht eingespart werden. Er besitzt eine

hervorragende mechanische Stabilität, der allerdings hohe Rohstoffkosten gegenüberstehen. Wie auch bei haushaltsüblichen Klebstoffen muss der Kunststoff, in dem die Carbonfasern eingebettet sind, aushärten. Ist die Aushärtung eines CFK-Bauteils nicht vollständig abgeschlossen, sind die Vorgaben an die mechanischen Anforderungen nicht erfüllt. Ist die Verarbeitungszeit jedoch länger als die eigentliche Aushärtung, wird der Prozess aufgrund der dadurch steigenden Stückkosten unrentabel.

Damit dieser Technologie der Durchbruch zur Mittel- und Großserienfertigung mit einem Minimum an Ausschuss gelingt, müssen die Fertigungsprozesse intelligent und robust sein. Dies kann nur durch die kontinuierliche Überprüfung des Aushärtezustands des komplexen Mischwerkstoffes erreicht werden.

Doch gerade in Kohlenstoff-Verbundwerkstoffen ist die dielektrische Analyse in der Vergangenheit an ihre Grenzen gestoßen: Aufgrund des elektrischen Messprinzips führte der Kontakt von elektrisch leitfähigen Füllstoffen, wie den Carbonfasern, mit den Messelektroden zu einem elektrischen Kurzschluss, der eine aussagekräftige Messung unmöglich machte.



Abb. 2. Dielektrischer Sensor zum Einbau ins Werkzeug

## Die Grenzen des technisch Machbaren verschoben

Die NETZSCH-Gerätebau GmbH hat diese Herausforderungen angenommen und sich vor einigen Jahren auf den Weg gemacht, die dielektrische Analyse neu zu konzipieren und auf ein höheres Niveau zu heben.

Wir sind stolz darauf, Ihnen ein Paket präsentieren zu können, das die Datenerfassung im Werkzeug auch bei Polymeren mit elektrisch leitfähigen Füllstoffen erlaubt und somit einen selbstregulierenden Fertigungsprozess ermöglicht. Das Geheimnis hinter der neuen Technologie liegt in einer Aktualisierung der Elektronik sowie einem weltweit einzigartigen Sensorkonzept, das über den bislang erreichten Stand der Technik hinausragt. Die neuen Sensoren erreichen dadurch nicht nur ungeahnte Spitzenperformance in der dielektrischen Messung, auch ihr Einsatzbereich wurde merklich erweitert:

- Dauereinsatztemperatur von 300 °C
- Forminnendruckbeständigkeit: 300 bar
- Äußerst kratzbeständige Sensoren durch keramisches Grundmaterial
- Thermoschockresistenz
- Beständigkeit gegen Lösemittel

Der ideale Sensor für raue Prozessbedingungen.

## Prozessüberwachung und -eingriff in Echtzeit

NETZSCH bietet aufgrund seines Know-Hows in der Materialcharakterisierung und der DEA 288 Ionic (Abbildung 1, Sensor in Abbildung 2) als

Prozessmesstechnik beste Voraussetzungen, den kritischen, nicht sichtbaren Fertigungsschritt von CFKs in einem geschlossenen Werkzeug zu analysieren und die Prozesse auf dieser Basis in Echtzeit zu regeln. Hierzu werden die Sensoren direkt in die Formwerkzeuge eingebaut. Beim Erreichen bestimmter charakteristischer Werte können so automatisch Maschinenaktionen durch die DEA angestoßen werden. Es entsteht ein intelligenter Prozess, welcher einen optimalen Materialzustand in geringstmöglicher Zeit herbeiführt.

## Messung, Regelung und Analyse einfach gemacht

Die DEA 288 Ionic beinhaltet standardmäßig analoge und digitale Schnittstellen zur Kommunikation mit Fertigungsanlagen. Darüber hinaus bietet NETZSCH mit der intuitiv zu bedienenden Softwareumgebung in *Proteus*® 8.0 eine Lösung, die den Aufwand für die Definition der Messvorschrift als auch die Datenanalyse auf ein Minimum reduziert. Mit der Option der Echtzeit „Critical Point“-Auswertung wird Ihnen während der laufenden Messung das Erreichen folgender charakteristischer Kenndaten angezeigt:

- Harzfronterkennung
- Bestes Fließverhalten / minimale Viskosität
- Gel-Punkt
- Benutzerdefinierter Aushärtegrad

An jede dieser Kenngrößen lässt sich natürlich eine Maschinenaktion knüpfen.

Ist ein Vergleich der „Critical Points“ unterschiedlicher tadelloser oder fehlerhafter Bauteile gefordert, können diese in der *Proteus*® 8.0-Analyse gemeinsam veranschaulicht und in ein beliebiges Datenformat exportiert werden.

## Prozessanalytik – ein komplettes Paket für die intelligente Fertigung von Morgen

Die intelligente Fertigung der Zukunft fordert ein nahezu selbstständig arbeitendes System, welches ohne Benutzereingaben Entscheidungen über den Zustand und Fortgang einer Bauteilfertigung trifft.

# DEA 288 Ionic

Um diesen Anforderungen gerecht zu werden, hat die NETZSCH-Gerätebau GmbH den Geschäftsbereich „Process Analytics“ ins Leben gerufen, um gemeinsam mit Partnern aus der verarbeitenden Industrie das Prozesspaket der Zukunft zu entwerfen. Ziel ist es, die gewonnenen Daten von Bauteilanalysen damit in Echtzeit über moderne IoT- (Internet Of Things) Schnittstellen zu übertragen und zur Kommunikation zwischen den einzelnen Anlagen und anderweitig beteiligten Sensoren zu nutzen.

Auf Basis der Daten werden Mustererkennungen durchgeführt und damit neuronale Netze aufgebaut, die ein wechselseitiges Zusammenspiel der Prozess-Einflussparameter abbilden und beeinflussen können. Dafür wird die Basis der DEA 288 Ionic in den nächsten Jahren kontinuierlich mit neuen Features der Datenaufbereitung und -analyse in der derzeit vorhandenen Proteus®-Umgebung versehen und langfristig mit einer eigenen lernfähigen Plattform erweitert.

## Anschauungsbeispiel – Was können wir aus einer Messkurve lernen?

Die folgende Abbildung 3 zeigt die Herstellung eines auf Epoxidharz basierenden Carbon-Composite-Bauteils bei einer Werkzeugtemperatur von 160 °C. Die Messung der DEA wurde über ein Triggersignal der Heißpresse bei Beginn des Zufahrprozesses gestartet.

Wir sehen

### 1. CP1: material arrival

Die Presse ist bei 0,14 min vollständig geschlossen und das Epoxidharz erweicht schnell aufgrund der Werkzeugtemperatur.

### 2. CP2: minimum viscosity

Nach 0,84 min erreicht das Material den Zustand des besten Fließverhaltens. Ab diesem Punkt beginnt der Vernetzungsprozess das dielektrische Signal zu dominieren.

### 3. CP3: gel point

Der Gel-Punkt des Materials liegt im Wendepunkt bei 1,29 min. Dies impliziert, dass das Material nicht mehr frei fließfähig ist und jetzt die Festkörpereigenschaften dominieren.

### 4. CP4: 90% degree of cure

In diesem Beispiel ist das Erreichen von 90 % Aushärtegrad entscheidend für die mechanische Performance des Bauteils. Diese Abhängigkeit wurde vorab durch die Korrelation von mechanischen, zerstörenden Prüfungen bei Bauteilen unterschiedlicher Aushärtegrade evaluiert. Bei 2,21 min genügt das Bauteil bereits den Ansprüchen an seine Einsatzfähigkeit.

Log ion visc. /Ohm\*cm

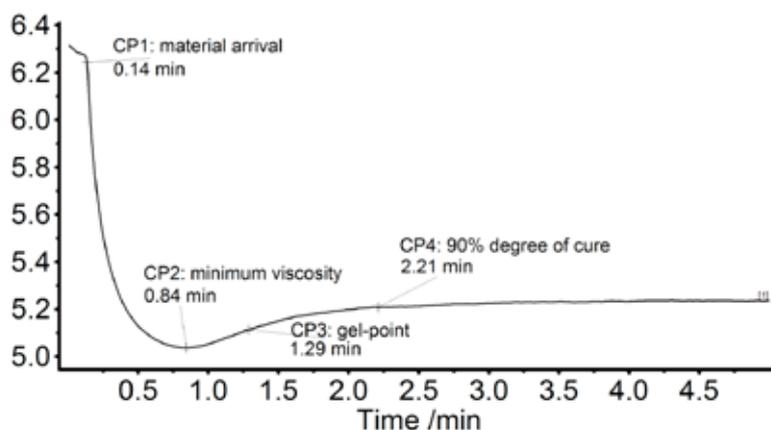


Abb 3. DEA-Messung an einem Carbon-Composite-Bauteil

# Die Simulationssoftware NETZSCH-Thermokinetik in der Herstellung von TiO<sub>2</sub>-Photokatalysatoren

Andreas Vogel, Dr. Frank Kern, Thi Phuong Vu, Prof. Dr. Rainer Gadow

Institut für Fertigungstechnologie keramischer Bauteile der Universität Stuttgart

## Einleitung

Die zunehmende Industrialisierung in den Entwicklungsländern, die stetig wachsende Zahl der Weltbevölkerung und die Auswirkungen des Klimawandels stellen insgesamt erhöhte Anforderungen an Politik, Forschung und Wirtschaft zur Sicherstellung einer nachhaltigen Wasserversorgung [1]. Diese Anforderungen sind nur über eine verbesserte Wasserreinigungstechnik mit neu entwickelten technischen Verfahren und Produkten zu erreichen, wie sie beispielsweise die Photokatalyse mit geeigneten TiO<sub>2</sub>-Katalysatoren bietet.

Das Prinzip der Photokatalyse mit der TiO<sub>2</sub>-Modifikation Anatas sowie weitere grundlegende Untersuchungen zum photochemischen Verhalten und den photokatalytischen Eigenschaften von Anatas wurden bereits Anfang der 1970er Jahre veröffentlicht [2-4].

Bei der heterogenen Photokatalyse werden durch UVA-Strahlung im Bereich von etwa 315 bis 400 nm die Ladungsträger in dem Halbleiter TiO<sub>2</sub> aktiviert, die zu einem Elektronentransfer über die Bandlücke des Halbleiters führen. Dadurch werden letztlich an der Oberfläche des TiO<sub>2</sub> freie Hydroxylradikale erzeugt, die Redoxreaktionen an adsorbierten Stoffen hervorrufen. Innerhalb von Nanosekunden bis Millisekunden finden die Mineralisierung von organischen Stoffen und der Abbau von anorganischen Substanzen (hauptsächlich zu CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und N<sub>2</sub>) durch die

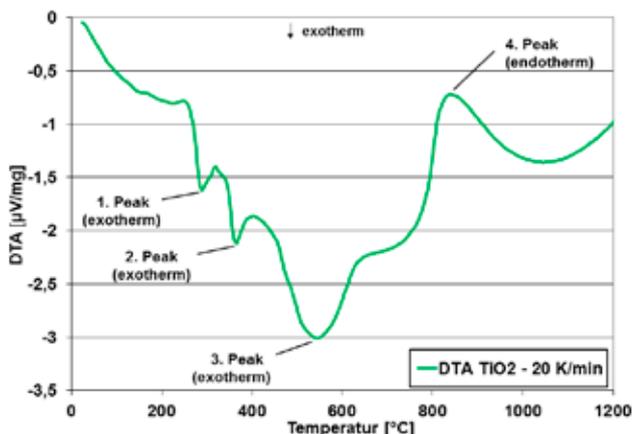


Abb. 1. DTA-Ergebnis zur Erfassung der Material- und Phasenumwandlungen des TiO<sub>2</sub>

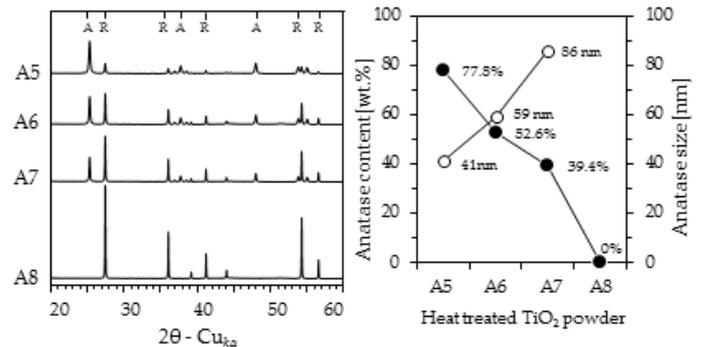


Abb. 2 Röntgenbeugungsmuster, Anatasanteile und Größen der TiO<sub>2</sub>-Pulver A5 - A8 (600, 650, 700 und 800 °C)

gebildeten Hydroxylradikale statt. Die Photokatalyse ist somit in der Lage, unerwünschte Spurenstoffe wie zum Beispiel Arzneimittelreststoffe, Industriechemikalien und Pflanzenschutzmittel aus dem Wasser zu entfernen.

Für die Erzielung einer hohen photokatalytischen Leistung sind kristalline Anteile an Anatas und Rutil im TiO<sub>2</sub> erforderlich, wobei der Anatas-Anteil überwiegen sollte. Dieser Beitrag beschreibt die Herstellung des TiO<sub>2</sub> über ein Sol-Gel-Verfahren, die thermische Analyse und die Röntgenbeugungsanalyse sowie die kinetische Modellierung zur Findung der geeigneten Heizraten und Temperaturbereiche in der Fertigung.

## Experimentelles

Zur Herstellung des TiO<sub>2</sub> ist ein modifiziertes Sol-Gel-Verfahren aus [5] angewandt worden, in dem aus dem Precursor TTIP (titanium tetraisopropoxid bzw. Tetraisopropylorthotitanat, C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>Ti) durch Mischung mit Ethanol und Aceton zunächst ein Sol erstellt wurde. Nach einer Gelierzeit von 72 Stunden bei Raumtemperatur und von 72 h bei 50 °C ist das Gel durch Mörserung pulverisiert und bei 105 °C bis zur Massenkonstanz endgetrocknet worden. Abschließend wurden die so erhaltenen, weißen und noch amorphen TiO<sub>2</sub>-Pulver über verschiedene Temperaturen von 400 °C bis 800 °C bei Heizraten von 5 K/min gesintert und kristallinisiert. Bei den hergestellten TiO<sub>2</sub>-Pulvern wurden unterschiedliche Färbungen von dunkelgrau bis weiß festgestellt, die temperaturbezogen auf weniger (dunkelgrau) oder mehr (weiß) umgewandelte, organische Stoffe sowie unterschiedliche Kristallisierungsgrade hinweisen.

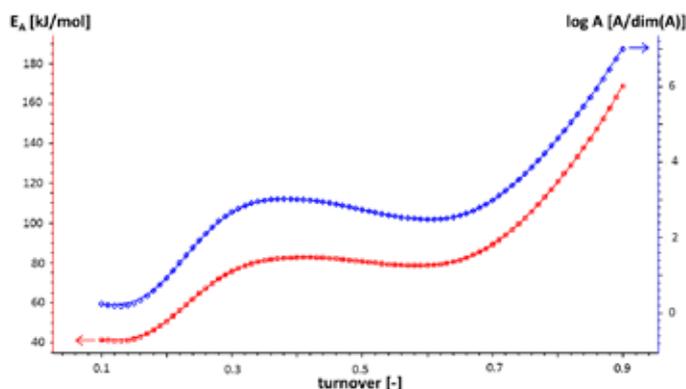


Abb. 3. Friedman-Plot: umsatzabhängige Aktivierungsenergie und Stoßfaktoren

einer Temperaturerhöhung von 600 auf 700 °C verringern sich die Anatas-Peaks allmählich und sind bis 800 °C völlig verschwunden. Die Quantifizierung der Anatas-Anteile ist im rechten Bild der Abbildung 2 als Tendenz dargestellt. Bezüglich der Rutil-Phase ist eine Erhöhung der Peakintensität durch den Einfluss der Temperatur festzustellen. Für die Bestimmung der Kristallitgrößen des Anatas wurde die Scherrer-Gleichung verwendet. Im Bereich von 600 °C bis 700 °C weist Anatas eine Größenzunahme von 41 nm bis 86 nm auf. Für Rutil wurde bei 600 °C eine Größe von 109 nm berechnet. Bei einer Temperatur von 650 °C bis 800 °C liegen die Größen außerhalb des Anwendungsbereichs der Scherrer-Gleichung.

## Thermische Analyse

Die thermischen Analysen an Luft im Bereich von 25 °C bis 1200 °C wurden mit einer STA 409 C durchgeführt, wobei die Differenzthermoanalyse (DTA) als Messmethode verwendet wurde, da eine Quantifizierung der Reaktionsenthalpien im Rahmen dieser Arbeit nicht vorgesehen war. In der Abbildung 1 ist die DTA-Analyse mit einer Heizrate von 20 K/min dargestellt. Die endothermen und exothermen Peaks des TiO<sub>2</sub> bilden die temperaturbezogenen Materialumwandlungen ab. Der erste exotherme Peak weist die Abspaltung von organischen Komponenten des TiO<sub>2</sub>-Precursors TTIP aus. Der zweite exotherme Peak stellt die Umwandlung des amorphen zu dem kristallinen TiO<sub>2</sub> dar, wobei zugleich die Anatas-Phase des TiO<sub>2</sub> ausgebildet wird. Nach dem zweiten exothermen Peak beginnt verstärkt die Rutilbildung als der thermodynamisch stabileren TiO<sub>2</sub>-Modifikation bei gleichzeitiger Wärmeabgabe, die in dem dritten exothermen Peak bei etwa 550 °C ihren Höhepunkt findet. Bis zum vierten Peak (endotherm) bei etwa 800 °C ist die Umwandlung des Anatas zum Rutil abgeschlossen.

## Röntgenbeugungsanalyse

In der photokatalytischen Anwendung von Titanoxid spielen der Reinheitsgrad und die Struktur eine wichtige Rolle. Im untersuchten Bereich von 600 bis 800 °C hat die Temperaturbehandlung einen starken Effekt auf die Kristallphasenumwandlung und die Zunahme der Kristallitgrößen der Pulver. Die Ergebnisse der Pulver A5 bis A8 in Abbildung 2 bestätigen diese Prognose. In den Beugungsmustern der vier Pulver wurden Anatas und Rutil nachgewiesen. Bei

## Kinetische Modellierung

Für die kinetische Modellierung wurde der Temperaturbereich zwischen 100 bis 850 °C herangezogen, der die relevanten Umsetzungen enthält und die Trocknung bereits weitestgehend abgeschlossen ist. Die Umwandlung von Anatas zu Rutil, die hier ihren Reaktionshöhepunkt in Form der Wärmetönung im DTA-Kurvenverlauf als dritten exothermen Peak bei etwa 550 °C besitzt, soll bei der Herstellung von Photokatalysatoren vermieden werden, da er mit einer drastischen Verminderung der Aktivität verbunden ist. Die thermokinetische Auswertung der DTA-Daten wird nun genutzt, um die Wärmebehandlungen (Zeit- und Temperaturkurven) so zu gestalten, dass diese Phasenumwandlung weitgehend unterdrückt wird. Zunächst erfolgt eine modellfreie Abschätzung der Aktivierungsenergie nach Friedman. Bei niedrigen Umsätzen von 10 % liegt die Aktivierungsenergie bei ca. 40 KJ/mol und steigt bis 30 % Umsatz auf ca. 80 KJ/mol an. Danach schließt sich ein Plateauwert an, der bis zu 70 % Umsatz reicht. Danach steigt die Aktivierungsenergie stetig auf ca. 170 KJ/mol an. Es kann davon ausgegangen werden, dass im Plateaubereich eine einzige Reaktion vorliegt und dass diese im Bereich hoher Umsätze teilweise mit einer zweiten Reaktion mit hoher Aktivierungsenergie überlappt. Im nächsten Schritt wird angestrebt, die beiden Hauptreaktionen mit der Anatas-Rutil Umwandlung modellhaft zu beschreiben. Die beiden ersten kleineren Peaks entziehen sich der kinetischen Modellierung, da hier extrem hohe Geschwindigkeiten vorliegen, die von Wärmetransportvorgängen verschmiert werden. Prinzipiell können hier Parallel- oder Fol-

Tab. 1. Kinetische Parameter des 3-stufigen Parallelreaktionsmodells

Reaktion	1	2 $\sigma$	2	2 $\sigma$	3	2 $\sigma$
Stoßfaktor	2,05	0,55	52,8	7,6	1,66	0,14
Aktivierungsenergie	2,14	0,47	60,2	7,9	1,5	0,2
Reaktionsordnung	5,9	0,99	154,9	18,7	1	0,12
Anteil (%)	20,13	12,7	58,7	13,9	21,2	n.d.

gereaktionsmodelle zum Einsatz kommen. Bei dem gewählten dreistufigen Parallelreaktionsmodell n-ter Ordnung kann ein Korrelationskoeffizient von 99,1 % erreicht werden. Das Modell kann die beiden letzten Stufen gut auflösen, vermag aber die vorgeschalteten Vorgänge bis 400 °C erwartungsgemäß nicht aufzulösen.

Die Modelldaten sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Das 3-stufige Parallelreaktionsmodell lässt sich formal darstellen als

A  $\Rightarrow$  B  
C  $\Rightarrow$  D  
E  $\Rightarrow$  F.

Bei der Reaktion 2 (C  $\Rightarrow$  D) handelt es sich um die gesuchte Anatas-Rutil-Umwandlung. Die Temperaturführung muss nun so erfolgen, dass möglichst wenig Produkt D entsteht. Dies kann durch die Verfolgung der Konzentration formaler Reaktanden in Abhängigkeit von den Wärmebehandlungsparametern Zeit und Temperatur berechnet werden. Als Beispiele sind nachfolgend zwei Wärmebehandlungsprozesse simuliert, die isotherme Auslagerungen bei 400 °C bzw. 500 °C zeigen (Abbildung 4).

Relevant ist die grüne Kurve, die die Zunahme der Komponente D (Rutil) angibt. Wie den Abbildungen zu entnehmen ist, wird prognostiziert, dass der Rutilanteil bei 400 °C nach 30 Minuten bei 50% liegt. Dieser Wert wird bei 500 °C bereits nach ca. 6 Minuten erreicht. Eine realistischere Annahme für ein Wärmebehandlungsprogramm ist eine Aufheizung mit konstanter Geschwindigkeit auf eine bestimmte Endtemperatur und eine nachfolgende Haltezeit. In Abbildung 5 wird deshalb mit 5 K/min auf 400 °C aufgeheizt und gehalten, wobei wieder die grüne Kurve für den formalen Reaktanden D relevant ist. Klar ersichtlich ist, dass die Rutilbildung schon in der Endphase der Aufheizrampe bei ca. 300 °C einsetzt und zu Beginn der Haltezeit bereits ein Anteil von ca. 15 % Anatas umgewandelt wurde. Durch Eingabe verschiedener Zeit- und Temperaturkurven ist es somit möglich, die Wärmebehandlungsbedingungen voreinzuschätzen. Die Ergebnisse sind dann im Detail jedoch noch durch XRD-Untersuchungen zu validieren.

## Zusammenfassung

Die kinetische Modellierung über die Simulationssoftware NETZSCH-Thermokinetik ermöglicht eine

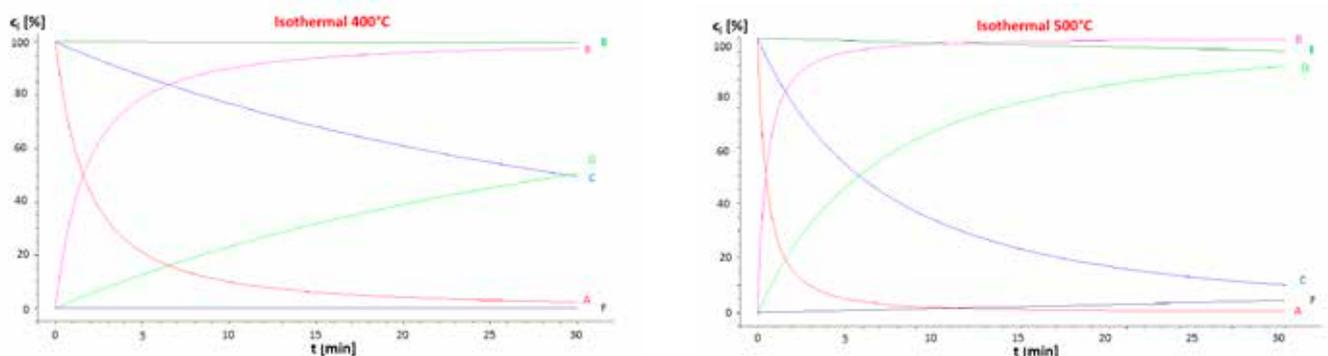


Abb. 4. Isotherme Auslagerung bei 400 °C (links) und bei 500 °C (rechts)

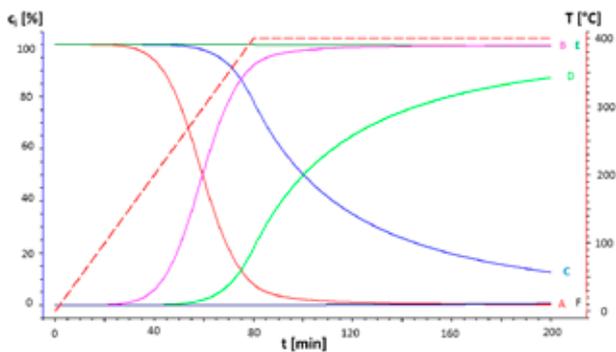


Abb. 5. Kinetisches Modell zur gezielten Herstellung von Anatase-Rutil-Anteilen

zeitsparende Findung, Auswahl und Einstellung geeigneter Temperaturprogramme, die zur prozess-optimierten Herstellung von Titandioxid mit gezielten Anatase-Rutil-Anteilen in der Praxis erforderlich sind.

## Die Hauptautoren



**Andreas Vogel** war nach dem Abschluss seines Studiums der Werkstoffe/Keramik 1988 in Apolda im Bereich der Baukeramik u.a. als Betriebsleiter der Ziegelwerk Woldegk GmbH tätig, bis er im Juni 2000 seine Tätigkeit am Institut für Fertigungstechnologie keramischer Bauteile (IFKB) aufnahm. Dort arbeitet er auf den Gebieten der Entwicklung von Fertigungsmethoden für die Herstellung von Photokatalysatoren, der Modellierung von Packungsdichten keramischer Rohstoffe und Mischungen sowie an der Entwicklung von Aktivkohle-Nachweisverfahren, der Quecksilberdruckporosimetrie und der Thermischen Analyse.



### PD Dr. Frank Kern

hat Chemie an der Technischen Universität Karlsruhe studiert, und 1995 im Bereich der Chemischen Reaktionstechnik bei Prof. G. Emig promoviert. Zwischen 1996 und 2000 war er bei Aluminium Rheinfelden als Betriebsleiter im Bereich Aluminiumrecycling beschäftigt.

Seit 2000 ist er als Abteilungsleiter Hochleistungskeramik am Institut für Fertigungstechnologie keramischer Bauteile (IFKB) tätig. Die derzeitigen Forschungsschwerpunkte liegen im Bereich der Entwicklung von neuen Materialien und Fertigungsverfahren für Hochleistungskeramiken. Im Jahre 2014 schloss er seine Habilitation mit dem Thema „Neue Oxidkeramiken und Nanocomposites für Hochleistungsanwendungen“ ab und ist als Lehrbeauftragter in den Feldern Keramik, Verbundwerkstoffe und Kohlenstoffmaterialien tätig.

## Literatur

- [1] A.N. Grohmann, M. Jekel, A. Grohmann, R. Szewzyk, U. Szewzyk: Wasser. Chemie, Mikrobiologie und nachhaltige Nutzung. Walter de Gruyter, Berlin/New York, 2011
- [2] M. Formenti, F. Julliet, J.S. Teichner: Die heterogene photokatalytische partielle Oxidation von Paraffinen und Olefinen bei Raumtemperatur mit Anatase als Katalysator. Chem. Ing. Techn. 43 (1971) 493-494
- [3] M. Formenti, F. Julliet, J.S. Teichner: Heterogeneous photocatalysis for partial oxidation of paraffin's. Chem Tech (1971) 680-686
- [4] A. Fujishima, K. Honda: Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. Nature 238 (1972) 37-38
- [5] C.-L. Wang, W.-S. Hwang, H.-L. Chu, H.-J. Lin, H.-H. Ko, M.-C. Wang: Kinetics of anatase transition to rutile TiO<sub>2</sub> from titanium dioxide precursor powders synthesized by a sol-gel process. Ceramics Internat. 42 (2016) 13136-13143

# DIL/TMA – Auch spezielle Proben lassen sich handhaben!

Doreen Rapp, Applikationslabor



Abb. 1. Probencontainer aus  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Saphir und Graphit

## Einleitung

Die Messung fester Proben stellt für die Dilatometrie (DIL) und für die Thermomechanische Analyse (TMA) in der Regel keine besondere Herausforderung dar. Schwieriger wird es, wenn die Proben als Pulver, Paste oder Flüssigkeit vorliegen, oder wenn die Probe während der Messung vom festen in den flüssigen Zustand übergeht. Im Folgenden werden Möglichkeiten vorgestellt, die eine Messung dieser Proben im Dilatometer oder der TMA ermöglichen. Des Weiteren wird darauf eingegangen, welche Punkte bei der Präparation dieser Proben zu beachten sind.

## Container für Pulver und Pasten

Für die Messung pulverförmiger und pastöser Proben im DIL und der TMA stehen verschiedene Probencontainer zur Verfügung (siehe Abbildung 1). Es gibt sie aus  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Saphir und Graphit. Die Auswahl des Containermaterials richtet sich in erster Linie nach dem

Temperaturbereich der Messung. Des Weiteren sind mögliche Wechselwirkungen zwischen Probe und Containermaterial zu berücksichtigen.

Vor der Präparation wird zunächst der Container inklusive Stempel leer gewogen und die Länge der Stempel sowie des Zylinders bestimmt. Anschließend wird ein Stempel in den Zylinder geschoben, sodass dieser bündig mit der Unterkante abschließt. Auf diese Seite wird dann der Container gestellt. Die Befüllung erfolgt anschließend auf der nach oben offenen Seite, bis der Container etwas über den Rand gefüllt ist.

Bei Pulvern empfiehlt es sich, zwischendurch gegen den Container zu klopfen, um Hohlräume in der Probe zu vermeiden. Der Überstand wird anschließend mit einer geraden Kante (z.B. Rasierklinge) abgezogen und der zweite Stempel von oben soweit in den Zylinder geschoben, bis der untere Stempel etwas herauschaut. Der untere Stempel ist dann auch derjenige, der in Kontakt mit dem Fühlstempel steht. Nun werden die Gesamtlänge und die Masse des Zylinders mit Probe und Stempeln bestimmt.

Die Länge der Probe ergibt sich dann durch Subtraktion der Länge der beiden Stempel. Bei der Präparation ist darauf zu achten, dass Proben mit ähnlicher Masse und ähnlicher Länge hergestellt werden. Dies stellt eine ähnliche Schüttdichte der Proben sicher. Generell empfiehlt sich aber, wenn es die Probe und die Aufgabenstellung zulassen, das Pulver zu einer kompakten Probe zu pressen.

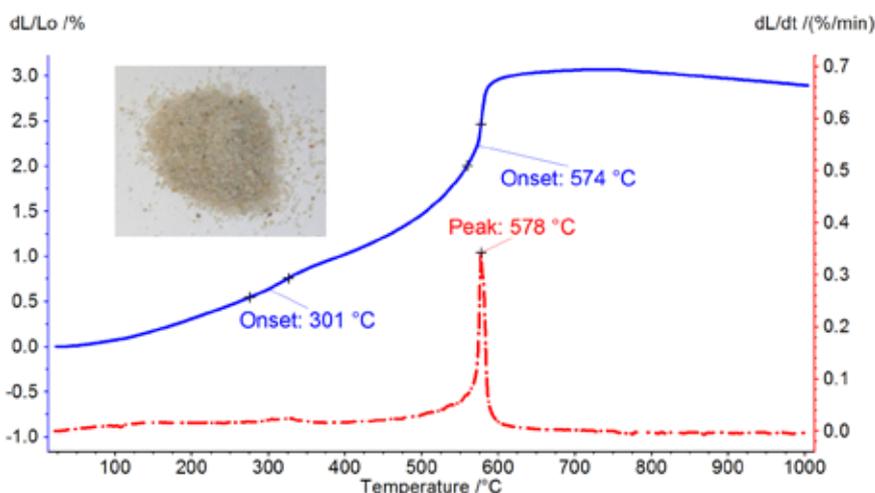


Abb. 2. Thermische Ausdehnung (blau) und Ausdehnungsrate (rot) einer Gießereisandprobe (kleines Foto) gemessen in einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Container (RT bis 1000°C mit 5 K/min, in Luft)

Ein Beispiel für die Messung einer pulverförmigen Probe in einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Container ist in Abbildung 2 gezeigt. Hier wurde eine Gießereisandprobe von RT auf 1000 °C mit 5 K/min aufgeheizt. Bei 301 °C (extrapolierter Onset) wird ein leichter Knick in der thermischen Ausdehnung beobachtet, der auf das Ausbrennen von organischen Bestandteilen zurückzuführen sein könnte. Deutlich zu erkennen ist die  $\alpha$ - $\beta$ -Umwandlung von Quarz mit einem Maximum in der Ausdehnungsrate bei 578 °C.

Zum Einfüllen pastöser Proben kann z.B. eine Spritze verwendet

# Tipps & Tricks



Abb. 3. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Tiegel und Scheiben zur Messung von Pulvern in der TMA



Abb. 4. Stahlcontainer für die Messung von Wachsen

werden. Um beim Einfüllen Luftblasen in der Probe zu vermeiden, wird die Spitze der Spritze unten im Container angesetzt und dann während des Entleerens langsam nach oben gezogen. Auch hier wird etwas über den oberen Rand des Containers hinaus befüllt und der Überstand dann anschließend mit einer geraden Kante abgezogen. Die weitere Vorgehensweise erfolgt wie bei den pulverförmigen Proben beschrieben.

Für die TMA ergibt sich aufgrund ihres vertikalen Aufbaus eine weitere Messmöglichkeit. Hier kann das Pulver in einen Tiegel gefüllt und mit einer Scheibe abgedeckt werden (siehe Abbildung 3). Auch hier sollten nach Möglichkeit wieder gleiche Einwaagen und Füllhöhen eingestellt werden.

## Wachse

Für die Messung der thermischen Ausdehnung von Wachsen bis in den Schmelzbereich bietet NETZSCH einen Stahlcontainer an. Dieser besteht aus einem Stahlzylinder, einer Kappe und einer Membran. Zunächst wird die Tiefe des Stahlzylinders bestimmt, da diese der späteren Probenlänge entspricht. Zur Befüllung des Containers werden kleinere Wachsstückchen im Container so lange nach und nach aufgeschmolzen, bis dieser nach Erkalten des Wachses über den Rand hinaus gefüllt ist (siehe Abbildung 4). Anschließend wird der Überstand mit einer scharfen Klinge abgeschnitten. Das Schmelzen kann mit einer Heißluftpistole oder einer Heizplatte erfolgen. Diese Methode ist allerdings nur für Proben geeignet, die sich durch den oben beschriebenen Vorgang nicht verändern.

## Flüssigkeiten

Flüssigkeiten müssen für die Bestimmung der thermischen Ausdehnung in einen Behälter eingeschlossen werden. Dafür bieten sich zwei Möglichkeiten an, deren Einsatz stark von der Viskosität der zu messenden Probe abhängt. Für zähflüssige Proben (ähnlich wie Honig) kann der gleiche Container verwendet werden, der vorher für pulverförmige und pastöse Proben beschrieben ist. Hier ist allerdings zu beachten, dass die Viskosität der Probe während der Messung nicht deutlich kleiner werden darf, da die Probe ansonsten aus dem Container herauslaufen könnte. Um eine Beschädigung des Probenhalters zu vermeiden, sollte dies im Bedarfsfall vorab in einem separaten Ofen getestet werden.

Für Proben mit niedriger Viskosität kann der Stahlcontainer verwendet werden, der auch für die Messungen an Wachsen eingesetzt wird. In diesem Fall sind dann allerdings nur vergleichende Messungen und keine Absolutbestimmung der thermischen Ausdehnung möglich, da sich das Ausdehnungsverhalten des Containers nicht wegkorrigieren lässt. Dieses ist jedoch bei der starken Ausdehnung der Wachse während des Schmelzens eher vernachlässigbar.

# Verbessern Sie die die Energieeffizienz Ihres Unternehmens mit Geräten von NETZSCH!

Alexander Frenzl, Geschäftsfeldmanagement Glas, Keramik und Baumaterialien



Die neue STA 449 Jupiter®-Serie mit Eco-Prädikat

\*Bei drei Messungen pro Tag an 250 Tagen im Jahr

## Technische Verbesserung im Hinblick auf die Einführung eines Energie-Management-Systems nach ISO 50001

Sie haben von „Energie-Management“ gehört? Oder gehören Sie bereits zu den Firmen, die ein Energie-Management-System erfolgreich leben? Dann ist die Norm ISO 50001, die den Aufbau eines systematischen Energie-Managements unterstützt, für Sie ein Begriff.

Zukünftig ist ein gelebtes Energie-Management-System in Deutschland die Grundlage, produzierende Gewerbe von der Strom- und Energiesteuer zu entlasten.

Ein systematisches Energie-Management setzt voraus, dass Unternehmen

- Ihren Energieverbrauch
- Ihre Energiequellen
- und den Energieeinsatz

bewerten.

Zur Optimierung des Energie-Verbrauchs muss dieser gemessen und durch organisatorische Maßnahmen systematisch verbessert werden (mehr Info unter <https://ta-netzsch.com/netzsch-eco-sta-save-energy-and-costs>).

## Was hat NETZSCH mit ISO 50001 zu tun?

Am Standort der NETZSCH-Gerätebau GmbH in Selb haben wir in den letzten Jahren ein Energiemanagement-System eingeführt. Dabei stellten wir in unseren Applikationslaboren und in der Endkontrolle der Geräte einen erhöhten Energieverbrauch fest.

Warum sollten wir uns also davor verschließen, unsere eigenen Optimierungspotentiale nicht auch all unseren Kunden weltweit zugänglich zu machen?

## "STA mit Eco-Prädikat" – Energieeffiziente STA für einen energiebewussten Einsatz im Labor!

Die simultane Thermoanalyse (STA) erfreut sich bereits seit Jahren großer Beliebtheit, vereint Sie doch die zwei bekanntesten Methoden der thermischen Analyse in einem einzigen Gerät. Als Kombination einer hoch empfindlichen Thermowaage (TG) und einem Differenzkalorimeter (DSC) zeigt uns diese Methode, wenn in einem Werkstoff Massenverluste (TG) oder Energieumsätze (DSC) stattfinden. Diese Ereignisse geben uns Aufschluss darüber, bei welcher Temperatur und über welchen Zeitraum sich zum Beispiel ein Bindemittel in einem keramischen Werkstoff abbaut. Auch gibt sie Kenntnis darüber, wann ein Werkstoff schmilzt und welche Energie er aufnimmt, bis er vollständig aufgeschmolzen ist.

Im Allgemeinen liefert die STA als kombinierte Untersuchung Informationen über:

- Werkstoff-Zusammensetzungen
- Thermische Stabilität
- Phasenübergänge (Phasendiagramm)
- Entbinderung u.v.m.

Um ein Gerät dieser Art mit der geforderten Temperaturstabilität für Anwendungstemperaturen von bis zu 2400 °C auszustatten, greifen Hersteller üblicherweise auf eine Thermostatisierung mittels eines Wasserkreislaufs zurück. Dabei fließt das auf konstanter Temperatur befindliche Wasser aus einem Thermostaten durch den Waagenkessel und Teilbereiche des Ofens, um das präzise Wägesystem auf konstanter Temperatur zu halten. Die bei eingeschaltetem Thermostaten ständig laufende Kühlung erfordert Energie und produziert dabei Abwärme, die von Klimaanlage reguliert werden muss. So setzt sich der Energieverbrauch einer STA zusammen aus dem Primärenergiebedarf für

den Betrieb des Systems und des angeschlossenen Ofens (oder Öfen) sowie dem Betrieb des Thermostaten. Als Sekundärenergie betrachten wir die Energie, die zum Beispiel für die Klimatisierung der Geräteumgebung und den Wasserverbrauch anfällt.

Diesen Umstand haben wir uns bei NETZSCH genauer angeschaut und zum Anlass genommen, die STA 449 Jupiter®-Serie weiterzuentwickeln, um sie mit dem Prädikat "Eco" auszustatten. Bei gleichzeitig hoher Performance kommt diese jetzt gänzlich ohne Thermostatisierung der Waage mittels eines Wasserkreislaufs aus.

Die Tatsache, dass der Thermostat entfällt, reduziert den Energiebedarf erheblich. Im Vergleich zur Heizfolie, die den Thermostaten ersetzt, sind jetzt nur noch 10 % der Energie des Einsatzes eines Thermostaten erforderlich – das bedeutet in unserem Fall mit ca. 9 STA-Geräten im Applikationslabor eine Einsparung von € 80.000 (Berechnungsgrundlage derzeitige Energiekosten in Deutschland) über einen Lebenszyklus von 10 Jahren.

Die Thermostatisierung eines STA-Geräts mit Wasserkreislauf schlägt in Deutschland pro Jahr mit Stromkosten von in etwa € 1.000 zu Buche. Bei der STA 449 Jupiter®-Serie mit Eco-Prädikat werden die temperatursensiblen Bereiche mit einer Widerstands-Heizfolierung stabilisiert, die im Jahr circa 100 € Strom (Berechnungsgrundlage Deutschland) verbraucht. Auf einen Anwendungszeitraum von 10 Jahren sparen Sie nur am fehlenden Thermostaten circa € 9.000 – ohne Berücksichtigung der weiteren Kosten für Kühlwasser, Wartung und Instandhaltung.

Da die Kosten für die Klimatisierung des Labors davon abhängen, wie viele Wärmequellen sich im Raum befinden, ist dieser Kostenanteil wesentlich schwieriger zu erfassen. Ein Thermostat benötigt in etwa 20 - 30 % der benötigten Gesamtenergie und verursacht einen Hauptanteil der Abwärme eines STA-Gerätes. Wir können also festhalten, dass sich die Abwärme einer einzigen STA in ihrer räumlichen Umgebung durch die alternative Thermostatisierung etwa um ein Drittel reduziert.

Mit der Heizfolie im oberen Bereich des Wägekessels entfallen alle üblichen Wartungs- und Instandsetzungen eines Thermostatbetriebs (z.B. blockierte Filtersysteme). Zusätzlich ist die Heizfolienlösung durch Wegfall des Thermostaten im oftmals überfüllten Labor platzsparend. Die bekannten STA-Eigenschaften bleiben durch die Heizfolie unbeeinflusst.

# SKT 2018 – Die 7. Selber Kopplungstage

## “Thermische Analyse mit Emissionsgasanalyse”

16. bis 18. Oktober 2018 in Selb/Bayern, Deutschland



### Vier Dekaden Kopplung

Vier Jahrzehnte sind seit der weltweiten Einführung der ersten Kopplungstechniken für thermoanalytische Geräte vergangen. In den letzten Jahren hat der steigende Bedarf die Entwicklung anspruchsvoller Kopplungslösungen vorangetrieben und die angewandten Wissenschaften einen großen Schritt nach vorne gebracht. Damit ist ihr Platz sowohl in F&E als auch in industriellen Anwendungen gesichert.

### Internationales Forum

Die 7. SKT 2018 bieten Wissenschaftlern ein Forum, ihre neuesten Forschungsergebnisse, erarbeitet mittels Massenspektrometrie (MS), (MS) FT-Infrarot-Spektroskopie (FT-IR) und/oder Massenspektrometrie/Gaschromatografie (GC-MS), gekoppelt an thermische Analyse, vorzustellen. Die Kopplungstage präsen-

tieren eine Plattform zum regen Austausch von Tipps und Tricks zu Probenvorbereitung, Experimenten und Auswertung. Die Kopplungstage sind aber auch als Anregungen für diejenigen Teilnehmer gedacht, die noch wenig Erfahrung auf dem Gebiet der Kopplungstechniken haben.

### Breitgefächertes Programm

Renommierete Referenten aus aller Welt geben einen Überblick über die neuesten Kopplungstechniken und deren Anwendungen, wie z.B. Zersetzung von natürlichen und synthetischen Polymeren, Schadensanalyse von Polymeren, Zersetzung anorganischer Materialien, Verständnis des Gas-Phasengleichgewichts, thermische Stabilität thermoelektrischer Materialien, thermische Behandlung ionischer Flüssigkeiten, Reduzierung von SO<sub>2</sub> in Raffinerieanwendungen, Eigenschaften und Verhalten von

Alkali-Bestandteilen in aufgeheizter Kohlenasche, Untersuchung des Ausgasens von Ölschiefen, Weiterentwicklung von Energie- und Kraftwerkanlagenbau, Astrobiologie und vieles mehr.

Das Programm, Informationen zum Veranstaltungsort und zur Anmeldung finden Sie unter

[www.skt2018.com](http://www.skt2018.com)

oder kontaktieren Sie das SKT-Organisationsteam per E-Mail an [NGB-SKT@netzsch.com](mailto:NGB-SKT@netzsch.com).

Versäumen Sie nicht, an dieser hochklassigen Veranstaltung teilzunehmen!

Ihr SKT-Organisationsteam

# Veranstaltungen

## Messen

	Datum	Ort
Rubber Expo 2018	09. - 11.10.2018	Louisville, KY, USA
MS&T 2018	14. - 18.10.2018	Columbus, OH, USA
SICEMAT 2018	15. - 19.10.2018	S. José dos Campos, Brasilien
TestXpo 2018	15. - 16.10.2018	Ulm, Deutschland
IFAI & CAMX	15. - 18.10.2018	Dallas, TX, USA
Foam Expo Europe 2018	16. - 18.10.2018	Hannover, Deutschland
glasstec 2018	23. - 26.10.2018	Düsseldorf, Deutschland
Analytica China 2018	31.10. - 02.11.2018	Shanghai, China
Chemplast Expo 2018	06. - 08.11.2018	Madrid, Spanien
Composites Europe 2018	06. - 08.11.2018	Stuttgart, Deutschland
JEC Asia 2018	14. - 16.11.2018	Seoul, Südkorea
plastic 2018	05. - 07.12.2018	Makuhari, Japan
P-MEC 2018	12. - 14.12.2018	New Delhi, Indien

## Konferenzen

	Datum	Ort
International Nuclear Engineering	04. - 05.10.2018	Manchester, UK
JEMP 2018	08. - 10.10.2018	Nantes, Frankreich
SECV	08. - 11.10.2018	Barcelona, Spanien
National Congress on Chemistry	12. - 13.10.2018	Bologna, Italien
NuMat 2018	14. - 18.10.2018	Seattle, WA, USA
GCC 2018	16. - 17.10.2018	Galveston, TX, USA
Korean Chemical Society 2018	17. - 19.10.2018	Daegu, Südkorea
ICMSEP 2018	25. - 27.10.2018	Tagaytay City, Philippinen
AMI Oil and Gas Non-Metallics 2018	30. - 31.10.2018	London, UK
ICEAN 2018	30.10. - 02.11.2018	Newcastle, Australien
Advanced Engineering 2018	31.10. - 01.11.2018	Birmingham, UK
CBCIMAT 2018	04. - 08.11.2018	Foz do Iguacu, Brasilien
PPS Americas Boston 2018	05. - 09.11.2018	Boston, MA, USA

## Webinare

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

## Polymerseminare

<https://ta-netzsch.com/url/polymerseminare>

# NETZSCH

## Leading Thermal Analysis ■

### Impressum

**Herausgeber**

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

**Redaktion**

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

**Übersetzungen**

Doris Steidl, Nicole Huss

**Copyright**

NETZSCH-Gerätebau GmbH, 08/18

**Druck**

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