

DIN 51007

ICS 71.040.40

Ersatz für
DIN 51007:1994-06 und
DIN 51004:1994-06**Thermische Analyse (TA) –
Differenz-Thermoanalyse (DTA) und Dynamische Differenzkalorimetrie
(DSC) –
Allgemeine Grundlagen**

Thermal analysis –
Differential thermal analysis (DTA) and differential scanning calorimetry (DSC) –
General Principles

Analyse thermique –
Analyse thermique différentielle (DTA) et analyse calorimétrique différentielle (DSC) –
Principes généraux

Gesamtumfang 30 Seiten

DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP)

Inhalt

	Seite
Vorwort	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Normative Verweisungen	5
3 Begriffe	5
4 Kurzbeschreibung der Verfahren	6
4.1 Allgemeines	6
4.2 Differenz-Thermoanalyse (DTA) und Dynamische Wärmestrom-Differenzkalorimetrie (hf-DSC)	6
4.3 Dynamische Leistungskompensations-Differenzkalorimetrie (pc-DSC)	6
5 Geräte	6
5.1 Allgemeines	6
5.2 Ofen	7
5.3 Temperatursteuerung	7
5.4 Einrichtung zur Erzeugung einer definierten Atmosphäre	8
5.5 Steuerungs- und Datenerfassungseinrichtung	8
6 Untersuchungen von physikalisch-chemischen Vorgängen	8
6.1 Phasenumwandlungen 1. Ordnung	8
6.2 Chemische Reaktionen	12
6.3 Glasübergang	14
6.4 Wärmekapazitäten	18
6.5 Weitere Untersuchungsziele	19
7 Kalibrierung	19
7.1 Allgemeines	19
7.2 Kalibriersubstanzen	19
7.3 Kalibrierung für Temperaturmessung	21
7.4 Kalibrierung für Wärmemessung	21
7.5 Kalibrierung für Wärmekapazitätsmessung	22
8 Reinheitsbestimmung eutektischer Systeme	25
9 Probenahme	26
10 Probenvorbereitung	27
11 Apparative Vorbereitung der Messung	27
12 Darstellung der DTA- und DSC-Kurven	28
13 Prüfbericht	29
Literaturhinweise	30

Bilder

Bild 1 — Endothermer Peak — Charakteristische Temperaturen bzw. Zeiten und Möglichkeiten der Basislinienkonstruktion bei einer Aufheizkurve mit einer Phasenumwandlung 1. Ordnung	10
Bild 2 — Exothermer Peak — Charakteristische Temperaturen bzw. Zeiten und Möglichkeiten der Basislinienkonstruktion bei einer Abkühlkurve mit einer Phasenumwandlung 1. Ordnung	11
Bild 3 — Endothermer Peak — Konstruktion einer Basislinie mit Wendepunkt (Möglichkeit 2) .	12
Bild 4 — Charakteristische Temperaturen und Möglichkeiten der Basislinienkonstruktion bei einem exothermen Peak einer chemischen Reaktion	13
Bild 5 — DSC-Proben-Messkurve eines Glasübergangs	14
Bild 6 — Bestimmung der Glasübergangstemperatur T_g aus der Enthalpiefunktion $H = H(T)$ eines Glasübergangs mit Enthalpielaxation	15

Bild 7 — Bestimmung der Glasübergangstemperatur aus der Wärmekapazitätsfunktion	
$C_p = C_p(T)$ eines Glasübergangs mit Enthalpierrelexation	16
Bild 8 — Bestimmung der Glasübergangstemperatur aus der Wärmekapazitätsfunktion	
$C_p = C_p(T)$ eines Glasübergangs ohne Enthalpierrelexation	17
Bild 9 — Ermittlung der Wärmekapazität über zwei DSC-Messungen	18
Bild 10 — Beispiel für ein VAN'T HOFF Diagramm zur Bestimmung der eutektischen Reinheit . .	26

Tabellen

Tabelle 1 — Typische Temperaturbereiche	7
Tabelle 2 — Beispiele für Kalibriersubstanzen	20
Tabelle 3 — Spezifische Wärmekapazität c_p von synthetischem Korund ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, „Saphir“) [8] [9]	23
Tabelle 4 — Polynomkoeffizienten zur Berechnung der molaren Wärmekapazität Korund ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, „Saphir“, Molare Masse $M = 101,961\,3\,\text{g mol}^{-1}$) [8] [9]	24

Vorwort

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

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.

Änderungen

Gegenüber DIN 51007:1994-06 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Titel geändert;
- b) klare Trennung zwischen Differenz-Thermoanalyse (DTA) zur Messung der Temperaturdifferenz und Dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) zur Messung der Wärmestromdifferenz zwischen Probe und Referenz;
- c) Anpassung an die Begriffe in E DIN 51005:2018-03;
- d) erlaubte Abweichung von der vorgeschriebenen Heizrate abgeändert;
- e) exakte Festlegungen zur Datenerfassungseinrichtung entfernt;
- f) Reinheitsbestimmung eutektischer Systeme genauer beschrieben und entsprechende Gleichung ergänzt;
- g) Liste der Kalibriersubstanzen erweitert;
- h) Tabelle 3 zur spezifischen Wärmekapazität von synthetischem Korund abgeändert und Möglichkeit zur Berechnung ergänzt;
- i) Inhalte der DIN 51004:1994-06 sinngemäß übernommen;
- j) redaktionelle Änderungen vorgenommen.

Gegenüber DIN 51004:1994-06 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Norm-Nummer und Titel geändert;
- b) Anpassung an die Begriffe in E DIN 51005:2018-03;
- c) Reinheitsbestimmung eutektischer Systeme genauer beschrieben;
- d) Beschreibung der Kalibrierung ausführlicher gestaltet;
- e) Prüfbericht angepasst.

Frühere Ausgaben

DIN 51004: 1994-06
DIN 51007: 1994-06

1 Anwendungsbereich

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

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.

ANMERKUNG 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 zur DTA oder DSC 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.

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 <http://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.

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 bzw. 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 (DTA) charakteristische Temperaturen ermittelt werden, bei der Dynamischen Wärmestrom-Differenzkalorimetrie (hf-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 gemessen. Die Dynamische Leistungskompensations-Differenzkalorimetrie (pc-DSC) ermöglicht die direkte Messung von kalorischen Werten und charakteristischen Temperaturen.

5 Geräte

5.1 Allgemeines

Die Geräte für die Differenz-Thermoanalyse und für die Dynamische Wärmestrom-Differenzkalorimetrie (siehe 4.2) bestehen aus einem Ofen, in dem ein Messkopf zur Aufnahme von Probe, Referenzprobe und Temperaturfühlern angebracht oder integriert ist. Bei der Dynamischen Wärmestrom-Differenzkalorimetrie sind die Temperaturfühler außerhalb (in der Regel unterhalb) der Probe und Referenzprobe angebracht, wodurch eine quantitative Messung der Wärmestromdifferenz ermöglicht wird.

Die Geräte für die Dynamische Leistungskompensations-Differenzkalorimetrie (siehe 4.3) 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 für die Differenz-Thermoanalyse, die Dynamische Wärmestrom-Differenzkalorimetrie und die Dynamische Leistungskompensations-Differenzkalorimetrie sind Temperatursteuerung für die Öfen, Temperier- und ggf. Kühleinrichtungen zur Einstellung einer konstanten Umgebungstemperatur für den Ofen, Datenerfassung und Einrichtungen zur Erzeugung definierter Atmosphären.

Je nach Arbeitsgebiet werden die Geräte (Öfen, Temperatursteuerung, Messfühler) in typische Temperaturbereiche nach 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 vorgegebenen Heiz- und Kühlraten 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 kontrollierte Atmosphäre erforderlich, so muss die Ofenkonstruktion dies für den gesamten Temperaturbereich des jeweiligen Ofens sicherstellen.

Bei Arbeiten mit Gasdurchfluss (siehe 5.4) muss das Gas beim Erreichen des Probenbereiches die Ofentemperatur in der Nähe der Probe angenommen haben und der Einfluss des Gases mit der Kalibrierung (siehe Abschnitt 7) erfasst werden.

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

5.3 Temperatursteuerung

Die Temperatursteuerung muss unter typischen Betriebsbedingungen in Zusammenarbeit mit dem Ofen 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 sind nach der Temperaturkalibrierung $\pm 0,1$ K zu fordern.

Das beim Programmwechsel von „auf“ oder „ab“ zu „isotherm“ auftretende Überschwingen darf den vorgeählten Temperaturwert um nicht mehr als 10 % des Zahlenwertes der Heizrate (angegeben in K/min) 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, ist ggf. mit höheren Abweichungen zu rechnen.

5.4 Einrichtung zur Erzeugung einer definierten Atmosphäre

Kann die DSC- oder DTA-Messung nicht unter Umgebungsbedingungen durchgeführt werden, ist die Erzeugung einer definierten Atmosphäre notwendig:

- a) **Inertgas:** Üben Bestandteile der Luft einen störenden Einfluss auf die Messung aus, muss Inertgas verwendet werden. Dafür sollten in der Verbindungsleitung zwischen Inertgasquelle und Probenraum Regelventil und Strömungsmessgerät vorgesehen werden. Alternativ sind auch andere Möglichkeiten zur Einstellung eines definierten Gasstroms zulässig.
- b) **Reaktionsgas:** Wenn chemische Reaktionen der Probe mit reaktionsfähigen Gasen oder Gasgemischen untersucht werden, ist die Bereitstellung eines Reaktionsgases erforderlich. In der Verbindungsleitung zwischen Reaktionsgasquelle und Probenraum sind Regelventil und Strömungsmessgerät vorzusehen.

Auf die Verträglichkeit zwischen Reaktionsgas und den damit in Kontakt kommenden Materialien im Gerät und in der Gaszuleitung ist zu achten.

ANMERKUNG Als Reaktionsgase können beispielsweise Sauerstoff oder Luft zur Untersuchung oxidativer Vorgänge in Frage kommen. Die Bereitstellung von Reaktionsgasen erfolgt meist in Form entsprechender Gasflaschen. Zur Herstellung von Reaktionsgasen können auch Misch-, Reinigungs-, Befeuchtungs- oder Trocknungseinrichtungen verwendet werden.

- c) **Unter- und Überdruck:** Messungen bei Unter- und Überdruck erfordern eine gasdichte Ausführung des Ofens oder der Probentiegel. Weiterhin können Einrichtungen zur Erzeugung und zum Konstanthalten des gewünschten Drucks erforderlich sein. Messungen unter dem Druck über der Probe werden in druckfesten, abgeschlossenen Probenbehältern (Autoklaventiegel, Glasampullen) durchgeführt.

Der Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit von Inert- oder Reaktionsgasen auf die Messung von Temperaturen und von kalorischen Effekten ist so klein wie möglich zu halten.

5.5 Steuerungs- und Datenerfassungseinrichtung

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

6 Untersuchungen von physikalisch-chemischen Vorgängen

6.1 Phasenumwandlungen 1. Ordnung

ANMERKUNG 1 Phasenumwandlungen 1. Ordnung zeichnen sich durch einen Sprung in der Enthalpie-Temperatur-Funktion $[H = H(T)]$ aus, d.h. sie sind mit einer Aufnahme oder Abgabe von Energie bei konstanter Temperatur verbunden. Beispiele für Phasenumwandlungen 1. Ordnung sind z. B. polymorphe Umwandlungen (fest/fest), Schmelzen (fest/flüssig), Kristallisationen (flüssig/fest), Verdampfen (flüssig/gasförmig) und Sublimationen (fest/gasförmig).

Beim Aufheizen einer Probe erzeugen Schmelzvorgänge einen endothermen Peak, der in positiver Richtung der Ordinate dargestellt wird (siehe Bild 1), beim Abkühlen erzeugen Kristallisationsvorgänge einen exothermen Peak, der in negativer Ordinate-Richtung angegeben wird (siehe Bild 2).

Polymorphe Umwandlungen oder Rekristallisationsvorgänge können unabhängig von Heizen oder Kühlen einen endothermen oder einen exothermen Peak erzeugen.

Bei Stoffen, die einen definierten Umwandlungspunkt aufweisen, wird die extrapolierte Peakanfangstemperatur $T_{p,ini,e}$ der Umwandlungstemperatur zugeordnet. $T_{p,ini,e}$ ist definiert als der Schnittpunkt der extrapolierten Anfangsbasislinie mit der Wendetangente oder einer Geraden durch den linear ansteigenden bzw. abfallenden Teil des endothermen bzw. exothermen Peaks.

ANMERKUNG 2 Gegenüber einer auf die Heizrate Null extrapolierten Temperatur T_0 können die bei höheren Heizraten ermittelten Temperaturen Abweichungen zeigen, z. B. 0,05 K bis 0,15 K bei einer Heizrate von 1 K/min [1] [2].

ANMERKUNG 3 Bei polymorphen Umwandlungen und Kristallisationsvorgängen können Überhitzungs- oder Unterkühlungseffekte auftreten, die auf einer kinetischen Verzögerung der Umwandlung aufgrund einer Keimbildungshemmung beruhen. Dadurch entspricht die gemessene Umwandlungstemperatur nicht der thermodynamischen Gleichgewichtstemperatur, sondern sie ist stark von der Vorgeschichte der Probe und der angewandten Heiz- oder Kühlrate abhängig. Solche kinetischen Verzögerungen von Umwandlungen führen zu abweichenden Peakprofilen.

Bei sehr kleiner Ausdehnung der kristallinen Bereiche wird das Profil der Schmelzkurve von der Kristallitgrößenverteilung bestimmt. In solchen Fällen, z. B. bei Polymeren, ist die Umwandlungstemperatur dem Peakmaximum zuzuordnen.

ANMERKUNG 4 Die Lage und Höhe des Peakmaximums hängt von der Einwaage und von der Heiz- bzw. Kühlrate ab.

Bei Wärmestromkurven ist die Umwandlungswärme der Peakfläche proportional, die von dem Umwandlungspeak und einer konstruierten Basislinie begrenzt wird. Die Peakfläche ergibt sich durch Integration des Peaks über der Zeit und lässt sich nach Ermittlung des Kalibrierfaktors (siehe 7.4) in die Umwandlungswärme umrechnen.

ANMERKUNG 5 Abhängig von der Probe können die Anfangs- und Endbasislinien Krümmungen oder Steigungen aufweisen.

Für die Konstruktion der Basislinie gibt es im Wesentlichen folgende zwei Möglichkeiten:

Möglichkeit 1: Peakanfangstemperatur $T_{p,ini}$ und Peakendtemperatur $T_{p,fin}$ werden mit einer Geraden verbunden (linear interpolierte Basislinie), siehe Bild 1 und Bild 2.

Möglichkeit 2: Es wird eine Basislinie mit Wendepunkt konstruiert, wobei nach Bild 3 für jede Temperatur T_n zwischen $T_{p,ini}$ und $T_{p,fin}$ ein Punkt der Basislinie ermittelt wird, dessen Abstand s_n von der linear extrapolierten Anfangsbasislinie der Bedingung $s_n = A_n \cdot s/A$ entspricht. Dabei ist s der Abstand der linear extrapolierten Anfangsbasislinie von der Wärmestrom-Kurve bei Peakende. Die Peakfläche A und die Peakteilfläche A_n werden unter Verwendung der linear interpolierten Basislinie ermittelt.

Diese Basislinienkonstruktion ist vorzugsweise anzuwenden, wenn die Umwandlung mit einer Änderung der spezifischen Wärmekapazität verbunden ist.

Bei Phasenumwandlungen reiner Stoffe ist die Möglichkeit 1 anzuwenden, bei kinetisch dominierten Phasenumwandlungen ist der Möglichkeit 2 der Vorzug zu geben.