
INSTRUMENTELLE SCHADENSANALYSE VON KUNSTSTOFFEN MIT DSC, PLM UND FTIR-MIKROSKOPIE

Guru Geertz



Fraunhofer-Institut für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit LBF
www.lbf.fraunhofer.de

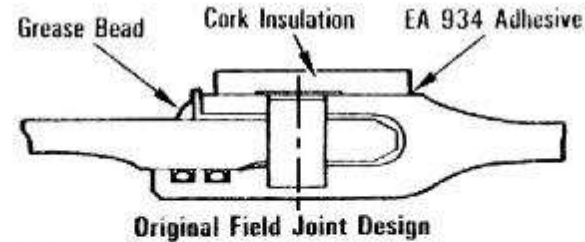
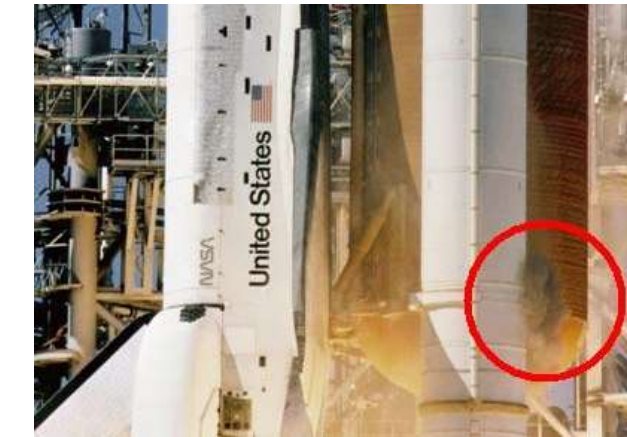
AGENDA

- Grundlagen Schadensanalysen
- Grundlagen Differentialthermoanalyse, Polarisationsmikroskopie, FTIR-Mikroskopie

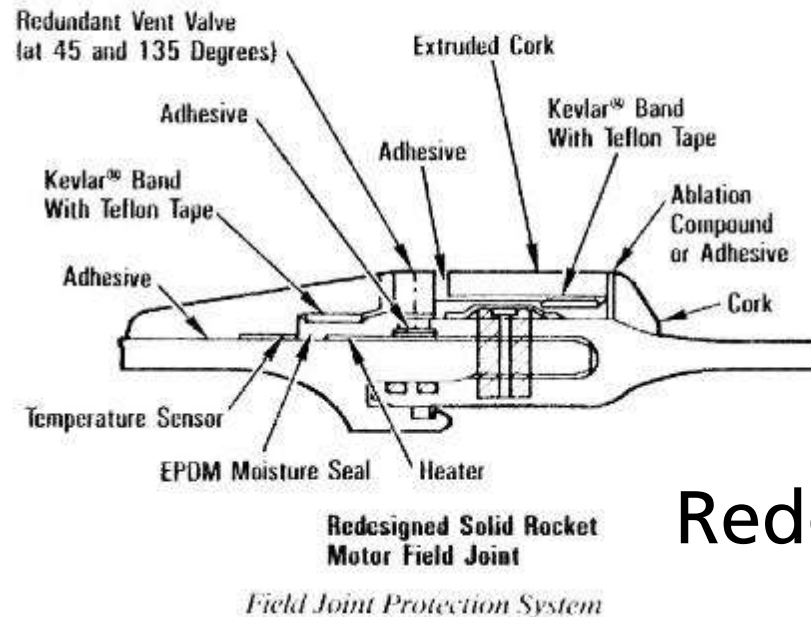
VDI 3822: Nutzen der Schadensanalyse

- Qualitätssicherung für Schadensabhilfe und -verhütung.
- Verbesserte Werkstoffentwicklung, Werkstoffauswahl, Konstruktion, Fertigung und Betriebsweise.
- Optimierte Werkstoff-, Konstruktions-, Fertigungs- und Bauteileigenschaften für ein technisches Erzeugnis unter Kostengesichtspunkten.
- Klärung der Haftungsfrage für Schadensfall (Produkthaftung).

Beispiel Schadensanalyse Challenger-Unglück: Start bei -1,6 °C anstatt 11 °C, O-Ring-Dichtung aus FKM mit $T_g = 2 \text{ °C}$



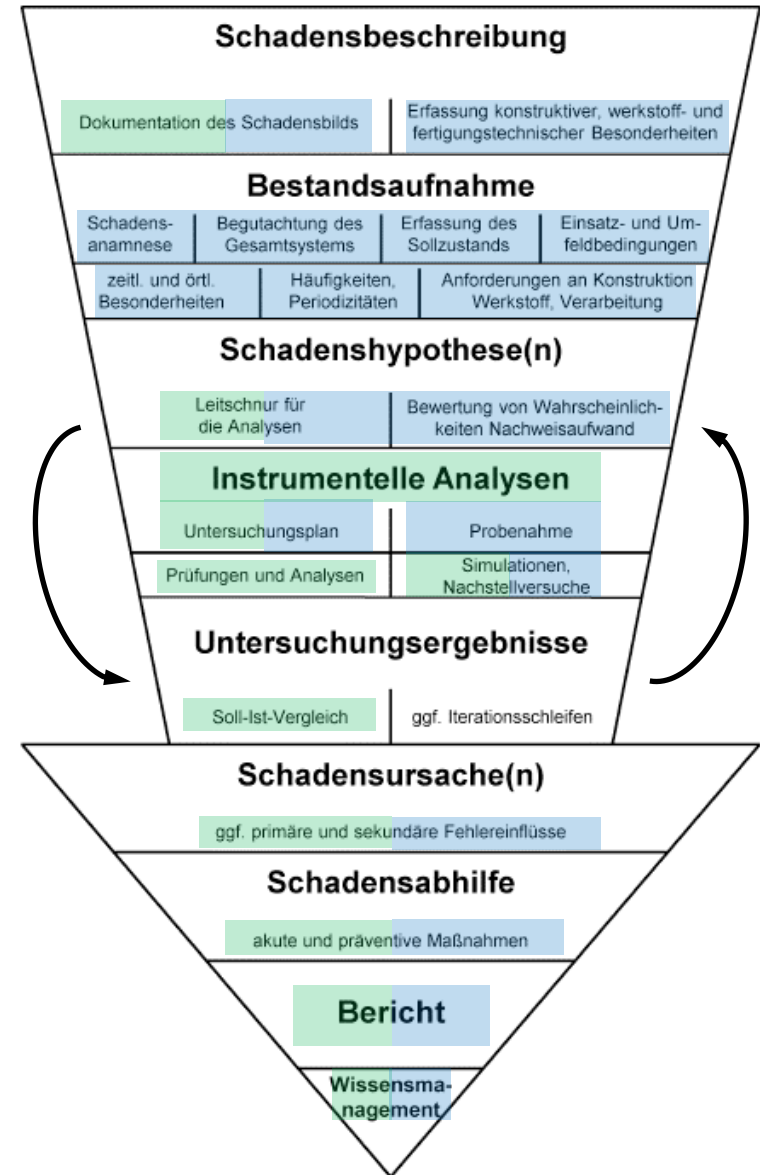
Original



Redesign

VDI 3822: Durchführung einer Schadensanalyse

- Schadensanalyse oftmals in Kooperation des Auftraggebers mit externen Partnern
- „Die leitende Person der Untersuchungen muss von Fertigung und Betrieb unabhängig sein“
- Schadensanalysen werden mit Betriebsgeheimnis abgestimmt
- Das LBF garantiert als externer Partner für Schadensanalysen absolute Diskretion!



VDI: Instrumentelle Analysen

- Ziel: Ermittlung von Eigenschaftsveränderungen anhand von Schadens- und Vergleichsmuster (Rückstellmuster).
- Ansatz: Charakterisierung anhand chemischer, physikalischer und technologischer Eigenschaften von Werkstoffen und Bauteilen.
- Probennahme: Für die Schadensursache aussagekräftige Stelle, ausreichende Größe, unverfälschte Entnahme.
- Zerstörende Prüfungen: Schadhafte Proben sind oftmals Unikate, behutsame Probennahme mit Dokumentation und Planung.
- Schadenshypothesen können in geeigneten Simulationen und Nachstellversuchen überprüft werden, wenn die Rahmenbedingungen mit dem Schadensumfeld vergleichbar sind.

DSC: Grundlagen

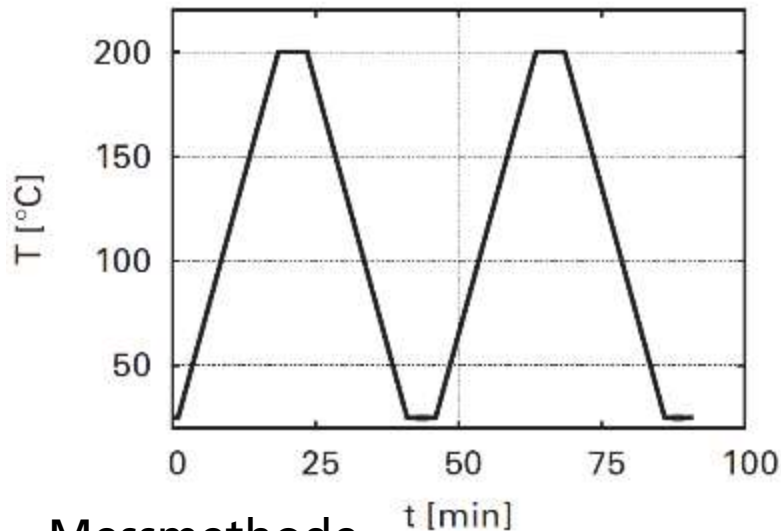
Ofen



DSC-Gerät



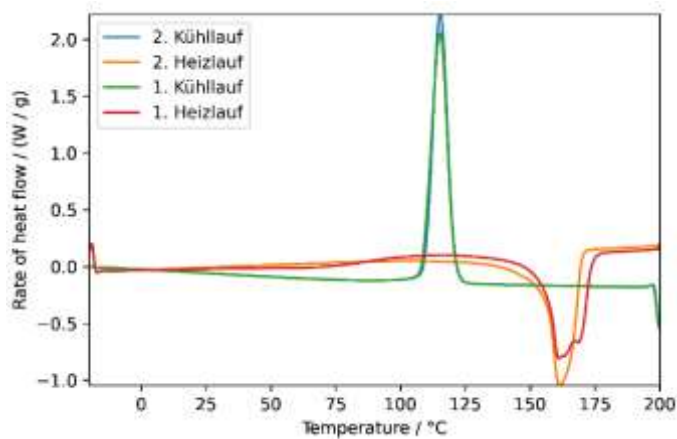
- Ofen wird gemäß eines Temperaturänderungsprogramms geheizt
- Temperaturen werden unterhalb der Proben- und Referenztiegel gemessen
- Aus gemessenen Temperaturen wird Wärmestromdifferenz berechnet



Messmethode

DSC: Analyse von Kunststoffen

- DSC-Messsignal:
Von der Probe absorbierte oder freigesetzte Leistung in Milliwatt.
- DSC ermittelt endotherme und exotherme Effekte, insbesondere Schmelz- und Kristallisationsenthalpien und –temperaturen sowie Glasübergangstemperaturen.
- DSC liefert detaillierte Materialeigenschaften des Kunststoffes



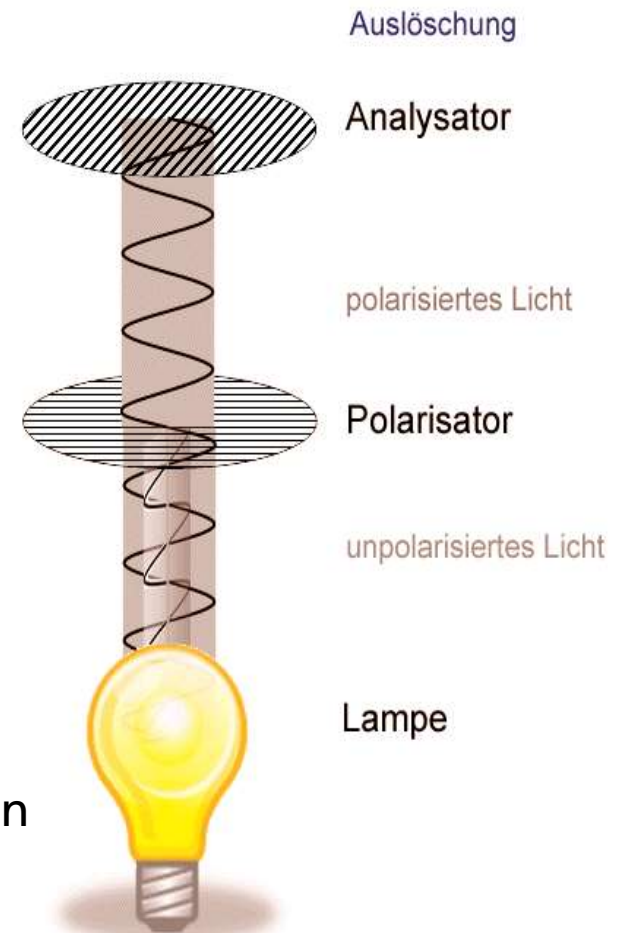
1.12 Anwendungsübersicht

Eigenschaft oder Anwendung	DSC
Spezifische Wärmekapazität	•••
Enthalpieänderungen, Enthalpiewandlung	•••
Enthalpie des Schmelzvorgangs, Kristallinität	•••
Schmelzpunkt, Schmelzverhalten (Flüssiganteil)	•••
Reinheit kristalliner, nicht polymerischer Substanzen	•••
Kristallisationsverhalten, Unterkühlung	•••
Verdampfen, Sublimation, Desorption	•••
Fest-Fest-Übergänge, Polymorphie	•••
Glasübergang, amorphes Erweichen	•••
Thermische Zersetzung, Pyrolyse, Depolymerisation und Abbau	•
Temperaturstabilität	•
Chemische Reaktionen, z. B. Polymerisation	•••
Untersuchung der Reaktionskinetik und der angewandten Kinetik (Prognosen)	•••
Oxidative Zersetzung, Oxidationsstabilität	•••
Zusammensetzungsanalyse	•••
Vergleich unterschiedlicher Lose, Chargen und Wettbewerbsprodukte	•••

Polarisationsmikroskopie: Grundlagen



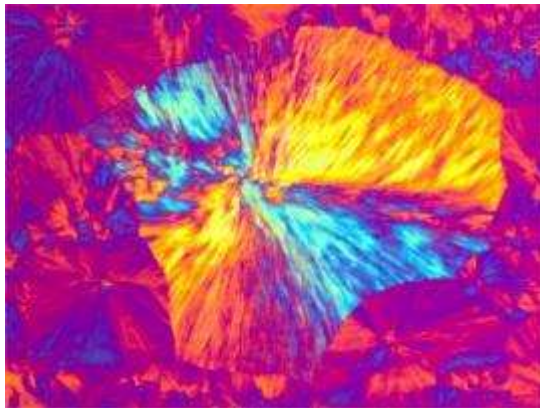
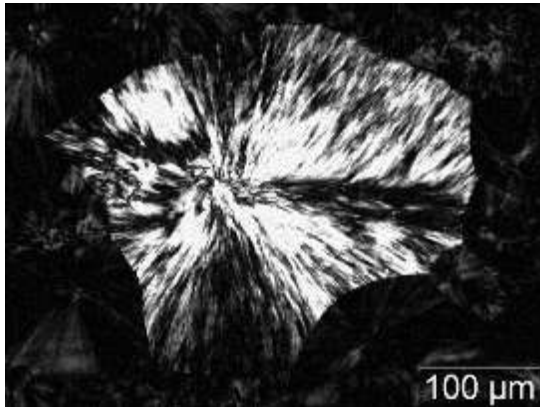
- Mikroskop BX50 mit Digitalkamera XC50
- Polarisator und Analysator
- Rotfilter
- Tisch mit motorisierter x,y und z-Achse



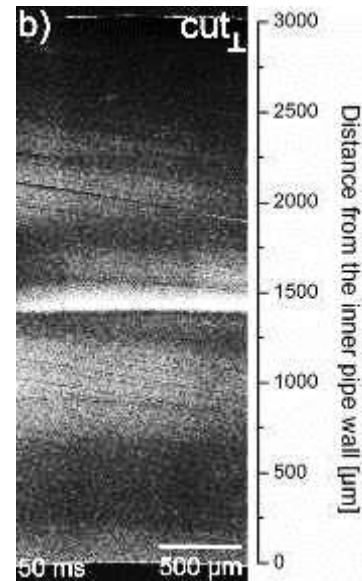
- Phasenkontrastverfahren: Gekreuzte Polarisation
- Teilkristalline Kunststoffe sind doppelbrechend
- Teilkristalline Morphologie wird abgebildet und liefert Hinweise auf Verarbeitung

Polarisationsmikroskopie: Morphologie teilkristalliner Thermoplasten

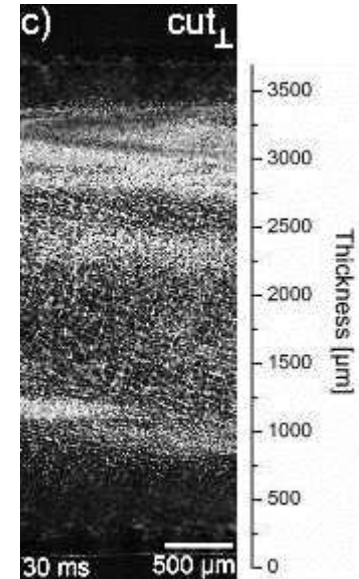
Sphärolith



Extrudiertes Rohr

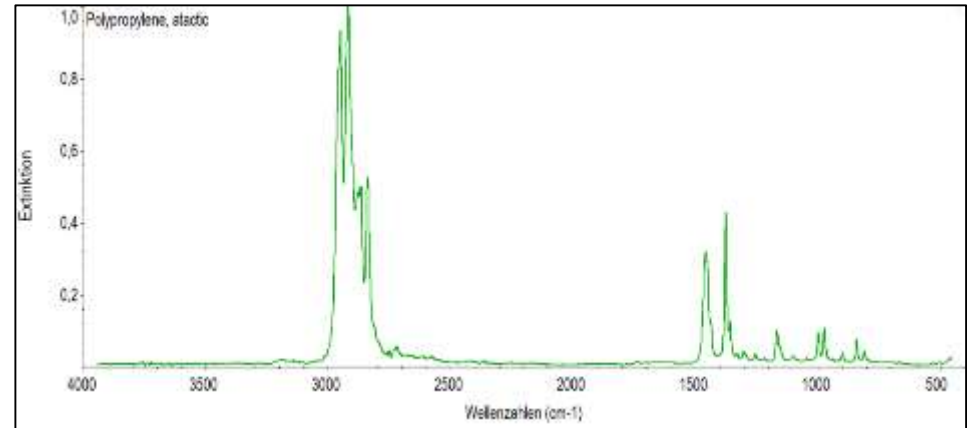
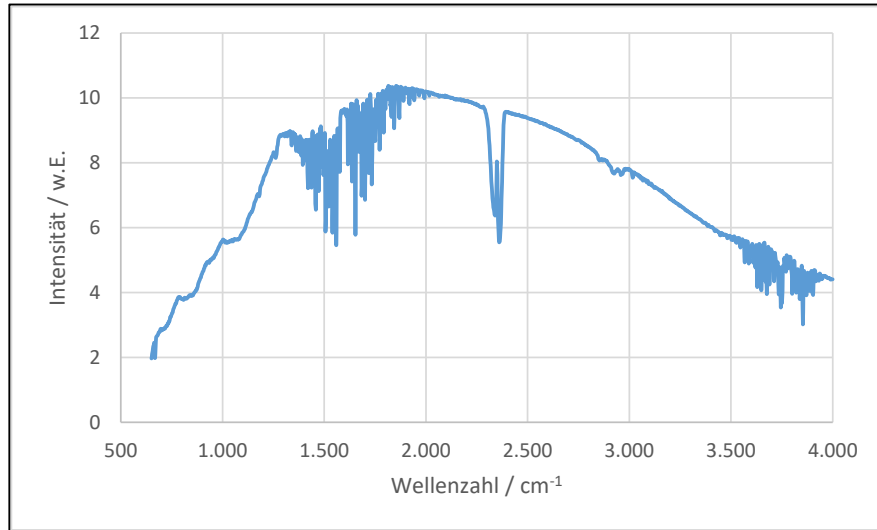


Spritzgießteil

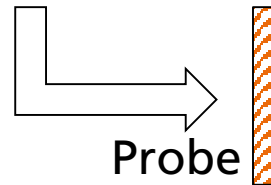


- Teilkristalline Morphologie liefert Hinweise auf Prozessführung bei Extrusion, Spritzguss und Schweißen

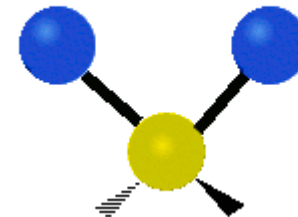
FTIR-Spektroskopie: Grundlagen



Kontinuierliche IR-Strahlung (Background)



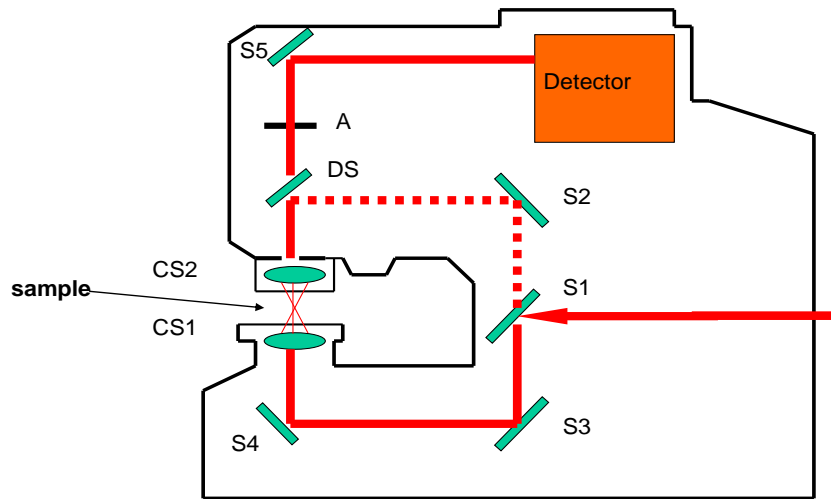
Absorptionsspektrum der Probe



Symmetrische Streckschwingung

- IR-Strahlung regt Molekülschwingungen in der Probe an
- Anhand der notwendigen Energien bzw. Wellenzahlen kann die chemische Zusammensetzung von Kunststoffen untersucht werden.

FTIR-Mikroskopie: Grundlagen

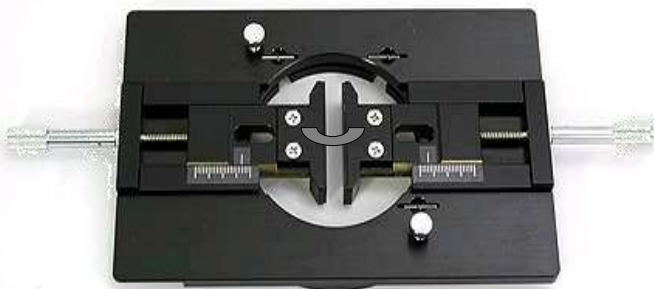


- Detektor: MCT, single element
- XY-Tisch: 1 μm precision
- Ortsaufgelöste IR-Spektroskopie in Transmission und ATR

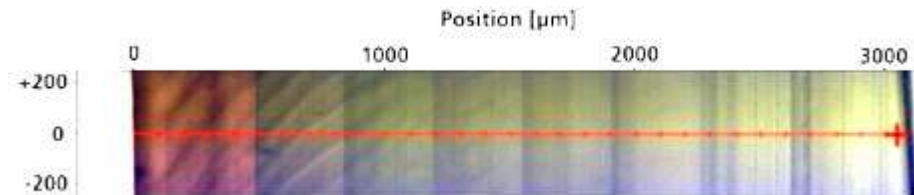
G. Geertz, Polymer Degradation and Stability, Volume 94, Issue 7, July 2009, Pages 1092-1102

FTIR-Mikroskopie: Probenpräparation

Mikrotom-Dünnschnitte

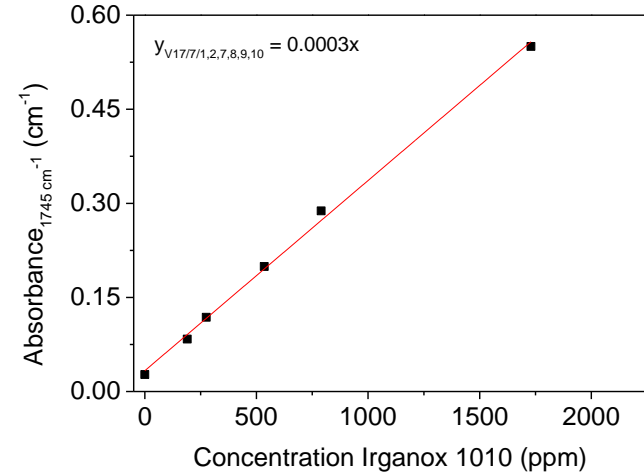
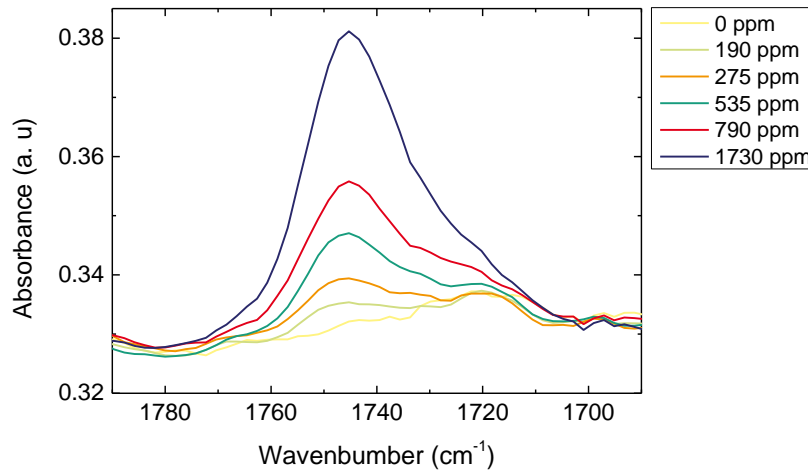


Probenhalter

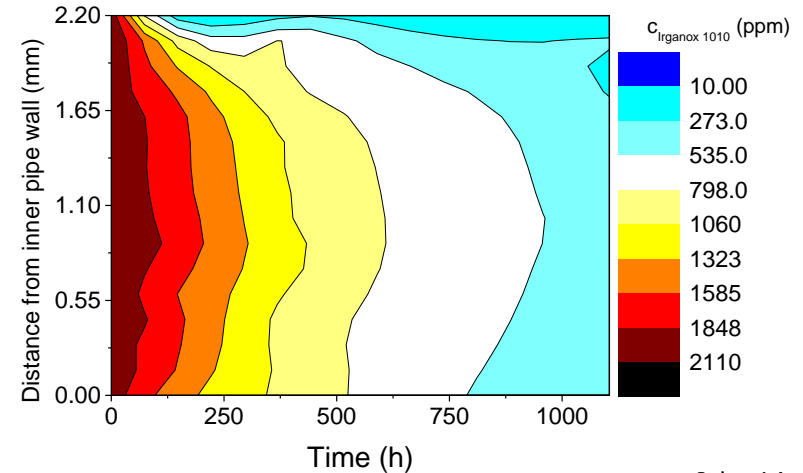


Messtrecke

FTIR-Mikroskopie: Bestimmung des lokalen Stabilisator-Gehalts in HDPE



Hydrostatic pressure testing of HDPE pipes, (95 °C, 1.5 bar)



- Irganox 1010 ist ein primärer Stabilisator und absorbiert bei 1745 $1/\text{cm}$
- Der Stabilisator-Gehalt wird mit geeigneten HDPE-Referenzen kalibriert

Zusammenfassung: Instrumentelle Schadensanalyse von Kunststoffen mit DSC, PLM und FTIR-Mikroskopie

- Schadensanalysen dienen der Qualitätssicherung, der Schadensprävention und zur Klärung der Haftungsfrage.
- Instrumentelle Analysen zum Vergleich von Schadens- und Vergleichsmuster (Rückstellmuster) und zur analytischen Verfolgung von Nachstellversuchen.
- DSC liefert detaillierte Materialeigenschaften des Kunststoffs: Schmelz- und Kristallisationsenthalpien und –temperaturen sowie Glasübergangstemperaturen.
- Polarisationsmikroskopie bildet teilkristalline Morphologie von Thermoplasten mit hoher Vergrößerung ab
- FTIR-Spektroskopie liefert die chemische Zusammensetzung von Kunststoffen mit hoher Sensitivität und Selektivität mit hoher Ortsauflösung