

Thermische Analyse (TA)
Differenzthermoanalyse (DTA)
 Grundlagen

DIN
51 007

ICS 71.040.40

Thermal Analysis; Differential Thermal Analysis; Principles
 Analyse thermique; Analyse thermique différentielle; Principes

Inhalt

	Seite
1 Anwendungsbereich und Zweck	1
2 Begriffe	1
3 Kurzbeschreibung der Verfahren	1
4 Geräte	2
5 Untersuchungen von physikalisch-chemischen Vorgängen mit der DTA	3
6 Kalibrierung	8
7 Probenahme	10
8 Probenvorbereitung	10
9 Apparative Vorbereitung der Messung	10
10 Darstellung der DTA- und DDK-Kurven	10
11 Prüfbericht	10
Zitierte Normen und andere Unterlagen	11
Erläuterungen	11

1 Anwendungsbereich und Zweck

Die Festlegungen in dieser Norm gelten für die Differenzthermoanalyse (DTA) an festen und flüssigen Stoffen.

Mit der Differenzthermoanalyse können alle physikalischen oder chemischen Vorgänge erfaßt werden, die mit einem Wärmeeffekt verbunden sind. Dabei werden sowohl charakteristische Temperaturen als auch kalorische Informationen erhalten. Demnach können mit Hilfe der DTA z. B. Umwandlungstemperaturen, Umwandlungswärmen, Reaktionstemperaturbereiche, Reaktionswärmen, Reinheit eutektischer Systeme und spezifische Wärmekapazitäten bestimmt werden. Weitere Erkenntnisse können durch Messungen in verschiedenen Atmosphären (Gasart und Druck) und unter eigenem Dampfdruck erhalten werden. Mit der DTA können Messungen zur Bestimmung der Reaktionskinetik durchgeführt werden.

Bei simultanen Verfahren werden Signale weiterer Kenngrößen als Funktion der Temperatur oder der Zeit gemessen. Beispielsweise werden bei simultanen DTA-TG-Messungen zusätzlich zur DTA Massenänderungen als Funktion der Temperatur oder der Zeit ermittelt.

Festlegungen zur Thermogravimetrie (TG) siehe DIN 51 006, zur Schmelztemperaturbestimmung siehe DIN 51 004.

2 Begriffe

Nach DIN 51 005

3 Kurzbeschreibung der Verfahren

Bei den Verfahren der DTA werden die Probe und die Referenzprobe einem Temperaturprogramm unterworfen, um ihr thermisches Verhalten zu untersuchen. Dabei sind zwei Meßverfahren zu unterscheiden.

3.1 Temperatur-Differenz-Thermoanalyse und Dynamische Wärmestrom-Differenz-Kalorimetrie

Die bei einer Aufheizung oder einem anderen Temperaturprogramm an Probe und Referenzprobe auftretenden unterschiedlichen Wärmeströme führen zu Temperaturdifferenzen ΔT (Proben-temperatur — Referenztemperatur), die als Funktion der Temperatur T oder der Zeit t gemessen werden. Aus dieser ΔT - T - bzw. ΔT - t -Funktion können bei der Temperatur-Differenz-Thermoanalyse (DTA) charakteristische Temperaturen ermittelt werden, bei der Dynamischen Wärmestrom-Differenz-Kalorimetrie (DDK) können darüber hinaus kalorische Werte bestimmt werden.

Fortsetzung Seite 2 bis 11

Normenausschuß Materialprüfung (NMP) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.

Jede Art der Vervielfältigung, auch auszugsweise, nur mit Genehmigung des DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin, gestattet.

3.2 Dynamische Leistungs-Differenz-Kalorimetrie

Die bei einer Aufheizung oder einem anderen Temperaturprogramm zwischen Probe und Referenzprobe auftretende Temperaturdifferenz wird durch eine zusätzliche Heizung auf nahezu Null geregelt. Die dafür notwendige Leistung wird als Funktion der Temperatur gemessen. Die Dynamische Leistungs-Differenz-Kalorimetrie (DDK) ermöglicht die Messung von charakteristischen Temperaturen und kalorischen Werten.

4 Geräte

Die Geräte für die Temperatur-Differenz-Thermoanalyse und für die Dynamische Wärmestrom-Differenz-Kalorimetrie (siehe Abschnitt 3.1) bestehen aus einem Ofen, in dem ein Meßkopf zur Aufnahme von Probe, Referenzprobe und Temperaturfühler angebracht oder integriert ist.

Die Geräte für die Dynamische Leistungs-Differenz-Kalorimetrie (siehe Abschnitt 3.2) 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.

Das Meßsignalrauschen von Dynamischen Differenzkalorimetern sollte im Tieftemperaturbereich (siehe Tabelle 1) $10 \mu\text{W}$ (RMS)* und im Mittel- und Hochtemperaturbereich (siehe Tabelle 1) $100 \mu\text{W}$ (RMS) nicht überschreiten.

Weitere Komponenten für die Temperatur-Differenz-Thermoanalyse, die Dynamische Wärmestrom-Differenz-Kalorimetrie und die Dynamische Leistungs-Differenz-Kalorimetrie sind Temperatursteuerung für die Öfen, Datenerfassung und Einrichtungen zur Erzeugung definierter Atmosphären.

Je nach Arbeitsgebiet werden die Geräte (Öfen, Temperatursteuerung, Meßfühler) in Temperaturbereiche nach Tabelle 1 eingeteilt.

Tabelle 1: Temperaturbereiche

Temperaturbereich	Untere Temperatur °C	Obere Temperatur °C
Tieftemperaturbereich	≈ -180	≤ 700
Mitteltemperaturbereich	Raumtemperatur	≈ 1000
Hochtemperaturbereich	Raumtemperatur	≈ 1600
Höchsttemperaturbereich	Raumtemperatur	> 1600

4.1 Ofen

Der Ofen muß den vorgegebenen Heiz- und Kühlraten im Untersuchungsbereich mit einer Genauigkeit nach Abschnitt 4.2 folgen können. Bevorzugt werden Heiz- und Kühlraten von 1, 2, 5, 10, 20, $50^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. Erfahrungsgemäß sind hohe Kühlraten nur in bestimmten Temperaturbereichen zu realisieren.

An die Homogenität des Temperaturfeldes des Ofens werden folgende Anforderungen gestellt: axial $\pm 5^\circ\text{C}$ für mindestens die 1,5fache Länge des Probenbehälters; radial $\pm 0,5^\circ\text{C}$ für den 1,5fachen Durchmesser des Probenbehälters, bezogen auf die Temperatur der thermischen Mitte des Ofens.

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

Ist für den Versuch eine kontrollierte Atmosphäre erforderlich, so muß die Ofenkonstruktion dies für den gesamten Temperaturbereich des jeweiligen Ofens sicherstellen. Bei Arbeiten mit Gasdurchfluß muß das Gas beim Erreichen des Probenbereiches die Probentemperatur angenommen haben.

Eine Gasentnahme aus dem Probenraum für nachfolgende Untersuchungen, z.B. Massenspektrometrie oder Gaschromatographie, darf die thermoanalytische Messung nicht beeinflussen.

4.2 Temperatursteuerung

Die Temperatursteuerung muß in Zusammenarbeit mit dem Ofen im Untersuchungsbereich sicherstellen, daß die Abweichung der Heizrate für einen Bereich von $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ bis $50^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 10% vom Sollwert nicht übersteigt. Bei isothermen Programmteilen darf die Temperatur um nicht mehr als 0,5% des jeweiligen Temperaturwertes in $^\circ\text{C}$ abweichen; im Temperaturbereich von -100°C bis $+100^\circ\text{C}$ sind nach der Temperaturkalibrierung $\pm 0,5^\circ\text{C}$ zu fordern.

Das beim Programmwechsel von „auf“ oder „ab“ zu „isotherm“ auftretende Überschwingen darf den vorgewählten Temperaturwert um nicht mehr als 20% des Zahlenwertes der Heizrate in $^\circ\text{C}$ und die Abklingzeit des Überschwingvorgangs 5 min nicht überschreiten.

ANMERKUNG: Es gibt Versuchsdurchführungen, bei denen das Temperaturprogramm derart von der Probe gesteuert wird, daß sich eine konstante Reaktions- oder Zersetzungsrage ergibt.

4.3 Einrichtung zur Erzeugung einer definierten Atmosphäre

Kann die differenzthermoanalytische Messung nicht unter Umgebungsbedingungen durchgeführt werden, ist die Erzeugung einer definierten Atmosphäre notwendig:

a) Inertgas: Über Bestandteile der Luft einen störenden Einfluß auf die Messung aus, muß Inertgas verwendet werden. Dafür sind in der Verbindungsleitung zwischen Inertgasquelle und Probenraum Regelventil und Strömungsmeßgerät vorzusehen.

b) Reaktionsgas: DTA-Messungen, bei denen chemische Reaktionen der Probe mit reaktionsfähigen Gasen oder Gasgemischen untersucht werden, erfordern die Bereitstellung eines Reaktionsgases oder eine Einrichtung zur Herstellung des Reaktionsgases. Dies können Misch-, Reinigungs-, Befeuchtungs- oder Trocknungseinrichtungen sein. In der Verbindungsleitung zwischen Reaktionsgasquelle und Probenraum sind Regelventil und Strömungsmeßgerät vorzusehen.

c) Unter- und Überdruck: DTA-Messungen bei Unter- und Überdruck erfordern eine gasdichte Ausführung der Meßzelle. Weiterhin sind Einrichtungen zur Erzeugung und zum Konstanthalten des gewünschten Druckes erforderlich. Messungen unter dem Druck über der Probe werden in druckfesten, abgeschlossenen Probenbehältern (Autoklaventiegel, Glasampulle) durchgeführt.

*) Hier: RMS (Root mean square) Effektivwert des Rauschens

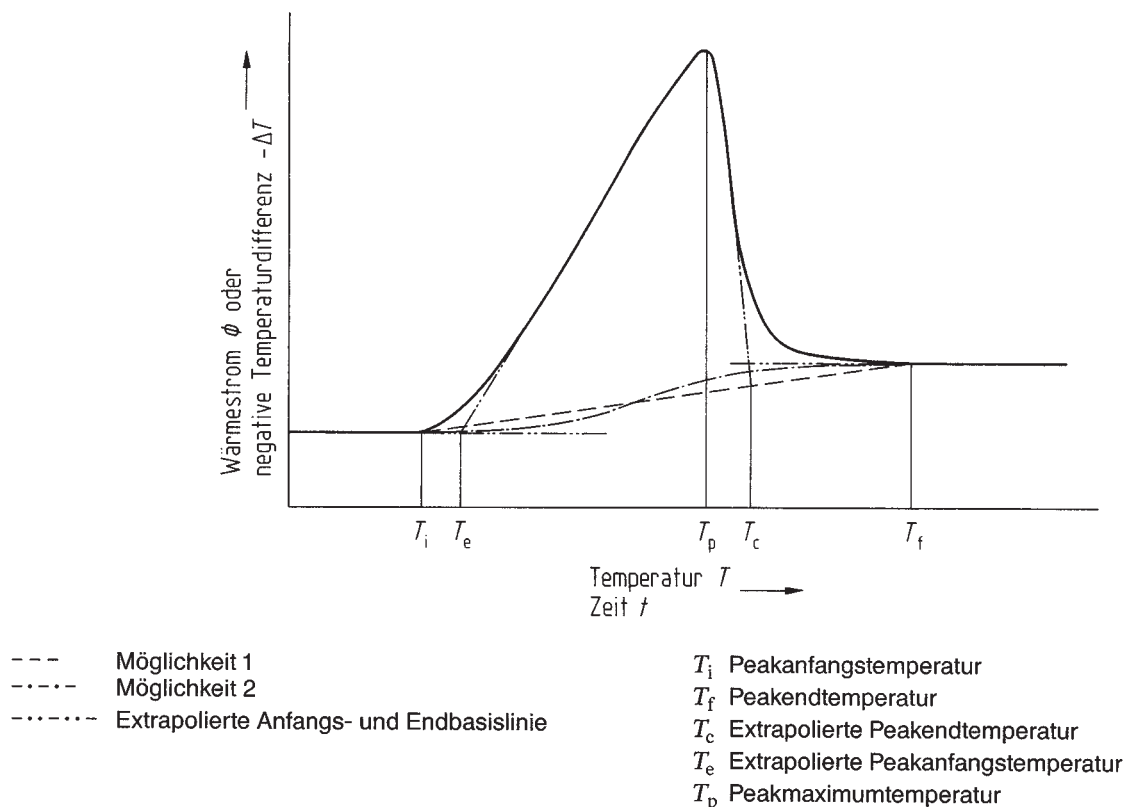


Bild 1: Endothermer Peak. Charakteristische Temperaturen und Möglichkeiten der Basislinienkonstruktion bei einem Peak einer Phasenumwandlung 1. Ordnung

Der Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit von Inert- oder Reaktionsgasen auf die Messung von Temperaturen und von kalorischen Effekten ist so klein wie möglich zu halten. Das strömende Inert- oder Reaktionsgas muß vor dem Erreichen des Probenraumes die Proben temperatur angenommen haben.

4.4 Datenerfassungseinrichtung

Für die Datenerfassungseinrichtung (Verstärker, Registriereinrichtung) sind Fehlergrenzen von maximal 0,5% zulässig; um dies bei Analogfassung zu erreichen, muß ein Registriergerät der Klasse 0,5 oder besser verwendet werden. Das Registriergerät sollte Papiervorschubgeschwindigkeiten besitzen, die im selben Verhältnis wie die im Abschnitt 4.1 genannten Heizraten stehen.

Bei digitaler Datenerfassung muß für die Temperatur mindestens 1 Meßwert je $^{\circ}\text{C}$ Temperaturänderung geliefert werden; bei isothermem Betrieb kann 1 Meßwert je min ausreichend sein. Sowohl Temperatur- als auch Zeitskalierung müssen bei der Auswertung möglich sein.

Die Transferrate für den Wärmestrom muß innerhalb der apparativen Zeitkonstante mindestens 3 Meßwerte liefern können.

Die meßbare Temperaturänderung bei der Temperaturerfassung soll $< 1^{\circ}\text{C}$ sein.

Die meßbare Temperaturdifferenz bei der Temperatur-Differenz-Thermoanalyse soll im Gebrauchsbereich der Temperaturfühler $< 5 \cdot 10^{-3}^{\circ}\text{C}$ betragen.

Die Empfindlichkeit der Datenerfassungseinrichtung für den Wärmestrom bei Dynamischer Wärmestrom-Differenz-Kalorimetrie und Dynamischer Leistungs-Differenz-Kalorimetrie soll besser sein als das Rauschen des Meßsignals.

Bei simultanen DTA-TG-Geräten müssen meßbare Massenänderung und Transferrate für das TG-Signal DIN 51 006 entsprechen.

Um die erfaßten Datenmengen sinnvoll zu begrenzen, sollte die Datenerfassung so verwendet werden, daß die als Mindestanforderung genannten Transferraten nur dann in Kraft gesetzt werden, wenn es der Ablauf der Untersuchung notwendig macht.

5 Untersuchungen von physikalisch-chemischen Vorgängen mit der DTA

5.1 Phasenumwandlungen 1. Ordnung

Phasenumwandlungen 1. Ordnung sind z.B. polymorphe Umwandlungen (fest/fest), Schmelzen (fest/flüssig), Kristallisationen (flüssig/fest), Verdampfen (flüssig/gasförmig) und Sublimationen (fest/gasförmig).

ANMERKUNG 1: Phasenumwandlungen 1. Ordnung zeichnen sich durch einen Sprung in der Enthalpie-Temperatur-Funktion ($H = H(T)$) aus.

Beim Aufheizen einer Probe erzeugen Schmelzvorgänge und polymorphe Umwandlungen einen endothermen Peak (siehe Bild 1), beim Abkühlen erzeugen Kristallisationsvorgänge und polymorphe Umwandlungen einen exothermen Peak (siehe Bild 2).

Die Umwandlungstemperatur wird der extrapolierten Peakankangstemperatur T_e zugeordnet. Diese ist definiert als der Schnittpunkt der extrapolierten Anfangsbasislinie mit der Wendetangente oder einer Hilfsgeraden durch den linear ansteigenden bzw. abfallenden Teil des endothermen bzw. exothermen Peaks.

ANMERKUNG 2: Gegenüber einer auf die Heizrate Null extrapolierten Temperatur T_e kann die bei einer Heizrate von $1^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ermittelte Temperatur zu einer Abweichung von $0,05^{\circ}\text{C}$ bis $0,15^{\circ}\text{C}$ führen [1].

ANMERKUNG 3: Bei polymorphen Umwandlungen und Kristallisationsvorgängen können Überhitzungs- oder Unterkühlungseffekte auftreten, die

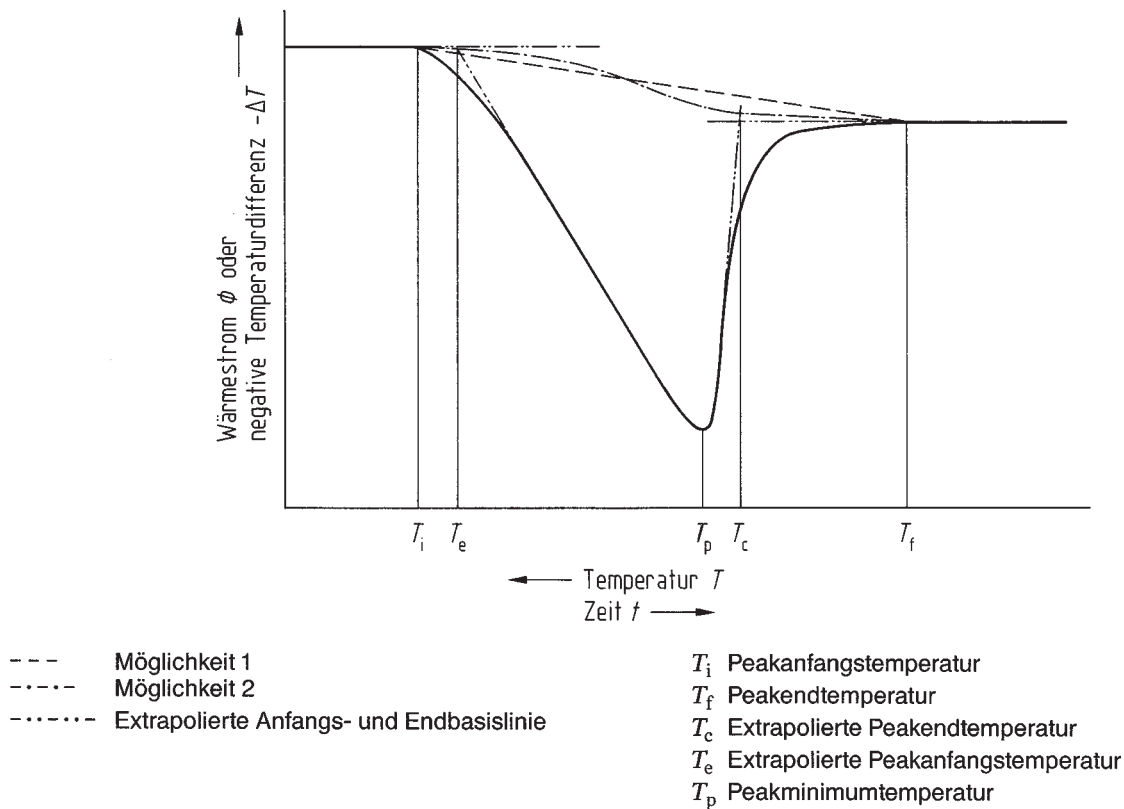


Bild 2: Exothermer Peak. Charakteristische Temperaturen und Möglichkeiten der Basislinienkonstruktion bei einem Peak einer Phasenumwandlung 1. Ordnung

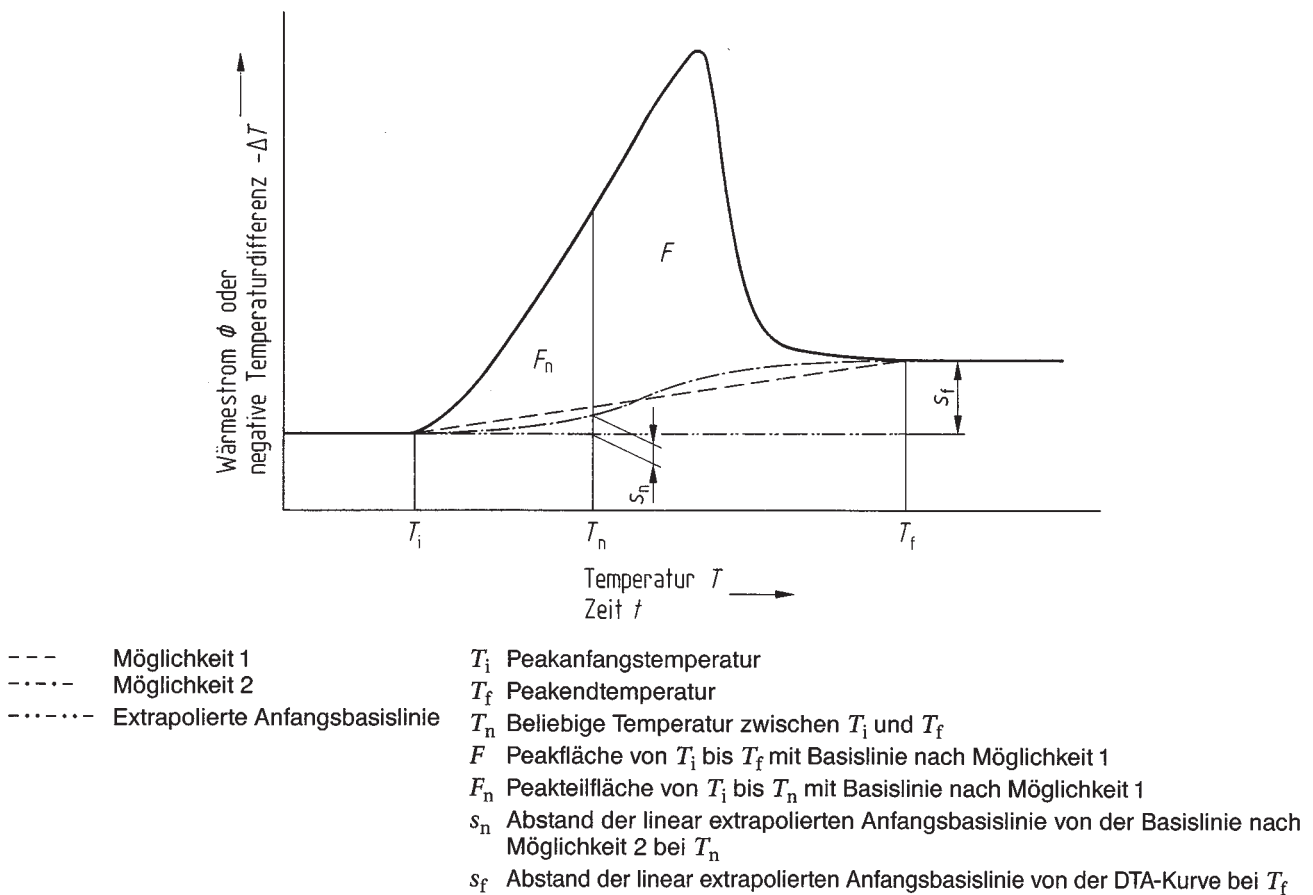


Bild 3: Konstruktion einer Basislinie mit Wendepunkt (Möglichkeit 2)