

CARL HANSER VERLAG

Gottfried Wilhelm Ehrenstein, Gabriela Riedel, Pia Trawiel

Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen

3-446-22340-1

www.hanser.de

7 Mikro-Thermische Analyse - μTA^{TM}

7.1 Grundlagen der Mikro-Thermischen Analyse

7.1.1 Einleitung

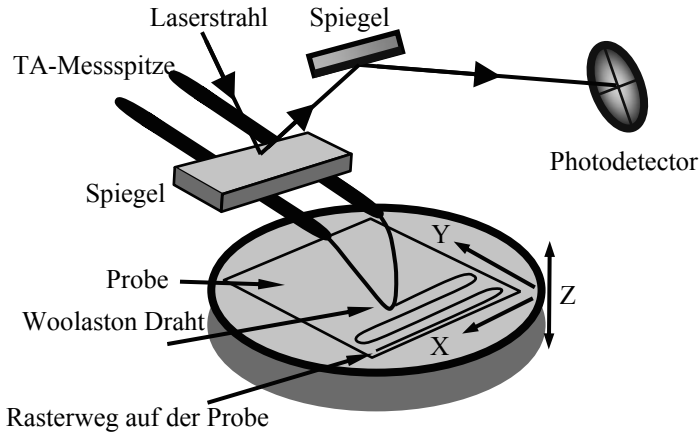
Die Mikro-Thermische Analyse ist eine Analysentechnik, welche die Möglichkeiten der Thermischen Analyse und der örtlich hochauflösenden Rasterkraftmikroskopie verknüpft. Zur technischen Realisierung wird ein Rasterkraftmikroskop (AFM-Atomic-Force-Microscope) mit einer Messsonde ausgerüstet, die sowohl als Temperatursensor als auch als Wärmequelle dienen kann. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, neben der Oberflächentopographie (herkömmliche AFM-Technik) der Probe auch die thermischen Eigenschaften oberflächennaher Bereiche zu bestimmen.

**μTA^{TM} – Kombination von Rasterkraftmikroskopie (AFM)
und Thermischer Analyse (TA)**

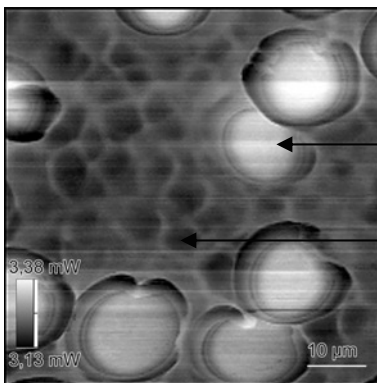
7.1.2 Messprinzip

In einem Rasterkraftmikroskop wird eine feine Spitze, die sich an einem Schwingarm befindet, in einem Raster über die zu untersuchende Probenoberfläche bewegt. Änderungen in der Oberflächentopographie führen zu einer Auslenkung von Spitze und Schwingarm. Ein auf der Messspitze angebrachter Spiegel reflektiert einen Laserstrahl auf eine segmentierte Photodiode. Über einen Regelkreis wird die Position der Halterung des Schwingarms senkrecht zur Oberfläche zu immer konstanter Auslenkung geregelt. Bildet man die jeweilige Höhenänderung als Funktion der Position der Messspitze im Scanfeld ab, erhält man unmittelbar die in allen drei Dimensionen quantifizierte Topographie der Probenoberfläche.

In der μTA wird die herkömmliche AFM-Spitze gegen ein miniaturisiertes Filament ausgetauscht, welches gleichzeitig als Temperatursensor dient. Zur Herstellung der Spitzen wird ein sogenannter Woolaston-Draht verwendet, der aus einem nur 5 μm dicken Platindraht, umgeben von einem 400 μm dicken Silbermantel, besteht. Über eine kurze Distanz wird der Silbermantel entfernt, aus dem frei liegenden Platinkern wird die Spitze geformt, Bild 7.1.

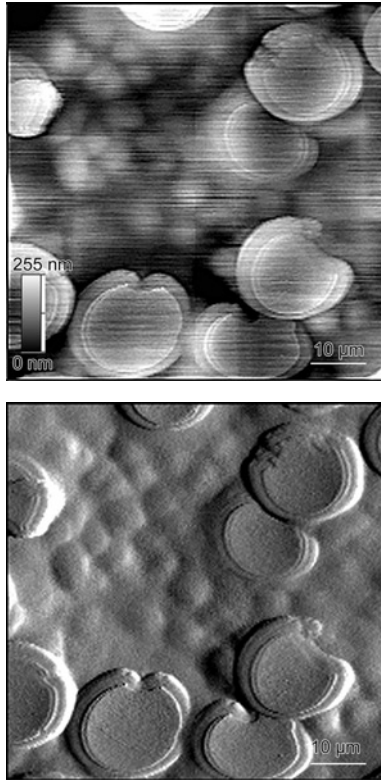
Bild 7.1 Schematische Darstellung des Messprinzips der μTA^{TM} [1]

Die noch ummantelten Drahtenden dienen nun als Schwingarm. Versehen mit einem Spiegel zur Reflektion des Laserstrahles kann die Topographie einer Oberfläche abgebildet werden. Fließt ein elektrischer Strom durch den Platindraht, wird dieser an der Stelle seines höchsten ohmschen Widerstandes, d.h. an der Spitze, aufgeheizt. Befindet sich die Spitze wie während des Scanvorganges in unmittelbarem Kontakt mit der Probe, führt dieses zu einem Temperaturverlust an der Spitze. Es wird nun die elektrische Leistung gemessen, die benötigt wird, um die Spitze auf einer vorgewählten Temperatur zu halten. Daraus ergibt sich eine Abbildung der lokalen Änderung der Wärmeleitfähigkeit nahe der Probenoberfläche.

**Abbild Wärmeleitfähigkeit**

Glasfasern
(höhere Wärmeleitfähigkeit)

Sphärolithe
(helle Ränder entstehen durch kleine Täler am Sphärolithrand und damit Luftspalt zwischen Sensor und Probe)



Abbild Topographie

Durch Polieren der Probe wird die weiche Polymermatrix und besonders die amorphen Bestandteile tiefer auspoliert. Die Konturen von Glasfasern und Sphärolithen werden sichtbar. Zu grosse Topographieunterschiede führen zu Effekten bei der Wärmeleitfähigkeitsabbildung durch schlechte Auflage.

Topographie schattiert-3D

Zur besseren Darstellung und scharfen Abbildung der Konturen kann die Abbildung als 3D-Bild dargestellt werden.

Bild 7.2 Scanabbildungen einer glasfaserverstärkten PA66 Probe (polierte Oberfläche)
oben: Wärmeleitfähigkeitsdifferenzen,
mitte: Topographie,
unten: Topographie schattiert-3D

Bild 7.2 zeigt anhand eines glasfaserverstärkten PA66 typische Abbildungen der Topographie und der Wärmeleitfähigkeitsdifferenzen. Die Wärmeleitfähigkeitsunterschiede zwischen Matrix und Glasfasern sind deutlich erkennbar. Die Topographie wird durch leichtes Schattieren (rechts) besser erkennbar.

Im Anschluß an die Abbildungen lassen sich örtlich sehr hoch aufgelöste Punkte zur weitergehenden μDTA - und μTMA -Analyse auswählen. Zu diesem Zweck wird die Spitze in einem Temperaturprogramm aufgeheizt.

Gemessen wird zum einen in μDTA -Experimenten die elektrische Leistung an der Spitze, die benötigt wird, um eine vorgegebene Aufheizgeschwindigkeit zu erzielen. Dieses geschieht im Vergleich zu einer Referenzspitze, die sich in der Nähe der Messstelle befindet.

Simultan dazu aufgenommene μTMA -Kurven (Penetration) zeigen die Veränderung der vertikalen Position der Spitze als Funktion der Temperatur [2].

Anmerkung: Bei den Messungen kann die betroffene Masse nicht erfasst werden. Es handelt sich daher um μDTA - und nicht von μDSC -Messungen (Wärmemenge pro Zeit und Masse).

7.1.3 Messablauf und Einflussfaktoren

Die Vorgehensweise bei einer μTA -Messung ist:

- Probenpräparation
- Justage, Ausglühen und Kalibrierung des Sensors
- Positionierung der planparallelen Probe unter den Sensor
- Aufsetzen des Sensors auf den interessierenden Probenbereich
- Gegebenenfalls Erstellen einer Wärmeleitfähigkeits- und/oder Topographieabbildung
- Auswählen der TA-Messstellen
- Einstellen eines geeigneten Messprogrammes (Temperaturprogramm, Frequenz, Belastung)

Die geräte- und probenspezifischen Einflussfaktoren sind:



Die Einflussfaktoren und Fehlermöglichkeiten bei der Versuchsdurchführung werden anhand von Messkurven praktischer Beispiele in Kap. 7.2.2 ausführlich behandelt.

7.1.4 Auswertung

μTA -Untersuchungen ermöglichen ähnlich wie DSC-Untersuchungen die Messung von endo- und exothermen Effekten, die auf Enthalpieerhöhung bzw. -erniedrigung des Stoffes basieren. Im Gegensatz zur DSC kann die zugrundeliegende Probenmasse nicht ermittelt werden, somit ist keine quantitative Auswertung von Enthalpien möglich. Ausgewertet wird der Verlauf der Sensorspannung in Abhängigkeit von der Temperatur und/oder der Zeit. Weiterhin kann ähnlich zu TMA-Messungen die Bewegung des Sensors in μm (Sensorauslenkung) aufgenommen werden, d.h. eine Veränderung der Probe durch Ausdehnung oder ein Eindringen des Sensors in die Probe (z.B. beim Schmelzen oder im Glasübergangsbereich).

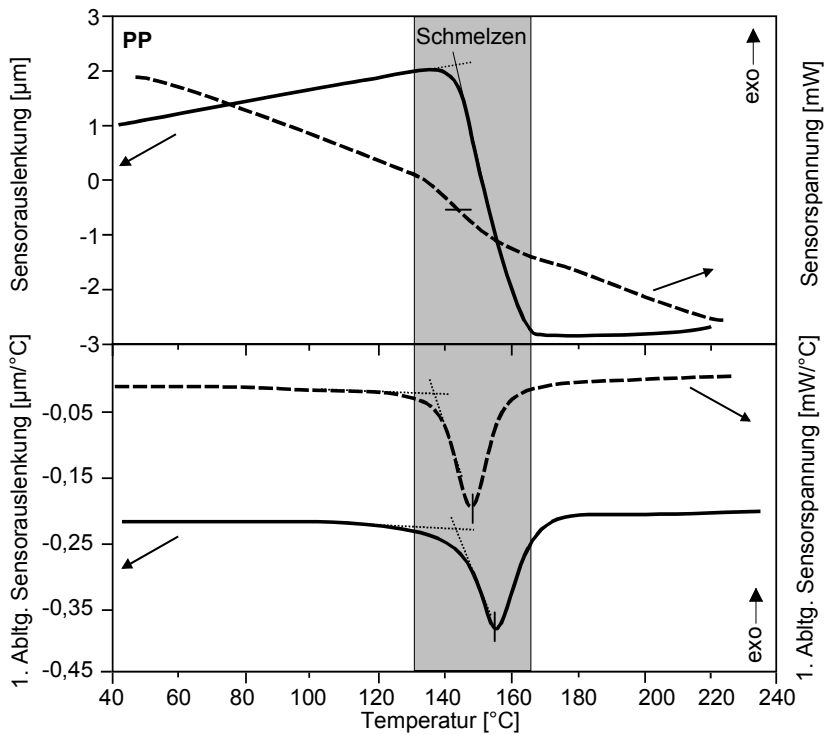


Bild 7.3 Typischer Kurvenverlauf einer μTA -Messung an einer PP-Probe, oben: Sensorauslenkung und Sensorspannung, unten: 1. Ableitung der beiden Signale

Heizrate $10\text{ }^{\circ}\text{C/s}$, Belastung 30 nA

In Bild 7.3 sind die beiden typischen Kurven am Beispiel eines PP gezeigt. Die Auswertung der Temperaturen erfolgt durch Tangentenschnittpunkte. Häufig wird auch

die 1. Ableitung des Signals über der Temperatur aufgrund der besseren Auswertbarkeit herangezogen. Der grau hinterlegte Bereich kennzeichnet den Schmelzbereich des Polypropylen. Die Schmelztemperatur kann nun als Tangentenschnittpunkt (Onsettemperatur) aus dem Signal der Sensorauslenkung, als Halbe Stufenhöhe der Sensorspannung oder als Onsettemperatur (Tangentenschnittpunkt) der 1. Ableitung der Sensorspannung ermittelt werden. Bei vielen Kunststoffen ist das Signal der Sensorauslenkung deutlicher ausgeprägt und wird zur Auswertung häufiger herangezogen als das Signal der Sensorspannung.

7.1.5 Kalibrierung

Im Gegensatz zu klassischen DSC- oder TMA-Versuchen muss bei der μTA vor der Messung jeder neuen Probe eine Temperaturkalibrierung durchgeführt werden. Bei allen Änderungen oder Bewegungen der AFM-Einheit ist eine erneute Kalibrierung erforderlich. Die Kalibrierung erfolgt mit bekannten Substanzen im interessierenden Temperaturbereich und bei Raumtemperatur, Bild 7.4.

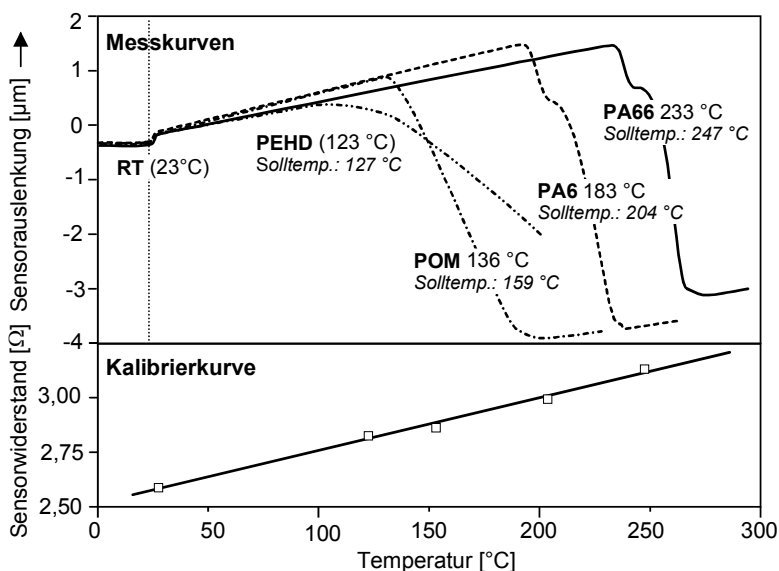


Bild 7.4 μTA -Messungen thermoplastischer Kunststoffe für die Kalibrierung

Heizrate 10 °C/s, Belastung 30 nA,

Solltemperaturen sind in der DSC ermittelte extrapolierte Onsettemperaturen

Die Praxis hat gezeigt, dass die Verwendung von mindestens drei Kalibriersubstanzen aufgrund häufig auftretender Schwankungen sinnvoll ist.

Neben der Temperaturkalibrierung ist es notwendig einen sog. I/O-T Offset zu kalibrieren. Hierbei werden Hystereseeffekte der Temperaturkontrollelektronik korrigiert. Diese Effekte sind umso geringer, je länger die Kontrollelektronik läuft; deshalb werden diese Geräte nach Möglichkeit nicht ausgeschaltet.

Die Erfahrungen in der Praxis haben gezeigt, dass das Messgerät und die Messelektronik sehr empfindlich auf Änderungen der Umgebung reagieren und es deshalb notwendig ist, die Messungen in einer gleich bleibend klimatisierten Umgebung durchzuführen. Weiterhin ist es erforderlich, die Kalibrierung mehrmals täglich zu kontrollieren.

**konstant klimatisierte und erschütterungsfreie Umgebung notwendig,
Kalibrierung mehrmals täglich**

7.1.6 Übersicht praktischer Anwendungen

<i>Anwendung</i>	<i>Kennwert</i>	<i>Beispiel</i>
Mehrschichtsysteme	T_g, T_m	Identifizierung der einzelnen Schichten von Multilayer-Rohren oder -Folien
Klebe- und Fügetechnik	T_g, T_m	Charakterisierung von Beschichtungen hinsichtlich Dicke und Aushärtung
Mehrkomponentenspritzguß	T_g, T_m	Betrachtung von Grenzschichten, Mischphasen
Alterungserscheinungen	T_m	Charakterisierung von Randschichten

Tabelle 7.1 Beispiele für praktische Anwendungen von μTA -Messungen bei Kunststoffen.

7.2 Praktische Vorgehensweise

7.2.1 Das Wichtigste in Kürze

Probenvorbereitung Die Stelle der Probenentnahme wird problemspezifisch gewählt. Die Probenoberfläche muss glatt ($10\text{ }\mu\text{m}$), möglichst poliert und planparallel sein.

Probenpositionierung Der größtmögliche Scanbereich beträgt $100 \times 100\text{ }\mu\text{m}$. Dieser Bereich kann maximal während eines Scans abgebildet werden. Die Punkte für die lokale thermische Analyse werden nach dem Oberflächenscan gewählt.

planparallele und glatte (max. $10\text{ }\mu\text{m}$) Proben
--

Sensorvorbereitung Der Sensor muss vor der Messung gereinigt sein. Anhaftende Probenreste verfälschen das Ergebnis. Der Sensor wird mit einer geeigneten Belastung (Andruckkraft) auf die Probenoberfläche aufgebracht. Die dadurch verursachte Ablenkung des Lasers muss überprüft werden.
Die Qualität einer Messung hängt auch von der Form und des Winkels der jeweiligen Messspitze ab.

Belastung (Andruckkraft) Die Belastung auf den Sensor wird in nA gewählt und liegt bei der Messung von Kunststoffen zwischen 10 und 50 nA Auslenkung auf dem Photodetektor.

Scanparameter Der Sensor hat während des Scanvorgangs eine bestimmte konstante Temperatur; diese liegt meist um $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Zur gezielten Hervorhebung bestimmter Effekte kann diese erhöht werden.
Die Aufnahme des Scans liefert Informationen über die Topographie der Probe und über qualitative Wärmeleitfähigkeitsunterschiede. Anhand dieser Bilder werden bestimmte Punkte für die nachfolgende lokale thermische Analyse ausgewählt.

Messprogramm Das Messprogramm muss material- und probenspezifisch mit geeigneten Parametern für Start-/Endtemperatur und Heizrate gewählt werden.

Heizrate Die Heizraten liegen im Vergleich zu den anderen Methoden der Thermischen Analyse sehr hoch. Aufgrund der geringen Probenmenge (Oberflächenbereich) und des kleinen Sensor-

durchmessers (5 μm) können Heizraten bis zu 100 $^{\circ}\text{C/s}$ erzielt werden. Für die Untersuchung von Kunststoffen sind Heizraten von 5 bis 10 $^{\circ}\text{C/s}$ günstig.

Heizraten von 5 bis 10 $^{\circ}\text{C/s}$

Starttemperatur	Die Starttemperatur sollte mind. 50 $^{\circ}\text{C}$ unterhalb des ersten erwarteten Effektes liegen. Meist beginnt die Messung bei Raumtemperatur. Es sind aber auch tiefe Starttemperaturen möglich; diese erfordern einen Zusatz, mit Hilfe dessen die komplette Probe gekühlt wird.
Endtemperatur	Um eine sichere Auswertung zu ermöglichen, sollte die Endtemperatur ca. 30 $^{\circ}\text{C}$ oberhalb des zu messenden Effektes liegen. Eine beginnende Zersetzung ist bei dieser Methode nicht so kritisch zu sehen, da in der Regel bei μTA -Messungen kein definiertes Abkühlen und anschließendes 2. Aufheizen folgt.
Auswertung/ Interpretation	Nach Durchführung des Scans wird zunächst die Topographie und das Wärmeleitfähigkeitsbild beurteilt. Die Messung der lokalen thermischen Analyse an verschiedenen Stellen wird meist hinsichtlich der Temperaturen ausgewertet.

7.2.2 Einflussfaktoren und Fehler bei der Messung

7.2.2.1 Probenvorbereitung

Um eine μTA -Messung durchführen zu können, muss die Probe zunächst einigen Anforderungen genügen. Die Rauigkeit der Probe darf 10 μm nicht übersteigen, d.h. in der Regel müssen die Proben sorgfältig vorbereitet werden (Mikrotom, Polierscheibe usw.).

Beim Polieren der Probe wird wie bei der Probenpräparation für mikroskopische Untersuchungen vorgegangen. Bei der Wahl der Schleifpapiere und deren Körnungen bzw. der Polierpasten ist darauf zu achten, dass Bestandteile der Probe während des Schleifens und Polierens nicht aus der Oberfläche gerissen werden dürfen. Ist die Beurteilung der thermischen Vorgeschichte nicht Ziel der Untersuchung, ist es unter Umständen sinnvoll, einen Schmelzefilm zu präparieren.

Weiterhin muss die Probe planparallel in die Messapparatur eingesetzt werden. Erfüllt die Probe nicht von sich aus diese Anforderung, kann die Verwendung einer Schliff-

presse und Knetmasse zum Ausgleichen hilfreich sein. Sind alle Voraussetzungen der Probe für eine Messung erfüllt, wird die Probe auf einen magnetischen Probenträger geklebt und auf dem Probentisch fixiert.

glatte und planparallele Probe erforderlich
--

7.2.2.2 Erstellen der Oberflächenabbildung

Zur Vorbereitung der Messung muss der Laserstrahl zentral auf die Detektoren justiert werden. Nun kann die Messspitze vorsichtig über die zu messende Probenoberfläche gebracht werden. Nach Auswahl des gewünschten Abtastbereiches wird die Messspitze automatisch auf die Probe gesetzt. Es erfolgt ein Abscannen der Oberfläche in einem maximalen Bereich von 100 x 100 μ m. Es können folgende Abbildungen aufgenommen werden:

- Topography: Ein Topographie-Bild des gescannten Bereiches.
- Sensor: Eine laufende Darstellung des internen Sensors, um topographische Merkmale hervorzuheben.
- Conductivity: Ein Wärmeleitfähigkeitsbild, dass aus der Leistung gebildet wird, die erforderlich ist, um die Messspitze auf der gewünschten Temperatur zu halten
- Mod Temp (Amp)*: Eine Darstellung basierend auf dem Antwortsignal bei Vorgabe einer temperaturmodulierten Amplitude.
- Mod Temp (Phase)*: Eine Darstellung basierend auf der Phasenverschiebung zwischen vorgegebener und erreichter Temperaturmodulation.
- Z Piezo: Es wird die Spannung [V] der Z Piezo-Position dargestellt, um topographische Merkmale hervorzuheben. Diese Funktion kann bei der Darstellung von sehr flachen Oberflächen hilfreich sein, bei denen die Größe eines Merkmals unterhalb des Grundrauschens des Scanners liegt.

** Diese Darstellungen sind nur für Modulationsversuche relevant.*

In der Regel werden die Abbildungen der Wärmeleitfähigkeitsdifferenz und der Topographie der Probe für die Vorbereitung einer μ TA-Messung verwendet. Mit Hilfe dieser Abbildungen können die gewünschten Messpunkte für die lokale Thermische Analyse ausgewählt werden.

Für die Abbildung der Wärmeleitfähigkeit wird der Sensor auf einer konstanten Temperatur gehalten und die Veränderung des Sensorwiderstandes gemessen. Diese Temperatur sollte mind. 30 °C oberhalb der Probertemperatur liegen (also bei RT ca. 60 °C).

7.2.2.3 Wahl der Messpunkte

Die Auswahl der Messpunkte erfolgt nach der jeweiligen Fragestellung. Bei einem Mehrschichtaufbau werden die Messpunkte beispielsweise in jede Schicht platziert, bei einer Grenzfläche in die jeweiligen Flächen und in den Grenzbereich. Da die Messspitze während der Messung meistens in die Probe eindringt und einen kleinen „Krater“ hinterlässt, sollten die ausgewählten Messpunkte mindestens 15 µm voneinander entfernt liegen, Bild 7.5.

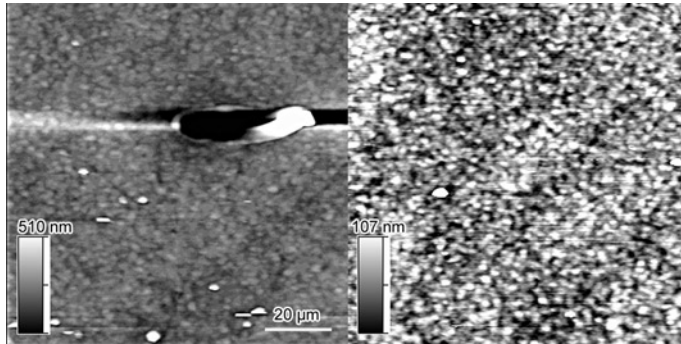


Bild 7.5 Z-Piezo-Abbildung einer polierten PA6-Oberfläche vor (rechts) und nach (links) einer TA-Messung

*Scangeschwindigkeit 25 µm/s, Scantemperatur 60 °C, Heizrate 20 °C/s,
Endtemperatur 260 °C, Belastung 25 nA*

Zwischen den einzelnen Messpunkten wird jeweils eine Basislinie in Luft gemessen und von der späteren Messkurve subtrahiert. Bleiben Schmelzereste an der Messspitze haften, sind diese durch Ausglühen zu entfernen. In der Praxis hat sich bewährt, die Messpunkte in einem Bereich gleichen Materials durchzuführen und den Sensor auszuglühen, bevor Messungen in Bereichen mit evtl. anderem Material (oder Eigenschaften) aufgenommen werden. Dies soll verhindern, dass oftmals noch anhaftende Probenreste die folgenden Messungen verfälschen.

Probenrückstände am Sensor können Messung verfälschen

7.2.2.4 Belastung

Wie in Bild 7.1 gezeigt, ist auf dem Sensor ein Spiegel angebracht, um den Laserstrahl je nach Auslenkung des Sensors auf einen Detektor abzulenken. Über Einstellschrauben können die Positionen der Ablenkspiegel und des Sensors so justiert werden, dass der Laser während der Messung im mittleren Bereich des Detektors auftrifft. So wird gewährleistet, dass auch bei größerer Auslenkung des Sensors, z.B. bei Proben mit einer höheren Rauigkeit, alle Bewegungen des Sensors, sowohl in positive als auch in negative z-Richtung detektiert werden.

Beim automatischen Aufsetzen des Sensors auf die Probenoberfläche kann die zu erzielende Auslenkung auf den Detektor vorgegeben werden. Über die Justage der Ablenkung des Lasers ohne Probenberührung und die vorgegebene Positionierung auf der Probe kann also indirekt die Belastung als eine Art „Andruckkraft“ des Sensors auf die Probe beeinflusst werden, Bild 7.6.

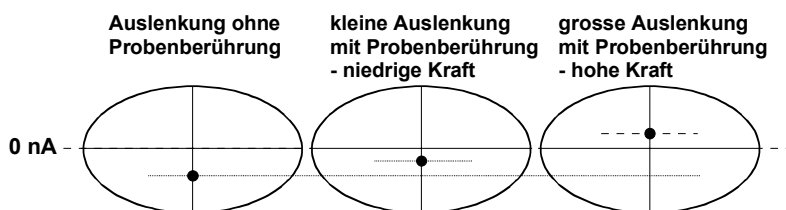


Bild 7.6 Einstellung der Laserablenkung auf den Photodetektor vor und nach Aufsetzen des Sensors auf die Probe

Durch die hohe Elastizität des Sensorarmes ist die Variationsmöglichkeit der „Andruckkraft“ des Sensors auf die Probe nur sehr eingeschränkt. Vor allem muss ein Mittelweg zwischen einem gut erkennbaren Eindringen des Sensors in die Probe beim Erweichen und einem leichten Herausziehen gewährleistet sein. Dringt der Sensor zu stark in die Probe ein, birgt dies die Gefahr, dass eine größere Probenmenge beim Herausziehen am Sensor haften bleibt oder der Sensor gar verbogen wird.

7.2.2.5 Temperaturprogramm

Für Start- und Endtemperaturen gelten gleiche Vorgaben wie bei klassischen thermanalytischen Messmethoden. Die Starttemperatur sollte tief genug gewählt sein, um den zu messenden Effekt sauber erfassen zu können, und die Endtemperatur sollte weit genug oberhalb des Messeffektes, aber unterhalb der Zersetzungstemperatur liegen.

Die Heizraten einer μTA -Messung sind aufgrund der sehr kleinen Probenfläche sehr viel höher als bei einer DSC- oder TMA-Messung. Es gibt jedoch auch hier unterschiedliche Messbedingungen, je nach Probenart und Fragestellung.

Für die Bestimmung von Schmelztemperaturen von Thermoplasten hat sich eine Heizrate von 5 bis 10 °C/s bewährt. Ein schnelleres Aufheizen kann unter Umständen ein Überfahren von kleinen Effekten bewirken, Bild 7.7. Sehr langsames Aufheizen führt zu einer Darstellung von Schmelzeffekten auch unterhalb der eigentlichen Messoberfläche, die aufgrund des langsamen Aufheizens verspätet erreicht werden.

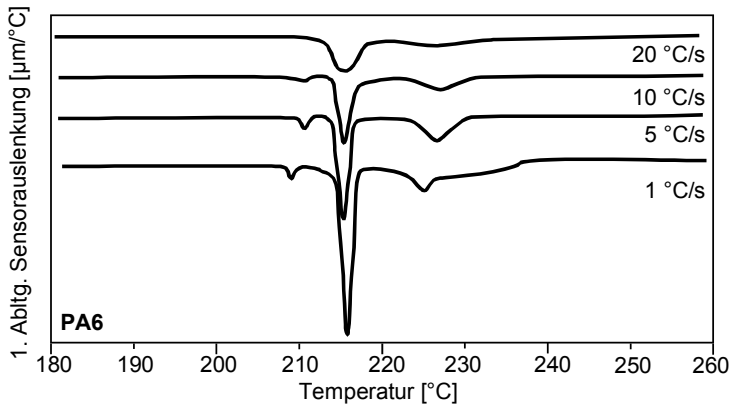


Bild 7.7 Einfluss unterschiedlicher Heizraten auf die Ausbildung von Schmelzeffekten bei einem PA 66

Belastung 20 nA, polierte Oberfläche

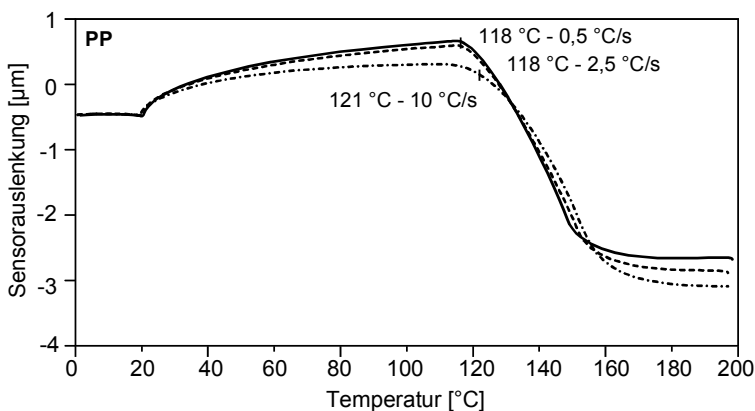


Bild 7.8 Sensorauslenkung eines PP unter verschiedenen Heizraten (0,5; 2,5; 10 °C/s)

Belastung 25 nA, polierte Oberfläche

Die Verschiebung der ermittelten Schmelztemperaturen mit höheren Heizraten ist bei der Bestimmung von Schmelztemperaturen nicht sehr hoch, wie am PP in Bild 7.8 gezeigt.

Amorphe Kunststoffe zeigen bei μ TA-Messungen oftmals breite Übergänge. Dies könnte mit der zu teilkristallinen Kunststoffen vergleichbar geringeren Wärmeleitfähigkeit und damit etwas verzögerten Temperaturübertragung in die Probe zusammenhängen. Eine weitere Ursache könnte in der meist höheren Schmelzviskosität von amorphen Kunststoffen unmittelbar oberhalb des Glasübergangsbereiches im Vergleich zur Schmelzviskosität unmittelbar oberhalb des Schmelzbereiches von teilkristallinen Kunststoffen liegen.

Des weiteren ist bei amorphen Kunststoffen ein sehr viel stärkerer Einfluss der Heizrate auf den Glasübergangsbereich als bei teilkristallinen Kunststoffen auf den Schmelzbereich zu erkennen. Dies hängt mit der Frequenzabhängigkeit der Glasübergangstemperatur zusammen. Dadurch ist eine Identifikation von amorphen Materialien oftmals schwierig und kann schnell zu falschen Rückschlüssen führen.

In Bild 7.9 ist diese Problematik am Beispiel eines PC gezeigt. Die üblicherweise bestimmte Glasübergangstemperatur von PC liegt bei 150 °C. Die Glasübergangstemperatur mittels μ TA liegt aber sogar bei vergleichsweise geringer Heizrate von 0,5 °C/s bei einem Wert von 185 °C. Bei höheren Heizraten steigt der Wert bis fast 200 °C an. Eine μ TA-Messung allein sollte daher nicht ohne weiteres zur Werkstoffidentifizierung herangezogen werden. Vielmehr dient sie als Hilfsmittel bei der Klärung von Effekten bereits identifizierter Materialien.

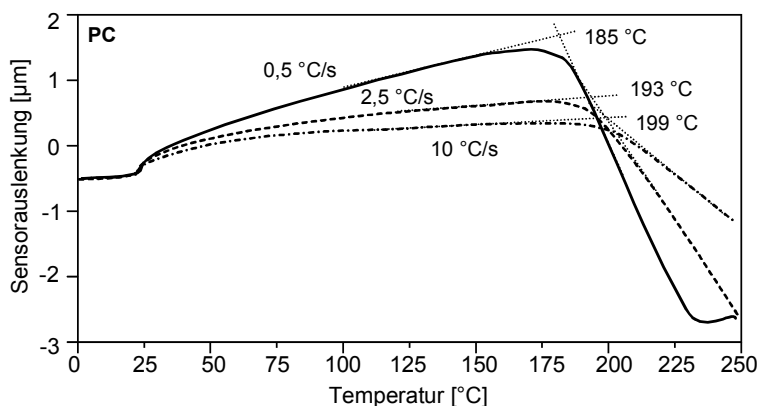


Bild 7.9 Sensorauslenkung bei der Messung von PC mit verschiedenen Heizraten

Belastung 25 nA, polierte Oberfläche

7.2.2.6 Auswertung

Aufgrund der sehr geringen Auflagefläche des Sensors auf der Probe ist eine mehrfache (mind. 3 malige) Reproduzierung des Messergebnisses unbedingt notwendig. Es kann sonst nicht von einem signifikanten Effekt gesprochen werden.

mindestens dreimalige Reproduzierung des Messergebnisses erforderlich

Zur Auswertung der verschiedenen Messkurven werden in der Regel die Onsettemperaturen des jeweiligen Effektes bestimmt. Ist wie bei der Bestimmung von Schmelztemperaturen eine anschließende weitere Ausdehnung des Materiales zu erkennen, kann auch das Maximum der 1. Ableitung der Sensorauslenkung zur Auswertung herangezogen werden.

7.2.3 Beispiele aus der Praxis

7.2.3.1 Identifizierung von Kunststoffen

Eine Identifikation von unbekannten Kunststoffen mittels charakteristischen Schmelz- und Glasübergangstemperaturen ist prinzipiell mit der μ TA möglich. Aufgrund der sehr kleinen Probenmenge und der in 7.2.2.5 angesprochenen Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur von der Heizrate und der Frequenz besteht jedoch die Gefahr von Fehlinterpretationen.

Die Auswertung von Übergangstemperaturen erfolgt in der Regel in Form von Tangentschnittpunkten, was den Einfluss von Verarbeitungsbedingungen sehr stark betont und eine weitere mögliche Fehlerquelle darstellt. Die Identifizierung teilkristalliner Thermoplaste anhand der Schmelztemperatur kann als weniger kritisch angesehen werden. Bei unbekannten Materialien empfiehlt es sich jedoch immer, die Ergebnisse mit DSC-Ergebnissen zu vergleichen und die μ TA-Untersuchung zur weiteren Selektion zu verwenden.

Die lichtmikroskopische Betrachtung eines Anschliffes zeigte bei einem Rohr aus glasfaserverstärktem PA66 Inhomogenitäten. Mit Hilfe der lokalen thermischen Analyse konnte hier sehr schnell festgestellt werden, dass es sich bei der Inhomogenität nicht um einen Partikel eines anderen Werkstoffs handelte, sondern um den Grundwerkstoff PA66, Bild 7.10.

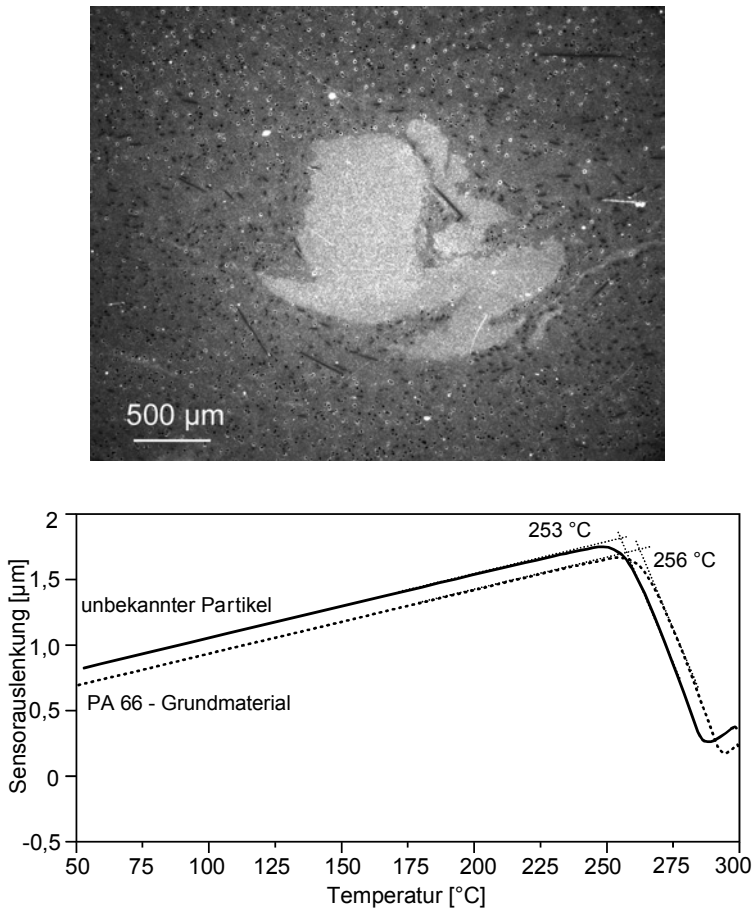


Bild 7.10 Anschliff eines Rohres aus PA66-GF (oben) und lokale Thermische Analyse am Grundmaterial und unbekanntem Partikel (unten)

Belastung 25 nA, Heizrate 20 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$

7.2.3.2 Randschicht einer PP-Probe

Kunststoffformteile bilden unter praxisnahen Verarbeitungsparametern meist eine feinsphärolitische oder gar amorphe Randschicht aus. Zur Charakterisierung von solchen sehr dünnen Randschichten mit den klassischen Methoden der Thermischen Analyse ist eine aufwendige Probenpräparation notwendig. Die Schichten müssen vorsichtig voneinander getrennt werden, was das Arbeiten mit einem Mikrotom erforderlich macht. Selbst nach erfolgreicher Trennung ist häufig die notwendige

Mindesteinwaage z.B. für eine DSC-Messung nicht gegeben. Das definierte Plazieren des Sensors der μ TA ermöglicht es, Übergangstemperaturen ganz gezielt in Abhängigkeit der Position vom Rand zu bestimmen.

Im folgenden Beispiel wurde eine PP-Probe über den Querschnitt geschliffen und poliert. Die im Foto markierten Stellen wurden definiert angefahren, und dort die Schmelztemperatur der jeweiligen Schicht bestimmt.

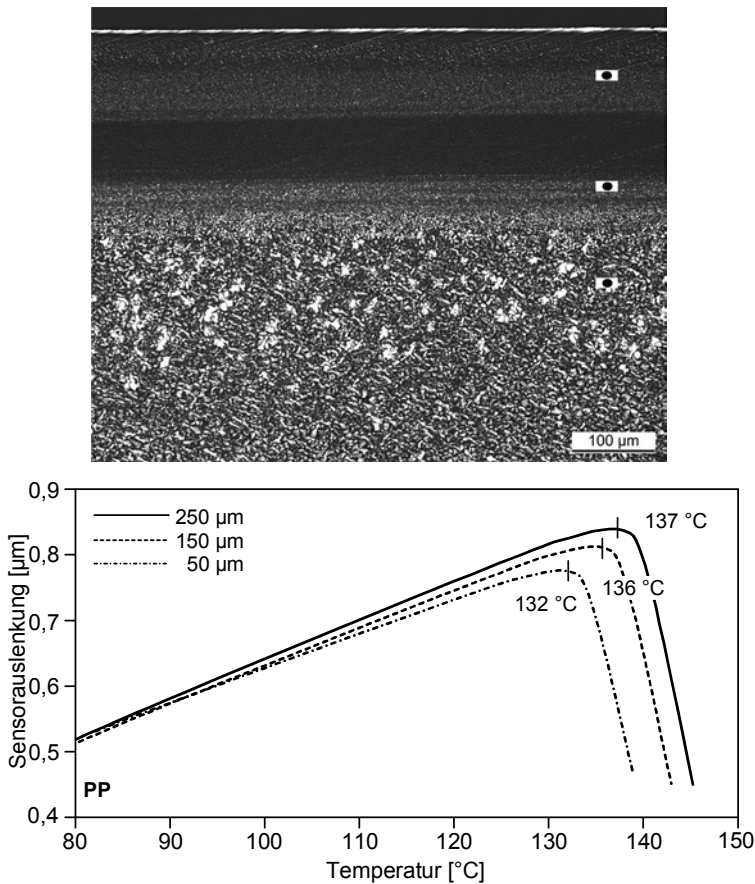


Bild 7.11 oben: Dünnschnitt des PP-Formteils zur Verdeutlichung der Lage der Messpunkte
 unten: Sensorauslenkung der μ TA-Messung an den oben markierten Stellen, gemessen an einer polierten Probe

Belastung 25 nA, Heizrate 10 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$

Es ist zu erkennen, dass die Schmelztemperatur im Randbereich am tiefsten liegt. Die weiter Innen liegenden Schichten zeigen eine höhere Schmelztemperatur.

7.2.3.3 Rohr mit Mehrschichtaufbau

Mit Hilfe der μ TA kann zum einen der Schichtaufbau eines Multilayer-Rohres (5 Schichten) dargestellt und zum anderen können die einzelnen Materialien identifiziert werden. Dabei wurden die jeweils aufeinander treffenden Grenzschichten einzeln gescannt und auf beiden Seiten jeweils zwei Messungen durchgeführt. Bis auf eine Vinylacetat-Schicht, die mittels IR-Spektroskopie (Mikroskopie) identifiziert wurde, konnten alle 4 Schichten relativ sicher anhand der Schmelztemperaturen charakterisiert werden.

Bei der Betrachtung von Grenzschichten kann es durchaus hilfreich sein, die Probe nach Durchführung der Messungen nochmals im Mikroskop zu betrachten. Anhand der Krater, die bei μ TA-Messungen entstehen, kann die Lage der Messpunkte überprüft werden, Bild 7.12.

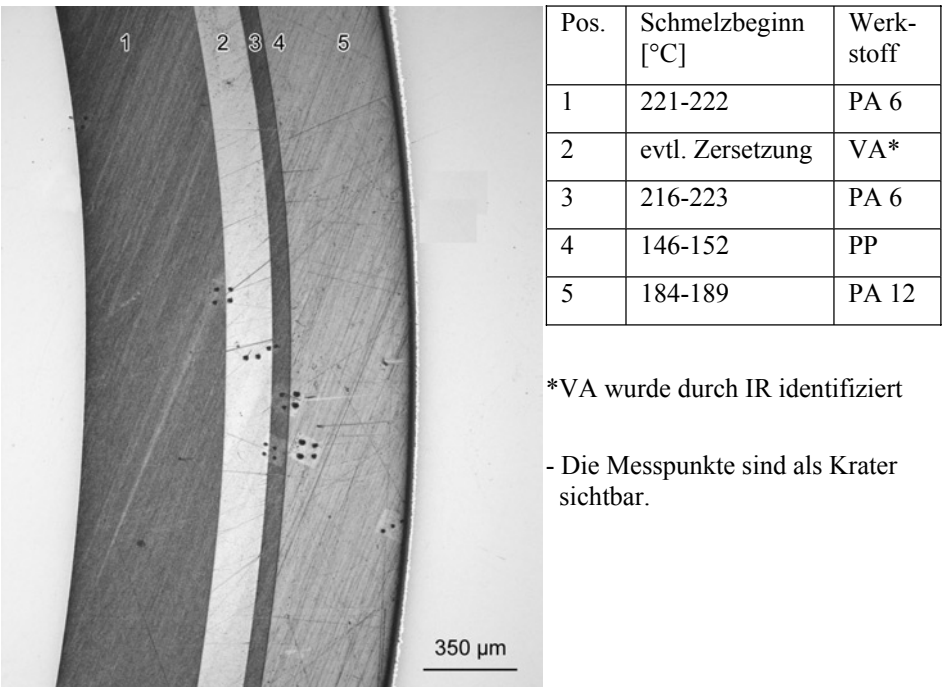


Bild 7.12 Mehrschichtaufbau eines Kunststoffrohres

Scangeschwindigkeit 50 μ m/s, Sensortemperatur 60 °C, Belastung 25 nA, Heizrate 10 °C/s, (die Messstellen sind als kleine schwarze Punkte zu erkennen)

7.2.3.4 Anbindungsbereich einer 2-Komponenten-Probe

Im folgenden Beispiel wird der Kontaktbereich einer 2K-Probe (PA6/PA66 GF) auf unterschiedliche Art und Weise betrachtet. Zunächst wurde eine Aufnahme der Topographie durchgeführt, um dann gezielt an verschiedenen Stellen eine lokale μ TA-Messung durchzuführen. Ziel ist es, Aussagen hinsichtlich des Materialverhaltens, vor allem im Bereich der Anbindungskante, in Abhängigkeit von der Anspritztemperatur und den jeweiligen Kunststoffpartnern zu treffen. Die Messungen zeigen deutlich die Ausbildung einer Mischphase an der Grenzfläche.

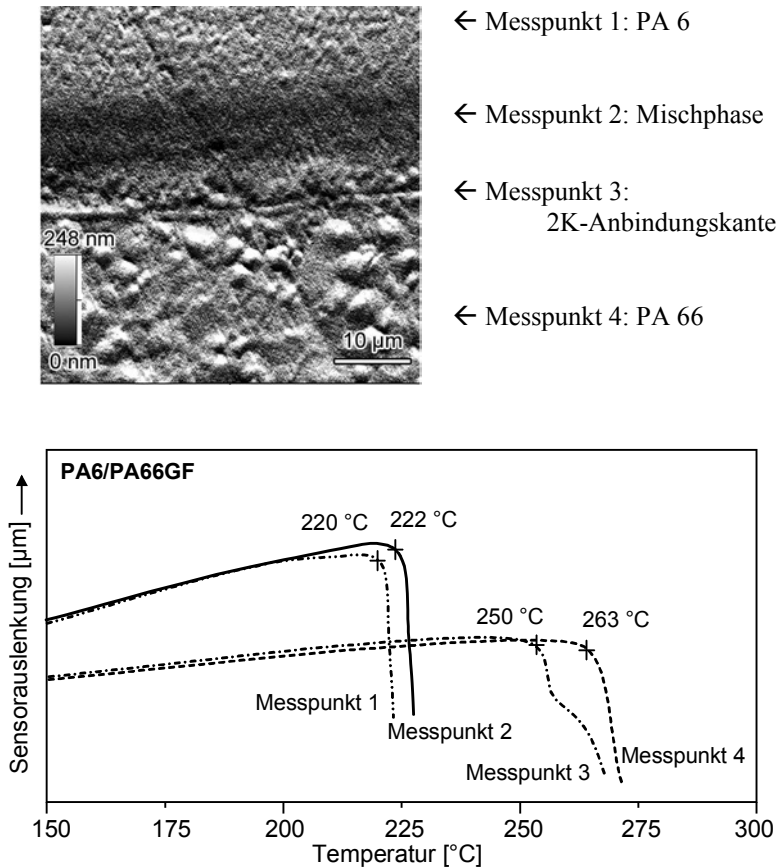


Bild 7.13 Topographiebild (oben) und μ TA-Messung (unten) einer PA6/PA66GF – Probe im Bereich der Anbindungskante

Scangeschwindigkeit 50 $\mu\text{m/s}$, Sensortemperatur 60 $^{\circ}\text{C}$, Belastung 25 nA, polierte Oberfläche, Heizrate 10 $^{\circ}\text{C/s}$

In einem weiteren Experiment wurde die Sensortemperatur variiert. Bei einer erhöhten Sensortemperatur von 220 °C (entspricht der Schmelztemperatur von PA6) kann der Kontaktbereich beider Materialien optisch noch deutlicher dargestellt werden.

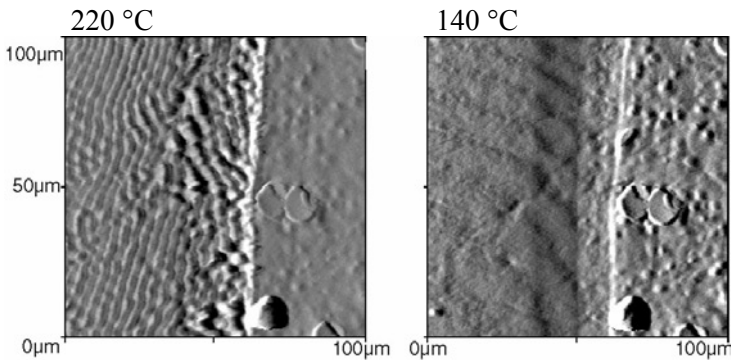


Bild 7.14 Einfluss der Sensortemperatur auf das Topographiebild einer PA6/PA66 GF-Probe

7.2.3.5 PA6 im Metallverbund

Bild 7.15 zeigt die Wärmeleitfähigkeitsabbildung eines beschichteten Metallträgers im Verbund mit PA6. Es sollten Aussagen hinsichtlich der Schichtdicke und Mischbarkeit der einzelnen Komponenten getroffen werden.

Der Wärmeleitfähigkeitsscan erlaubt bereits eine Abschätzung der Schichtdicke der duroplastischen Metallbeschichtung. Die lokale thermische Analyse wurde an mehreren Punkten im Bereich des Verbundpartners Polyamid und der duroplastischen Beschichtung durchgeführt.

Eine Mischphase beider Komponenten konnte nicht detektiert werden. Im Bereich der Beschichtung erlaubte ein Effekt bei ca. 243 °C den Rückschluß auf eine Nachhärtereaktion der duroplastischen Beschichtung.

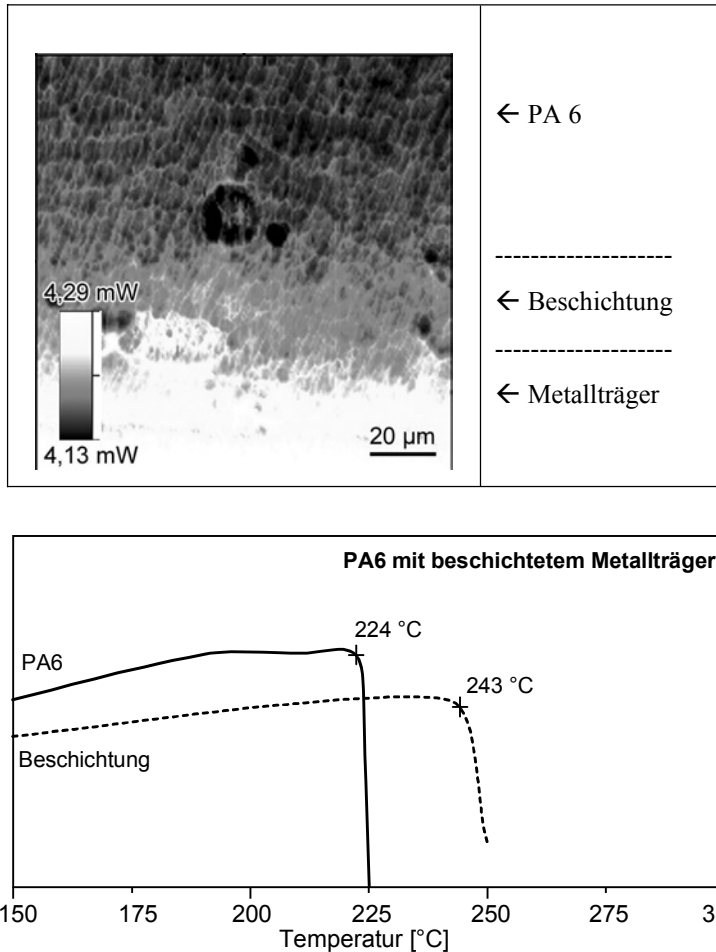


Bild 7.15 Wärmeleitfähigkeitsscan (oben) und μ TA-Messung eines PA6-Metallverbundes an der Anbindungskante

Scangeschwindigkeit 25 µm/s, Sensortemperatur 60 °C, Belastung 25 nA, polierte Oberfläche, Heizrate 10 °C/s

7.2.3.6 Nachweis der Alterung an der Oberfläche

Die folgenden beiden Bilder als 3D-Topographiedarstellungen zeigen die Randschichten von spritzgegossenen PA66-Platten, die unterschiedlich lange und bei verschiedenen Temperaturen gelagert wurden. Eine sphärolitharme Randschicht ist in

beiden Fällen deutlich erkennbar. Die Lagerung bei hohen Temperaturen ($120\text{ }^{\circ}\text{C}$) führt zu einer Erhöhung der Kristallinität und ist offensichtlich mit einer Vergrößerung der sphärolithischen Strukturen verbunden. Diese Effekte äußern sich in der lokalen thermischen Analyse durch eine Erhöhung der Schmelztemperatur der getemperten Probe um einige $^{\circ}\text{C}$ sowohl in der Randschicht als auch tiefer in der Probe.

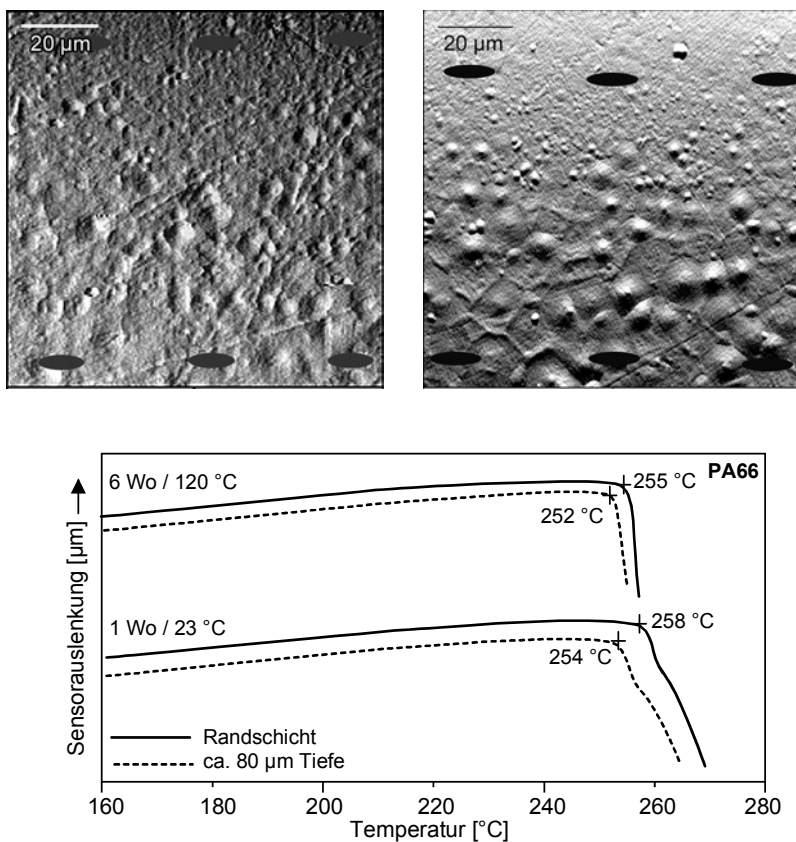


Bild 7.16 oben: 3D-Topographiebilder
unten: μTA -Messungen von spritzgegossenen PA66-Platten nach unterschiedlicher Lagerung (oben links: $1\text{ Wo}/23\text{ }^{\circ}\text{C}$; oben rechts: $6\text{ Wo}/120\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Scangeschwindigkeit $50\text{ }\mu\text{m/s}$, Sensortemperatur $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, Belastung 25 nA , polierte Oberfläche, Heizrate $10\text{ }^{\circ}\text{C/s}$