

	DIN 51007-1	
ICS 17.200.10; 71.040.40	Ersatz für DIN 51007:2019-04	
Thermische Analyse (TA) – Differenz-Thermoanalyse (DTA) und Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) – Teil 1: Allgemeine Grundlagen Thermal analysis (TA) – Differential thermal analysis (DTA) and differential scanning calorimetry (DSC) – Part 1: General Principles Analyse thermique (AT) – Analyse thermique différentielle (DTA) et analyse calorimétrique différentielle (DSC) – Partie 1: Principes généraux		
		Gesamtumfang 30 Seiten
DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP)		

Inhalt

	Seite
Vorwort	4
1 Anwendungsbereich	6
2 Normative Verweisungen	6
3 Begriffe	6
4 Kurzbeschreibung der Verfahren	6
4.1 Allgemeines	6
4.2 Differenz-Thermoanalyse (DTA) und Dynamische Wärmestrom-Differenzkalorimetrie (hf-DSC)	7
4.3 Dynamische Leistungskompensations-Differenzkalorimetrie (pc-DSC)	7
5 Geräte	7
5.1 Allgemeines	7
5.2 Ofen	8
5.3 Temperatursteuering	8
5.4 Einrichtung zur Erzeugung einer definierten Atmosphäre	8
5.5 Steuerungs-, Datenerfassungs- und Datenauswertungseinrichtung	9
5.6 Analysen- oder Mikrowaage	9
5.7 Probenbehälter	9
6 Kalibrierung	9
6.1 Allgemeines	9
6.2 Kalibriersubstanzen	10
6.3 Kalibrierung für Temperaturmessung	11
6.4 Kalibrierung für Wärmemessung	12
6.5 Kalibrierung für Wärmekapazitätsmessung	12
7 Untersuchungsziele	14
7.1 Bestimmung charakteristischer Temperaturen und Umwandlungswärmen	14
7.1.1 Phasenumwandlungen 1. Ordnung	14
7.1.2 Chemische Reaktionen	18
7.1.3 Glasübergang	19
7.2 Bestimmung von Wärmekapazitäten	23
7.3 Bestimmung der Reinheit eutektischer Systeme	24
7.4 Weitere Untersuchungsziele	26
8 Probenahme	26
9 Probenvorbereitung	27
10 Apparative Vorbereitung der Messung	27
11 Prüfbericht	28
Literaturhinweise	30

Bilder

Bild 1 — Endothermer Peak — Charakteristische Temperaturen bzw. Zeiten und Möglichkeiten der Basislinienkonstruktion bei einer Aufheizkurve mit einer Phasenumwandlung 1. Ordnung	16
Bild 2 — Exothermer Peak — Charakteristische Temperaturen bzw. Zeiten und Möglichkeiten der Basislinienkonstruktion bei einer Abkühlkurve mit einer Phasenumwandlung 1. Ordnung	17
Bild 3 — Endothermer Peak — Konstruktion einer Basislinie mit Wendepunkt (Möglichkeit b) .	18
Bild 4 — Charakteristische Temperaturen und Möglichkeiten der Basislinienkonstruktion bei einem exothermen Peak einer chemischen Reaktion	19
Bild 5 — DSC-Proben-Messkurve eines Glasübergangs	20

Bild 6 — Bestimmung der Glasübergangstemperatur T_g aus der Enthalpiefunktion $H = H(T)$ eines Glasübergangs mit Enthalpierelaxation	21
Bild 7 — Bestimmung der Glasübergangstemperatur aus der Wärmekapazitätsfunktion $c_p = c_p(T)$ eines Glasübergangs mit Enthalpierelaxation	22
Bild 8 — Bestimmung der Glasübergangstemperatur aus der Wärmekapazitätsfunktion $c_p = c_p(T)$ eines Glasübergangs ohne Enthalpierelaxation	23
Bild 9 — Ermittlung der Wärmekapazität über zwei DSC-Messungen	24
Bild 10 — Beispiel für ein VAN'T HOFF Diagramm zur Bestimmung der eutektischen Reinheit	26

Tabellen

Tabelle 1 — Typische Temperaturbereiche	8
Tabelle 2 — Empfohlene Kalibriersubstanzen	10
Tabelle 3 — Spezifische Wärmekapazität c_p von synthetischem Korund (α-Al₂O₃, „Saphir“) [3] [4]	13
Tabelle 4 — Polynomkoeffizienten zur Berechnung der molaren Wärmekapazität von Korund (α-Al₂O₃, „Saphir“, Molare Masse $M = 101,961\,3\,\text{g mol}^{-1}$) [3] [4]	14

Vorwort

Dieses Dokument ist vom Arbeitsausschuss NA 062-08-14 AA „Thermische Analyse“ im DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP) erarbeitet worden.

DIN 51007 besteht unter dem allgemeinen Titel *Thermische Analyse (TA) – Differenz-Thermoanalyse (DTA) und Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)* aus den folgenden Teilen:

— Teil 1: Allgemeine Grundlagen

— Teil 2: Schnelle Dynamische Differenzkalorimetrie (*f-DSC*); Chip Kalorimetrie

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. DIN ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

WARNUNG — Die Anwendung dieser Norm bringt unter Umständen den Einsatz gefährdender Stoffe mit sich. Insbesondere wird auf folgende Gefährdungen hingewiesen: Bei chemischen Reaktionen und Zersetzungsprozessen von Materialien ist zu beachten, dass sich giftige oder schädliche Gase bilden können. Insbesondere kann ein erhöhter Dampfdruck von Kalibriersubstanzen oder Messproben unerwünschte Auswirkungen verursachen. Auch Reinigungsarbeiten an der Probenkammer können eine Gefährdung durch Einatmen von Dämpfen und Partikeln oder beim Hautkontakt mit Rauchablagerungen darstellen. Diese Norm nimmt nicht in Anspruch, alle Sicherheitsaspekte, die bei ihrer Anwendung auftreten können, aufzuzeigen. Zu betrieblichen Sicherheitsanforderungen existieren nationale und europäische Vorschriften und Regelungen.

Aktuelle Informationen zu diesem Dokument können über die Internetseiten von DIN (www.din.de) durch eine Suche nach der Dokumentennummer aufgerufen werden.

Änderungen

Gegenüber DIN 51007:2019-04 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) DIN 51007 liegt nun als Reihe vor und die vorherige Ausgabe ist nun Teil 1 dieser Reihe;
- b) ein Warnvermerk bezüglich eines erhöhten Dampfdrucks von Messproben wurde dem Vorwort hinzugefügt;
- c) Unterabschnitt 4.1 wurde erweitert;
- d) Abschnitt 5 „Geräte“ wurde überarbeitet und die Unterabschnitte 5.6 und 5.7 wurden hinzugefügt;
- e) der vorherige Abschnitt 7, Kalibrierung, ist nun Abschnitt 6 und wurde überarbeitet;
- f) der vorherige Abschnitte 6, Untersuchungen von physikalisch chemischen Vorgängen, und der vorherige Abschnitt 8, Reinheitsbestimmung eutektischer Systeme, wurden zu dem neuen Abschnitt 7, Untersuchungsziele, zusammengeführt;
- g) in 7.1 wurde die Auswahl geeigneter Basislinien bei der Enthalpiebestimmung präzisiert;
- h) in 7.1.3 wurde die Beschreibung des Einflusses von Probenvorbehandlung und Messbedingungen auf die Glasübergangstemperatur überarbeitet;
- i) in 7.2 wurde die Auswertung von Wärmekapazitätsmessungen überarbeitet;

- j) Abschnitt 9, Probenvorbereitung, und Abschnitt 10, Probenvorbereitung, wurden überarbeitet;
- k) das Dokument wurde redaktionell überarbeitet.

Frühere Ausgaben

DIN 51004: 1994-06

DIN 51007: 1994-06, 2019-04

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt allgemeine Grundlagen für Anwendungen der Differenz-Thermoanalyse (DTA) und der Dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) an festen und flüssigen Stoffen fest.

Mit der Differenz-Thermoanalyse und der Dynamischen Differenzkalorimetrie können alle physikalischen oder chemischen Vorgänge erfasst werden, die mit einem messbaren Wärmeeffekt verbunden sind. Dabei werden sowohl charakteristische Temperaturen als auch kalorische Informationen erhalten. Mit Hilfe der DTA können Umwandlungs- und Reaktionstemperaturen bestimmt werden, während mit der DSC zusätzlich Umwandlungswärmen, Reaktionswärmen, die Reinheit eutektischer Systeme und spezifische Wärmekapazitäten zugänglich sind. Weitere Erkenntnisse können durch Messungen in verschiedenen Atmosphären (Gasart und Druck) und unter eigenem Dampfdruck erhalten werden. Mit der DSC können Messungen zur Bestimmung der Reaktionskinetik (u. a. durch Variation der Heizrate) durchgeführt werden.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente werden im Text in solcher Weise in Bezug genommen, dass einige Teile davon oder ihr gesamter Inhalt Anforderungen des vorliegenden Dokuments darstellen. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

DIN 51005, *Thermische Analyse (TA) — Begriffe*

DIN EN ISO 291, *Kunststoffe — Normalklimate für Konditionierung und Prüfung*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die Begriffe nach DIN 51005.

DIN und DKE stellen terminologische Datenbanken für die Verwendung in der Normung unter den folgenden Adressen bereit:

- DIN-TERMinologieportal: verfügbar unter <https://www.din.de/go/din-term>
- DKE-IEV: verfügbar unter <https://www.dke.de/DKE-IEV>

4 Kurzbeschreibung der Verfahren

4.1 Allgemeines

Bei den Verfahren der DTA und DSC werden die zu analysierende Probe und eine Referenzprobe einer Temperaturänderung unterworfen, um ihr thermisches Verhalten zu untersuchen. Diese Temperaturänderung ist im Allgemeinen eine Heiz- oder Kühlrate oder eine isotherme Temperatur, die in Abhängigkeit vom Untersuchungsziel gewählt wird.

ANMERKUNG 1 Da eine Kühlrate eine negative Heizrate ist, wird im Folgenden im Allgemeinen auf die gesonderte Nennung des Begriffs *Kühlrate* verzichtet.

ANMERKUNG 2 Bei simultanen Verfahren werden gleichzeitig Signale weiterer Kenngrößen als Funktion der Temperatur oder der Zeit gemessen. Beispielsweise werden bei simultanen DTA-TG- oder DSC-TG-Messungen zusätzlich zu DTA- oder DSC-Kurven Masseänderungen als Funktion der Temperatur oder der Zeit mittels Thermogravimetrie (TG) ermittelt. Kombinationen der DTA oder DSC mit nachgeschalteten Infrarot-, Massenspektrometern oder Gaschromatographen werden als Kopplungsverfahren bezeichnet.

Die DTA- und DSC-Messdaten werden in einer Kurve dargestellt, in der die zwischen Probe und Referenzprobe gemessene Temperatur-, Wärmestrom- oder Leistungsdifferenz gegen die Temperatur oder die Zeit aufgetragen ist.

Dabei müssen Wärmestromdifferenzen von endothermen Vorgängen in positiver Ordinatenrichtung und solche von exothermen Vorgängen in negativer Ordinatenrichtung aufgetragen werden. Wärmeströme fließen in umgekehrter Richtung zu der sie erzeugenden Temperaturdifferenz. Daher müssen bei Geräten zur Differenz-Thermoanalyse die gemessenen Temperaturdifferenzen in umgekehrter Ordinatenrichtung dargestellt werden ($-\Delta T$).

4.2 Differenz-Thermoanalyse (DTA) und Dynamische Wärmestrom-Differenzkalorimetrie (hf-DSC)

Die bei einer Temperaturänderung an Probe und Referenzprobe auftretenden unterschiedlichen Wärmeströme führen zu Temperaturdifferenzen ΔT . Die Wärmestromdifferenz zwischen Probe und Referenzprobe ergibt sich aus der Temperaturdifferenz zwischen Probe und Ofen und Referenzprobe und Ofen oder zwischen Probe und Referenzprobe, die als Funktion der Temperatur T oder der Zeit t gemessen werden. Aus dieser ΔT - T - bzw. ΔT - t -Funktion können bei der Differenz-Thermoanalyse charakteristische Temperaturen ermittelt werden, bei der Dynamischen Wärmestrom-Differenzkalorimetrie (hf-DSC, en: heat flow-DSC) können darüber hinaus kalorische Werte bestimmt werden.

4.3 Dynamische Leistungskompensations-Differenzkalorimetrie (pc-DSC)

Die bei einer Temperaturänderung zwischen Probe und Referenzprobe auftretende Temperaturdifferenz wird durch eine Erhöhung oder Verminderung der Heizleistung in beiden separaten Öfen unter Beibehaltung des vorgegebenen Temperaturprogramms auf nahezu Null geregelt. Die dafür notwendige Leistung wird als Funktion der Temperatur oder der Zeit gemessen. Die Dynamische Leistungskompensations-Differenzkalorimetrie (pc-DSC, en: power compensation-DSC) ermöglicht die direkte Messung von kalorischen Werten und charakteristischen Temperaturen.

5 Geräte

5.1 Allgemeines

Differenz-Thermoanalyse-Geräte und Dynamische Wärmestrom-Differenzkalorimeter bestehen aus einem Ofen (5.2), in dem ein Messkopf zur Aufnahme von Probe, Referenzprobe und Temperaturfühlern angebracht oder integriert ist. Bei den Dynamischen Wärmestrom-Differenzkalorimetern sind die Temperaturfühler außerhalb (in der Regel unterhalb) der Probe und Referenzprobe angebracht, wodurch eine quantitative Messung der Wärmestromdifferenz ermöglicht wird.

Dynamische Leistungskompensations-Differenzkalorimeter haben separate Öfen für Probe und Referenzprobe, in denen Temperaturfühler zur Temperaturerfassung und zur Steuerung der Leistungskompensation angebracht sind. Die Öfen enthalten Heizelemente zur Sicherstellung des Temperaturprogramms und zur Leistungskompensation und sind der gleichen Umgebungstemperatur ausgesetzt.

Weitere Komponenten der Differenz-Thermoanalyse-Geräte, der Dynamischen Wärmestrom-Differenzkalorimeter und der Dynamischen Leistungskompensations-Differenzkalorimeter sind Temperatursteuerung (5.3) für die Öfen, Temperier- und ggf. Kühleinrichtungen zur Einstellung einer konstanten Umgebungstemperatur für den Ofen, Datenerfassung (5.5) und Einrichtungen zur Erzeugung definierter Atmosphären (5.4).

Je nach verfügbarem Temperaturbereich werden die vorgenannten Geräte in die Kategorien entsprechend Tabelle 1 eingeteilt.

Tabelle 1 — Typische Temperaturbereiche

Temperaturbereich	Untere Temperaturgrenze °C	Obere Temperaturgrenze °C
Tieftemperaturbereich	−180	700
Mitteltemperaturbereich	Raumtemperatur	1 000
Hochtemperaturbereich	Raumtemperatur	1 600
Höchsttemperaturbereich	Raumtemperatur	> 1 600

5.2 Ofen

Der Ofen muss den gewählten Heizraten im Untersuchungsbereich mit einer Fehlergrenze nach 5.3 folgen können. Üblich sind Heiz- und Kühlraten zwischen 1 K/min und 100 K/min.

ANMERKUNG 1 Sehr hohe Heiz- und Kühlraten sind ggf. nur in bestimmten Temperaturbereichen oder mit bestimmten Geräteauslegungen zu realisieren.

ANMERKUNG 2 Temperaturgradienten im Ofen und deren Veränderungen während eines Temperaturprogrammes können zu einer Drift der Messkurve oder Nulllinie, zu schlechterer Auflösung und/oder zu Fehlern in der Bestimmung kalorischer Werte führen.

Ist für den Versuch eine definierte Atmosphäre erforderlich, so muss die Ofenkonstruktion dies für den gesamten Temperaturbereich des jeweiligen Ofens sicherstellen. Die Ofenkonstruktion muss ebenfalls sicherstellen, dass im Falle von Arbeiten mit Gasdurchfluss (siehe 5.4) das Gas beim Erreichen des Probenbereiches die Ofentemperatur angenommen hat.

Für den Fall einer Gasentnahme aus dem Probenraum für nachfolgende Untersuchungen, z. B. Massenspektrometrie oder Gaschromatographie, muss die Ofenkonstruktion sicherstellen, dass die thermoanalytische Messung durch die Gasentnahme nicht beeinflusst wird.

5.3 Temperatursteuerung

Die Temperatursteuerung muss unter typischen Betriebsbedingungen in Zusammenarbeit mit dem Ofen (5.2) im Untersuchungsbereich sicherstellen, dass die Abweichung der Heizrate für einen Bereich von 5 K/min bis 50 K/min 1 % vom Sollwert nicht übersteigt. Bei isothermen Programmteilen darf die Temperatur um nicht mehr als 0,1 % des jeweiligen Temperaturwertes in °C abweichen; im Temperaturbereich von −100 °C bis +100 °C darf die Temperaturabweichung nach der Temperaturkalibrierung ±0,1 K nicht übersteigen.

Das beim Programmwechsel von Heizen oder Kühlen zu isotherm auftretende Überschwingen sollte den vorgewählten Temperaturwert um nicht mehr als 10 % des Zahlenwertes der Heizrate in °C und die Abklingzeit des Überschwingvorgangs 1 min nicht überschreiten.

ANMERKUNG Bei Verwendung von Thermoelementen und/oder Öfen, die für höhere Temperaturbereiche ausgelegt sind, kann es ggf. zu höheren Abweichungen kommen.

5.4 Einrichtung zur Erzeugung einer definierten Atmosphäre

Für DSC- oder DTA-Messungen, die nicht unter Umgebungsbedingungen durchgeführt werden, sind Geräte für die Erzeugung einer definierten Atmosphäre notwendig.

Im Falle der Verwendung von Inertgasen oder Reaktionsgasen muss in der Verbindungsleitung zwischen Gasquelle und Probenraum des Ofens (5.2) ein Regelventil und ein Strömungsmessgerät vorgesehen werden. Alternative Konstruktionen zur Einstellung eines definierten Gasstroms sind zulässig.

Zwischen Reaktionsgas und den damit in Kontakt kommenden Materialien im Gerät und in der Gaszuleitung darf es nicht zu chemischen Wechselwirkungen kommen.

Im Falle von Messungen bei Unter- oder Überdruck ist eine gasdichte Ausführung des Ofens oder der Probenbehälter (5.7) erforderlich. Weiterhin können Einrichtungen zur Erzeugung und zum Konstanthalten des gewünschten Drucks erforderlich sein. Messungen unter dem Druck über der Probe müssen in druckfesten, abgeschlossenen Probenbehältern (Autoklaventiegel, Glasampullen) durchgeführt werden.

5.5 Steuerungs-, Datenerfassungs- und Datenauswertungseinrichtung

Geeignete Einrichtungen zur Gerätesteuerung, Datenerfassung und Auswertung von Messungen müssen vorhanden sein.

5.6 Analysen- oder Mikrowaage

Die Analysen- oder Mikrowaage muss für die Einwaage eine Fehlergrenze $< 0,5 \%$ erreichen.

5.7 Probenbehälter

Die Proben werden im Allgemeinen in Probenbehältern (Probentiegel) untersucht. Je nach Problemstellung dürfen offene, abgedeckte oder hermetisch abgeschlossene Probenbehälter verwendet werden.

Das Behältermaterial darf das Verhalten der Probe unter den beabsichtigten Versuchsbedingungen nicht beeinflussen.

Als Werkstoffe für den Probenbehälter werden im Tieftemperatur-Bereich solche mit guter Wärmeleitfähigkeit, z. B. Aluminium oder Gold, bevorzugt, im Hochtemperatur-Bereich werden Probenbehälter aus temperaturstabilen Werkstoffen, z. B. Platin, Graphit, Aluminiumoxid oder Bornitrid, ausgewählt.

Bei Messungen in druckfesten, verschlossenen Probenbehältern werden gasdichte Behälter aus verformungsstabilen Werkstoffen wie z. B. Glas oder nichtrostendem Stahl verwendet.

6 Kalibrierung

6.1 Allgemeines

Je nach Messgröße (Temperatur, Wärmekapazität, Wärme) müssen geeignete und mit einem Eignungsnachweis versehene Kalibriersubstanzen verwendet werden.

Geräte für die Differenz-Thermoanalyse sind nicht in der Lage, Wärmemengen zu messen und können daher nur bezüglich der Temperaturanzeige kalibriert werden.

Die Temperaturanzeige der Proben temperatur muss mit Substanzen mit bekannter Umwandlungstemperatur kalibriert werden. Die Kalibrierung der Wärmeanzeige erfolgt mit Substanzen mit bekannter Enthalpiedifferenz. Die Wärmestromanzeige Dynamischer Differenzkalorimeter (DSC) darf sowohl direkt mit Substanzen mit bekannter Wärmekapazität als auch indirekt kalibriert werden, indem der Kalibrierfaktor für die Wärme dem Kalibrierfaktor für den Wärmestrom gleichgesetzt wird.

Die Bestimmung weiterer Kenngrößen (z. B. eutektische Reinheit) oder Geräteeigenschaften (z. B. Peaktrennung) muss ebenfalls durch geeignete Kalibriersubstanzen überprüft werden.

Eventuelle zusätzliche Angaben und Anforderungen zu notwendigen Gerätekalibrierungen, Korrekturen bzw. Umrechnungen, die beispielsweise im Benutzerhandbuch enthalten sind, müssen beachtet werden. Dies betrifft auch die Korrektur einer übermäßigen Neigung der Nulllinie oder Grundlinie.

Die Kalibrierungen müssen unter vergleichbaren Bedingungen, d. h. Spülgas, Umgebungstemperatur usw., erfolgen wie die späteren Messungen.