

THEORIE DER WÄRMEÜBERGÄNGE BEI DSC-MESSUNGEN

W. Poessnecker

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN DER DDR ZENTRALINSTITUT FÜR
FESTKÖRPERPHYSIK UND WERKSTOFFFORSCHUNG DRESDEN, DDR

(Eingegangen am 23. October, 1989)

The influence of heat-transfer coefficients on the heat-flux-signal of usual and power compensated DSC methods is exactly calculated on the supposition of practice-relevant conditions, in which not only heat-transfer from sample holder to pan and from pan to sample but also heat-transfer to the environment is taken into consideration. The received results can be used to interpret and determine the faults of the experimentally obtained DSC curves.

On the understanding of the symmetry of the heat capacities the most important result is, that the quality of the DSC-signal is mainly dependent on the magnitude of the heat-transfer coefficients.

In spite of full symmetry of all parts heat losses and contact problems can cause considerable errors independent of symmetry of the heat losses and contact resistances. Conclusions for the practical accomplishment of DSC measurements are given.

1. Einleitung und Problemstellung

Während die Bestimmung der Kenngrößen von physikalischen Umwandlungen 1. Ordnung und von chemischen Reaktionen nur eine geeignete Extrapolation der gleichen Messkurve zur Gewinnung der Basislinie im Bereich der Umwandlung erfordert, ist für die Bestimmung der Wärmekapazität der Probe eine zusätzliche Messung ohne Probe zur Gewinnung einer Bezugsgröße notwendig (Nullinie).

Im Gegensatz zur Ermittlung von Umwandlungsenergien und Temperaturen wird also zur Berechnung der Wärmekapazität die absolute Höhe des Wärmeflusssignals der verwendeten DSC-Anordnung gebraucht. Gerade hierin liegt die ausserordentliche Schwierigkeit solcher Messungen und macht praktisch diese zu einer Art "Prüfung der Wahrheit" für die verwendete Apparatur.

Da nun die hierbei geforderte absolute Grösse des Wärmeflussignals in starkem Masse von den Wärmeübergängen innerhalb der Messanordnung und den thermischen Kennwerten derselben abhängt, sollen in vorliegender Arbeit solche Zusammenhänge in möglichst enger Deckung mit der realen Anordnung exakt berechnet werden, um eine Vorstellung von der Grössenordnung solcher Einflüsse zu bekommen und abschätzen zu können, unter welchen Bedingungen bei gegebenen Genauigkeitsansprüchen eine Messung noch als sinnvoll betrachtet werden kann. Diese Aufgabenstellung erscheint in Anbetracht dessen, dass solche Zusammenhänge bei den meisten Nutzern dieser weltweit so stark verbreiteten Messmethode weitestgehend unbekannt sind, besonders in ihrer quantitativen und praxisnahen Zielsetzung als nützlich.

2. Berechnungsmodell und Lösung

Im Folgenden sollen solche DSC-Methoden betrachtet werden, bei denen sich die scheibenförmige Probe in einer meist kaltverschweissten Kapsel befindet, die auf den Boden des beheizten Tiegels aufgelegt wird, der nach oben durch einen auf die Tiegelwandung aufgeschobenen Deckel abgeschlossen wird [1, 2, 3, 4, 5]. Eine Prinzipskizze hierzu zeigt Abb. 1. Bei dem entsprechenden Referenzsystem, das sich in dieser Arbeit stets auf der linken Seite befinden soll, fehlt lediglich die Probe.

Das Merkmal der Bodenbeheizung soll dabei die DSC-Methode gegenüber der DTA-Methode abgrenzen, bei der die Wärmezufuhr nicht über einen definierten Wärmewiderstand vom Tiegelboden aus, sondern allseitig erfolgt.

Das zeitliche Temperaturprogramm des Tiegelbodens sieht zunächst eine isotherme Haltephase bei der Starttemperatur, dann die zeitlineare Aufheizung von der Zeit t_0 bis zur Zeit t_1 und schliesslich wieder eine isotherme Haltephase bei der Endtemperatur vor (vgl. untere Skizze in Abb. 3). Dabei kann dieses Temperaturprogramm am Tiegelboden einerseits elektrisch durch eine unterhalb des Tiegelbodens angebrachte Heizwicklung (DSCP) oder andererseits durch Wärmeleitung von einem beheizten Metallblock her erfolgen (Wärmeleitungs-DSC).

Die Temperatur T_U der oberen Tiegelumgebung ist bei der leistungskompensierten DSC (im folgenden stets mit DSCP bezeichnet) identisch mit der konstant gehaltenen Temperatur T_B des Umgebungsthermostaten und bei der Wärmeleit-DSC identisch mit der Temperatur des Tiegelbodens gemäss

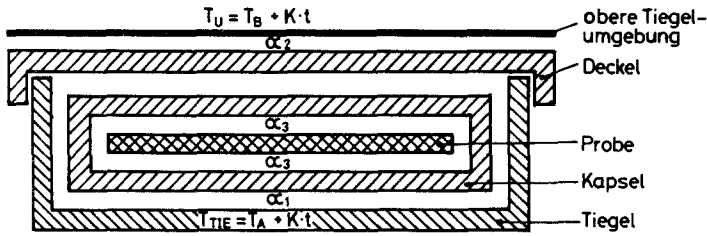
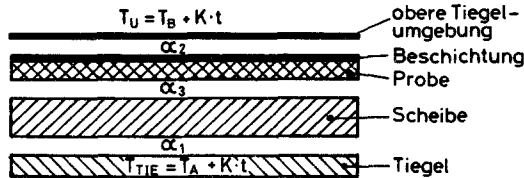


Abb. 1 Prinzipskizze des Probenhalters mit Temperaturen und Wärmeübergangskoeffizienten

$T_{TIE} = T_A + K \cdot t$, wobei T_A die Starttemperatur des Tiegelbodens zur Zeit t_0 und K die Aufheizgeschwindigkeit des Tiegelbodens bedeuten.

Zur Vereinfachung des in Abb. 1 skizzierten Modells wird die die Probe umgebende kapsel zu einer unterhalb der Probe liegenden Scheibe vereinfacht, die die gleiche Wärmekapazität wie die Kapsel haben soll, und die obere Probenseite mit einer Schicht vernachlässigbarer Wärmekapazität, bestehend aus dem Material der Kapsel, versehen, um durch diese Vereinfachung



fachung den Emissionskoeffizienten der Originalanordnung nach Abb. 1 nicht zu fälschen (siehe Abb. 2).

Der Übergang zur vereinfachten Anordnung nach Abb. 2 aus der Originalanordnung nach Abb. 1 bedingt nur eine Umverteilung der Wärmeströme, die für die im Folgenden betrachteten Gesamtwärmestrombilanzen unwesentlich ist.

Wie schon in der Einleitung erwähnt, sollte es der Hauptzweck der Berechnungen sein, den Einfluss der in den Abb. 1 und 2 symbolisierten Wärmeübergänge auf den zeitlichen Verlauf der Wärmestromsignale zu untersuchen.

Es bedeuten:

α_1 = Wärmeübergangskoeffizient zwischen Tiegelboden und Kapselboden

α_3 = Wärmeübergangskoeffizient zwischen Kapsel und Probe

α_2 = Wärmeübergangskoeffizient zwischen Tiegeldeckel und oberer Tiegelumgebung nach Abb. 1 bzw. zwischen Probe und oberer Tiegelumgebung nach Abb. 2

Ein weiter angefügter Index *R* bzw. *L* soll das rechte Tiegelssystem (Proben-tiegel) bzw. das linke Tiegelssystem (Leertiegel) bezeichnen.

Der prinzipielle Verlauf der DSCP-Differenzwärmestromsignale als Lösung des in Abb. 2 skizzierten Randwertproblems ist je nach Grösse der verwendeten Wärmeübergangskoeffizienten α_2 in den Abbildungen 3 und 4

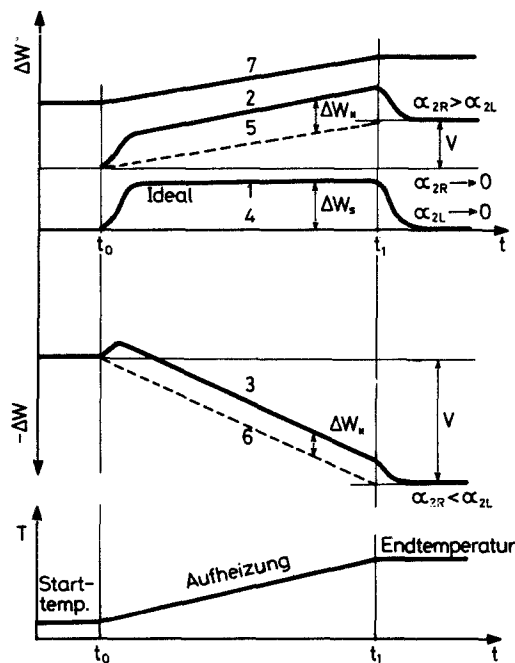


Abb. 3 Prinzipverlauf der berechneten Differenzwärmestromsignale für DSCP bei $\alpha_{2L}, \alpha_{2R} < 10^{-3} \text{ Wcm}^{-2}\text{K}^{-1}$ für verschiedene Symmetrieverhältnisse. 1, 2, 3: DSC-Signalkurve mit Probe; 4, 5, 6: konstruierte Nulllinie der DSC-Signalkurve mit Probe oder DSC-Signalkurve ohne Probe (Leermessung) für $\alpha_{2L}, \alpha_{2R} < 10^{-4} \text{ Wcm}^{-2}\text{K}^{-1}$; 7: DSC-Signalkurve ohne Probe (Leermessung) für $\alpha_{2L}, \alpha_{2R} > 10^{-4} \text{ Wcm}^{-2}\text{K}^{-1}$; ΔW_s : Höhe des idealen DSC-Signals, ΔW_* : Höhe des realen DSC-Signals, *v*: Abstand der isothermen Flanken des DSC-Signals (Versatz)

dargestellt und stimmt mit den in der Praxis beobachteten Kurvenverläufen überein.

Bei der Wärmeleit-DSC verschwinden die die eigentliche Aufheizphase flankierenden isothermen Wärmestromdifferenzen stets, da im stationären Zustand keine Wärme zur Probe fließen kann. Für verschwindende α_{2R} und α_{2L} wird das ideale Differenzwärmestromsignal

$$\Delta W_S = D \cdot \rho \cdot c \dot{T}$$

erhalten, wobei D die Dicke, ρ die Dichte und c die spezifische Wärme der Probe bedeuten und \dot{T} die Aufheizgeschwindigkeit des Tiegels ist.

Für $\alpha_{2R}, \alpha_{2L} \leq 10^{-3} \text{ Wcm}^{-2}\text{K}^{-1}$ mit $\alpha_{2R} > \alpha_{2L}$ startet das Differenzwärmestromsignal zur Zeit t_0 von einem isothermen positiven Startwert, steigt dann bis zur Zeit t_1 zeitlinear an und fällt dann auf einen isothermen Endwert ab (Kurve 2 in Abb. 3).

Der Betrag der Differenz des isothermen Anfangs- und Endwertes des Wärmestromdifferenzsignals, auf ΔW_S bezogen, wird als Versatz V bezeichnet. Er ist proportional dem Betrag des isothermen Anfangswertes.

Für $\alpha_{2R}, \alpha_{2L} \leq 10^{-3} \text{ Wcm}^{-2}\text{K}^{-1}$ mit $\alpha_{2R} < \alpha_{2L}$ ergibt sich ein mit der Zeit abfallendes negatives Differenzwärmestromsignal, d. h. der isotherme Endwert liegt unter dem isothermen Anfangswert (Kurve 3 in Abb. 3). Die Signalthöhe ΔW_* ergibt sich als Abstand zwischen der Signalkurve und der Verbindungsgeraden zwischen den Schnittpunkten der extrapolierten isothermen Werte mit den in t_0 und t_1 errichteten Senkrechten. Diese so konstruierte Verbindungsgerade wird als Nulllinie der DSC-Signalkurve bezeichnet.

Eine Signalthöhe des realen Signals ΔW_* ist dabei stets kleiner als diejenige des idealen Signals, wobei die Grösse

$$F = \frac{|\Delta W_* - \Delta W_S|}{\Delta W_S}$$

als Fehler des Differenzwärmestromsignals definiert wird.

Beide betrachteten Signaltypen zeichnen sich aus durch eine Anhebung der Signalflanken in Richtung positiver Werte vom Beginn des Aufheizens an. Im Gegensatz dazu tritt bei extrem hohen α_2 -Werten, d. h. bei $\alpha_{2R}, \alpha_{2L} \geq 10^{-2} \text{ Wcm}^{-2}\text{K}^{-1}$, unabhängig von den Symmetrieverhältnissen der

α_2 -Werte, eine Absenkung der Flanke des hier durchweg negativen Differenzwärmestromsignals nach dem Beginn der Aufheizung auf (siehe Abb. 4).

Dieser Fall dürfte in der Praxis allerdings kaum auftreten, da er ausserordentlich starke Spülgaskonvektionen an der oberen Grenze des Temperaturbereiches voraussetzt.

Für $10^{-3} \text{ Wcm}^{-2}\text{K}^{-1} < \alpha_2 < 10^{-2} \text{ Wcm}^{-2}\text{K}^{-1}$ sind erwartungsgemäss Übergangsformen der vorgestellten Kurventypen vorherrschend.

Alle Berechnungen wurden für Alu-Kapseln mit einer Dicke von 0.1 mm und einer Silberscheibe bzw. Zementmörtelschicht von jeweils 0.5 mm Dicke als Probenmaterial vorgenommen.

Als Aufheizgeschwindigkeit wird 6 grad/min gewählt, wobei in zwei ausgewählten Temperaturbereichen von 50 bis 150° bzw. von 550-650° jeweils von $t_0 = 0$ bis $t_1 = 1\,000$ s zeitlinear aufgeheizt wird.

Die Grösse des Wärmeübergangskoeffizienten α_2 liegt bei diesen Temperaturen für Strahlung (Emissionskoeffizient $\varepsilon = 0.1$) max. bei etwa $1.10^{-3} \text{ Wcm}^{-2}\text{K}^{-1}$ und für Konvektion bei etwa $1.10^{-3} \text{ Wcm}^{-2}\text{K}^{-1}$ (bei gleichzeitig wirkender Strahlung und Konvektion müssen diese Wärmeübergangskoeffizienten addiert werden). Die Wärmeübergangskoeffizienten α_1 und α_3 werden durch den Wärmewiderstand der Kontaktschicht des Füllgases bestimmt und überstreichen je nach Dicke der Kontaktschicht den Bereich $4.10^{-2} \dots 4.10^2 \text{ Wcm}^{-2}\text{K}^{-1}$.

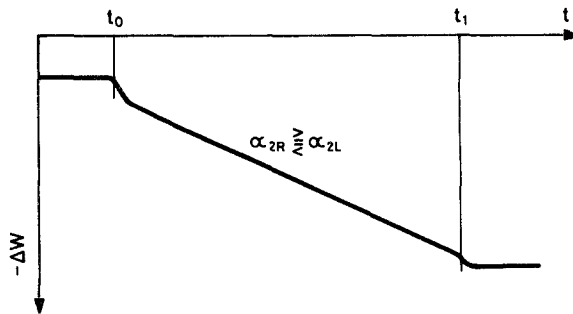


Abb. 4 Prinzipverlauf der berechneten Differenzwärmestromsignale für DSCP bei $\alpha_{2L}, \alpha_{2R} \geq 10^{-2} \text{ Wcm}^{-2}\text{K}^{-1}$

3. Einfluss der Wärmeübergangskoeffizienten α_1 , α_2 und α_3 auf das DSC-Signal

3.1 Symmetrische α_1 und α_2

In Tabelle 1 und Abb. 5 sind die Fehler F der Flankenhöhe für verschiedene $\alpha_{1R} = \alpha_{1L} = \alpha_1$ und $\alpha_{2R} = \alpha_{2L}$ angegeben, wobei Tabelle 1 zusätzlich noch die Versätze v enthält. Die ausgezogenen Kurven stellen dabei die Flankenfehler F der DSCP-Anordnung und die gestrichelten die der Wärmeleit-DSC dar. Es ist ersichtlich, dass auch bei einer streng symmetrischen Anordnung ($\alpha_{1L} = \alpha_{1R}$, $\alpha_{2L} = \alpha_{2R}$) eine Fälschung des Wärmestromdifferenzsignals eintreten kann, d. h. F verschwindet keinesfalls.

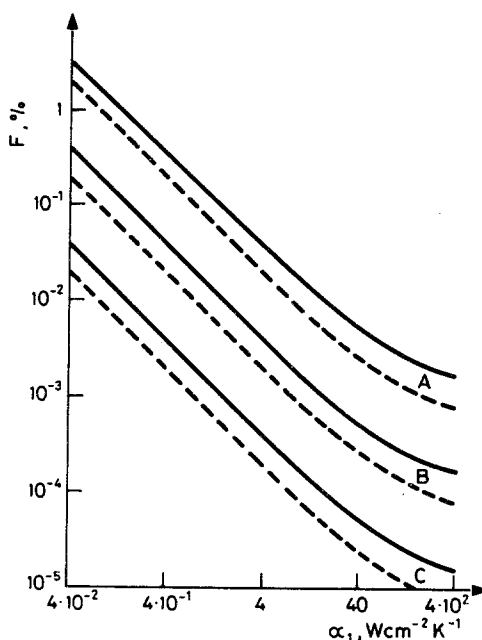


Abb. 5 Fehler der Flanken des Differenzwärmestromsignals bei verschiedenen zueinander symmetrischen Wärmeübergangskoeffizienten $\alpha_{1L} = \alpha_{1R} = \alpha_1$.

A: $\alpha_{2L} = \alpha_{2R} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ Wcm}^{-2} \text{ K}^{-1}$; B: $\alpha_{2L} = \alpha_{2R} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ Wcm}^{-2} \text{ K}^{-1}$;

C: $\alpha_{2L} = \alpha_{2R} = 4 \cdot 10^{-6} \text{ Wcm}^{-2} \text{ K}^{-1}$

Ausgezogene Kurven: DSCP; Gestrichelte Kurven: Wärmeleit-DSC

Nach Tab. 1 liegen für α_2 -Werte $\leq 4 \cdot 10^{-4} \text{ Wcm}^{-2} \text{ K}^{-1}$ die Fehler F für DSCP bzw. Wärmeleit-DSC im Bereich von 10^{-5} bis 4 % bzw. von 10^{-5} bis 2%, während sich die Versätze v von $2 \cdot 10^{-7}$ bis 3 % erstrecken.

Tabelle 1 Versatz v und Fehler F der Flankenhöhe ΔW_* des Differenzwärmestromsignals bei symmetrischem α_1 und α_2

T , °C	$\alpha_{1L} = \alpha_{1R}$	α_3 $\text{W cm}^{-2} \text{K}^{-1}$	$\alpha_{2L} = \alpha_{2R}$	v , %	DSCP	F , %	Wärmeleit-DSC
			$4 \cdot 10^{-6}$	$1.9 \cdot 10^{-7}$	$1.6 \cdot 10^{-5}$		$7.0 \cdot 10^{-6}$
	$4 \cdot 10^2$	$4 \cdot 10^2$	$4 \cdot 10^{-5}$	$1.9 \cdot 10^{-5}$	$1.7 \cdot 10^{-4}$		$8.0 \cdot 10^{-5}$
			$4 \cdot 10^{-4}$	$1.9 \cdot 10^{-3}$	$1.7 \cdot 10^{-3}$		$8.0 \cdot 10^{-4}$
			$4 \cdot 10^{-6}$	$4.7 \cdot 10^{-7}$	$5.1 \cdot 10^{-5}$		$2.5 \cdot 10^{-5}$
	$4 \cdot 10^1$	$4 \cdot 10^1$	$4 \cdot 10^{-5}$	$4.7 \cdot 10^{-5}$	$5.3 \cdot 10^{-4}$		$2.6 \cdot 10^{-4}$
			$4 \cdot 10^{-4}$	$4.7 \cdot 10^{-3}$	$5.3 \cdot 10^{-3}$		$2.6 \cdot 10^{-3}$
			$4 \cdot 10^{-6}$	$3.0 \cdot 10^{-6}$	$4.0 \cdot 10^{-4}$		$2.0 \cdot 10^{-4}$
	4	4	$4 \cdot 10^{-5}$	$3.0 \cdot 10^{-4}$	$4.0 \cdot 10^{-3}$		$2.0 \cdot 10^{-3}$
50-150			$4 \cdot 10^{-4}$	$3.0 \cdot 10^{-2}$	$4.1 \cdot 10^{-2}$		$2.0 \cdot 10^{-2}$
			$4 \cdot 10^{-6}$	$3.0 \cdot 10^{-5}$	$4.0 \cdot 10^{-3}$		$2.0 \cdot 10^{-3}$
	$4 \cdot 10^{-1}$	$4 \cdot 10^{-1}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$3.0 \cdot 10^{-3}$	$4.0 \cdot 10^{-2}$		$2.0 \cdot 10^{-2}$
			$4 \cdot 10^{-4}$	$3.0 \cdot 10^{-1}$	$4.0 \cdot 10^{-1}$		$2.0 \cdot 10^{-1}$
			$4 \cdot 10^{-6}$	$3.0 \cdot 10^{-4}$	$4.0 \cdot 10^{-2}$		$2.0 \cdot 10^{-2}$
	$4 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$3.0 \cdot 10^{-2}$	$4.0 \cdot 10^{-1}$		$2.0 \cdot 10^{-1}$
			$4 \cdot 10^{-4}$	3.0	4.0		2.0
	$4 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$5.3 \cdot 10^3$	$8.1 \cdot 10^1$		$6.0 \cdot 10^{+1}$
	$4 \cdot 10^2$	$4 \cdot 10^2$	$4 \cdot 10^{-2}$	$1.9 \cdot 10^1$	$1.7 \cdot 10^{-1}$		$8.4 \cdot 10^{-2}$

Je schlechter der Wärmekontakt zwischen Kapsel und Tiegelboden bzw. zwischen Kapsel und Probe (kleine Werte von α_1 und α_3) ist und je mehr Wärme von der Probenkapsel an die Umgebung abgegeben werden kann (grosse Werte von α_2 , um so grösser wird der Messfehler F auch trotz idealer Symmetrie von α_1 und α_2 der beiden Systeme. So wird schon bei $\alpha_{1R} = \alpha_{1L} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ Wcm}^{-2}\text{K}^{-1}$ und $\alpha_{2R} = \alpha_{2L} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ Wcm}^{-2}\text{K}^{-1}$ ein Fehler von 4 % trotz völlig symmetrischer Anordnung erreicht.

Bei extrem hohen Werten von $\alpha_{2R} = \alpha_{2L} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ Wcm}^{-2}\text{K}^{-1}$ können bei schlechten Wärmekontakten sogar Messfehler von 81 % und Versätze von über 5.000 % auftreten (s. Tab. 1).

Die weitverbreitete Ansicht, dass bei DSC-Methoden "bei völliger Symmetrie aller Bauteile allein der Wärmestrom in die Probe übrigbleibt" [2], gilt also nur dann, wenn sich Symmetrie nur auf Wärmekapazitäten und nicht auf Wärmeübergänge bezieht, also stets $\alpha_2 = 0$ gilt.

Nach den Ergebnissen der vorliegenden Berechnungen trifft die in [2] gemachte Aussage, dass "Probleme von Strahlungsverlusten, Wärmelecks durch Auflage und Halterung bei völliger Symmetrie aller Bauteile im wesentlichen erledigt sind", nicht zu.

Auch bei völliger Symmetrie aller Bauteile treten Messfehler der Differenzwärmestromsignale auf, wenn Wärmeübergänge der oben geschilderten Art auftreten, unabhängig davon, ob sie symmetrisch oder unsymmetrisch sind. Lediglich die Grössenordnung der Wärmeübergänge ist entscheidend. Dies hat seine Ursache darin, dass die Probe selbst als Asymmetrie im Wärmedurchgangsverhalten der beiden Tiegelssysteme wirkt.

Im Gegensatz dazu wird nur bei einer Leermessung der beiden Tiegelssysteme bei $\alpha_{1L} = \alpha_{1R}$ und $\alpha_{2L} = \alpha_{2R}$ ein exaktes Null-Signal erhalten, andernfalls tritt nur bei asymmetrischen Wärmeübergängskoeffizienten ein von Null verschiedenes Differenzwärmeflussignal bei der Leermessung auf.

Dieses bei asymmetrischen Wärmeübergangsbedingungen erhaltene, von Null verschiedene Signal bei der Leermessung fällt um so besser mit der nach 2. graphisch konstruierten Nulllinie zusammen, je mehr die Werte α_{2L}, α_{2R} unter $10^{-4} \text{ Wcm}^{-2}\text{K}^{-1}$ liegen. Dies gilt allerdings nur unter der Voraussetzung übereinstimmender Wärmeübergängskoeffizienten bei der Messung mit und ohne Probe.

Bei $\alpha_{2L}, \alpha_{2R} > 10^{-4} \text{ Wcm}^{-2}\text{K}^{-1}$, wieder unter der Voraussetzung gleicher Wärmeübergängskoeffizienten bei Leer- und Probenmessung, verschiebt sich die berechnete Kurve der Leermessung parallel zu der graphisch konstruierten in Richtung positiver Werte (Kurve 7 in Abb. 3).

Der Fehler F hängt von α_1 , α_2 und α_3 ab. Erwartungsgemäss steigt der Fehler mit wachsendem α_2 und fallendem α_1 und α_3 . So beträgt der Fehler bei schlechtem Wärmekontakt ($\alpha_1 = \alpha_3 = 4 \cdot 10^{-2} \text{ Wcm}^{-2}\text{K}^{-1}$) und $\alpha_2 = 4 \cdot 10^{-4} \text{ Wcm}^{-2}\text{K}^{-1}$ schon 4 % bei der DSCP-Anordnung und 2 % bei der Wärmeleit-DSC. Diese Fehler sinken im doppelt-logarithmischen Masstab von Abb. 5 streng linear mit zunehmendem Wärmekontakt; lediglich ab $\alpha_1 = 40 \text{ Wcm}^{-2}\text{K}^{-1}$ tritt ein verminderter Abfall ein.

Insbesondere ist ersichtlich, dass bei guten Wärmekontakten, d. h. bei grossen α_1 und α_3 , auch trotz grosser α_2 ein verhältnismässig kleiner Fehler erzielt werden kann (z. B. $F = 0.2 \%$ bei $\alpha_1 = \alpha_3 = 8 \cdot 10^{-1} \text{ Wcm}^{-2}\text{K}^{-1}$ und $\alpha_2 = 4 \cdot 10^{-4} \text{ Wcm}^{-2}\text{K}^{-1}$).

Dieser Fall ist für die Anwendung besonders wichtig, da im Gegensatz zu α_1 und α_3 die Grösse α_2 kaum mehr verändert werden kann und durch die verwendeten Materialien mit ihren Emissionskoeffizienten fest vorgegeben ist. Dagegen erscheint die Erhöhung von α_1 durch Anwendung möglichst planer Kontaktflächen mit Wärmekontaktschichten real durchaus durchführbar.

Je kleiner andererseits α_2 ist (z. B. Verwendung von Materialien mit geringen Emissionskoeffizienten, gering leitende Spülgase bei möglichst kleiner Konvektionsneigung oder sogar Vakuum), um so schlechter kann der Wärmekontakt bzw. um so kleiner α_1 werden, ohne einen merklichen Einfluss auf den Fehler zu verursachen (z. B. nur 0.04 % Fehler bei $\alpha_1 = 4 \cdot 10^{-2} \text{ Wcm}^{-2}\text{K}^{-1}$ und bei $\alpha_2 = 4 \cdot 10^{-6} \text{ Wcm}^{-2}\text{K}^{-1}$ für DSCP). Ideal wäre eine adiabatische Arbeitsweise der Differenzanordnung ($\alpha_2 = 0$) und damit eine völlige Unabhängigkeit von Wärmekontakten.

Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, steigt der Versatz der isothermen Wärmestromdifferenzen stark mit einer Zunahme von α_2 und einer Abnahme von α_1 und α_3 an.

Der Versatz steht jedoch nicht eindeutig mit dem Fehler F in Zusammenhang, erlaubt also keine Abschätzung des Fehlers, da die Wärmeübergängskoeffizienten i. a. unbekannt sind (vgl. Tab. 1).

Erwartungsgemäss liegt der Flankenfehler des Wärmestromdifferenzsignals der Wärmeleit-DSC (gestrichelte Kurven) wegen ihrer quasiadiabatischen Arbeitsweise stets unter dem der isoperibolen DSCP-Anordnung; erst bei streng adiabatischem Betrieb ($\alpha_2 = 0$) würde auch er bei allen α_1 und α_3 verschwinden.

3.2 Symmetrische α_1 und unsymmetrische α_2

Ein gänzlich unterschiedliches Verhalten zeigen Differenzsysteme, bei denen $\alpha_{2L} \neq \alpha_{2R}$ gilt. Dies zeigen die Fehler F und Versätze V nach Abb. 6 und Tab. 2, wobei $\alpha_{1L} = \alpha_{1R} = \alpha_1 = \alpha_3$ gesetzt ist.

Während für $\alpha_2 \leq 4 \cdot 10^{-2} \text{ Wcm}^{-2} \text{ K}^{-1}$ bei symmetrischen α_2 die isothermen Versätze maximal nicht über einige Prozent ansteigen, können sie bei unterschiedlichen α_2 hier für Temperaturen von 50 bis 150° im Bereich von 60 bis zu 640 % und für Temperaturen von 550 bis 650° sogar im Bereich von 250 bis 5200 % liegen (diese extrem hohen Versätze gelten laut Tab. 2 nur für in der Praxis kaum vorkommende α_2 -Werte und sind hier nur aufgenommen, um Tendenzen zu erkennen). Der Fehler F überstreicht dabei Werte von $9 \cdot 10^{-3}$ bzw. $4,5 \cdot 10^{-3}$ % bis zu 19 bzw. 10 % für DSCP bzw. Wärmeleit-DSC.

Der Fehler F sinkt in analoger Weise zum Verhalten bei symmetrischen α_2 bis zu $\alpha_1 = 40 \text{ Wcm}^{-2} \text{ K}^{-1}$ linear mit zunehmendem α_1 ab, wobei dessen Größenordnung etwa 2 Zehnerpotenzen über derjenigen bei symmetrischen α_2 liegt (vgl. Abb. 5 und 6).

Wie insbesondere der Verlauf des Fehlers F bei $\alpha_{2L} = 1,2 \cdot 10^{-1} \text{ Wcm}^{-2} \text{ K}^{-1}$ und $\alpha_{2R} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ Wcm}^{-2} \text{ K}^{-1}$ in Abb. 6 zeigt, lassen sich hier bei schlechten Wärmekontakten (z. B. $\alpha_1 = 4 \cdot 10^{-2} \text{ Wcm}^{-2} \text{ K}^{-1}$) bei der DSCP-Anordnung Fehler von 20 % und bei der Wärmeleit-DSC Fehler von 10 % nicht unterschreiten.

Die in der Abb. 6 und Tab. 2 dargestellten Kurvenverläufe der Flankenfehler des Wärmestromdifferenzsignals für starke Unsymmetrie der α_2 -Werte (α_{2L} und α_{2R} unterscheiden sich um eine Größenordnung) stellen allerdings Grenzfälle dar, die selten auftreten.

In den meisten Fällen liegen α_{2L} und α_{2R} bei sorgfältigem Arbeiten des Experimentators nur wenig auseinander. Diese Asymmetrie ist nach dem oben Dargelegten bei den erhaltenen Messkurven in jedem Fall daran zu erkennen, dass trotz vorausgesetzter Temperaturunabhängigkeit der spezifischen Wärme der Probe in dem entsprechend eng gewählten Aufheizintervall Versätze der isothermen Differenzwärmeströme auftreten, die mit einer Zeitabhängigkeit des Messsignals während der Aufheizung verbunden sind. In diesen Fällen ist besonders auf gute Wärmekontakte, d. h. grosse α_1 und α_3 zu achten. So sinken die erwähnten Fehler von 20 % bzw. 10 % auf 2 % bzw. 1 %, wenn man lediglich α_1 von $4 \cdot 10^{-2} \text{ Wcm}^{-2} \text{ K}^{-1}$ auf $0,4 \text{ Wcm}^{-2} \text{ K}^{-1}$ erhöht (siehe Abb. 6).

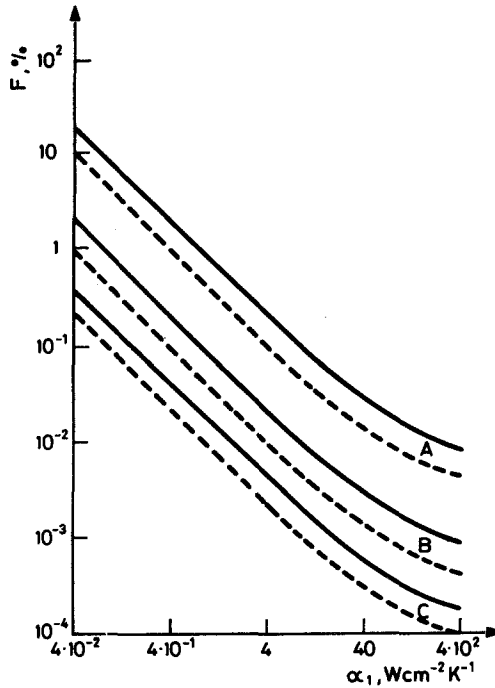


Abb. 6 Fehler F der Flanken des Differenzwärmestromsignals bei verschiedenen zueinander symmetrischen Wärmeübergangskoeffizienten α_{1L} und α_{1R} und zueinander unsymmetrischen Wärmeübergangskoeffizienten α_{2L} und α_{2R} .

A: $\alpha_{2L} = 1.2 \cdot 10^{-3}$, $\alpha_{2R} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ Wcm}^{-2}\text{K}^{-1}$;

B: $\alpha_{2L} = 1.2 \cdot 10^{-4}$, $\alpha_{2R} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ Wcm}^{-2}\text{K}^{-1}$;

C: $\alpha_{2L} = 4 \cdot 10^{-6}$, $\alpha_{2R} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ Wcm}^{-2}\text{K}^{-1}$;

Ausgezogene Kurven: DSCP; Gestrichelte Kurven: Wärmeleit-DSC

Also auch Messungen mit starken isothermen Versätzen können durch aus noch brauchbare Werte liefern, wenn man sich über die Existenz von guten Wärmekontakten, d. h. grosse α_1 und α_3 , gewiss ist. Da aber gerade Annahmen über solche Wärmekontakte sehr unsicher sind, ist auch noch wegen der nicht eindeutigen Fehler-Versatz-Zuordnung als bester Weg zur Gewährleistung eines möglichst geringen Fehlers eine hinsichtlich α_2 fast symmetrische Anordnung bei möglichst kleinen Werten von α_2 anzustreben. Dies ist an Versätzen in der Grössenordnung von nur einigen Prozent erkennbar.

3.3 Unsymmetrische α_1 und α_2

Tritt zur Asymmetrie von α_2 noch diejenige von α_1 hinzu, so ist der asymmetrische Einfluss von α_1 um so weniger von Bedeutung, je grösser α_{2L} und α_{2R} sind (vgl. Tab. 2 und 3). Auf eine gesonderte Diskussion wird daher verzichtet.

4. Wärmephysikalische Interpretation des Einflusses der Wärmeübergänge

Die wärmephysikalische Ursache für die bisher auf rein mathematischem Weg abgeleiteten Fehler der in die Probe fliessenden Wärme besteht darin, dass die Probe nicht nur als Wärmekapazität, sondern auch als Wärmewiderstand zur thermischen Umgebung fungiert, so dass sowohl die durch die Probe durchgehende als auch die in der Probe gespeicherte Wärmeleistung, immer in Differenz zum Referenzsystem betrachtet, angezeigt wird. Für den Grenzfall $\alpha_{2L} = \alpha_{2R} = 0$ wird exakt nur der gewünschte gespeicherte und für den Grenzfall $\alpha_{2L}, \alpha_{2R} \rightarrow \infty$ fast nur der unerwünschte an die Umgebung abgegebene Differenzwärmestrom gemessen, wobei letzterer stets negativ ist, da die leere Probenkapsel einen geringeren Wärmewiderstand als die gefüllte Probenkapsel besitzt. Durch diese Doppelfunktion der Probe erklärt sich auch die Abhängigkeit des Differenzwärmestromsignals von der Wärmeleitfähigkeit der Messprobe. Dies wurde für Zementmörtel bestätigt, dessen Fehler und Versätze bei nicht zu kleinen α_2 und nicht zu grossen α_1 und α_3 etwa 80 % über denen von Silber liegen (für $\alpha_1, \alpha_3 \rightarrow \infty$ und $\alpha_2 \rightarrow 0$ verschwindet natürlich der Einfluss der Wärmeleitfähigkeit).

5. Schlussfolgerungen für die praktische Durchführung von DSC-Messungen

Aus den Ergebnissen dieser Arbeit geht hervor, dass unter realen Messbedingungen durch die Wärmeübergänge zur Probe hin und von der Probe weg erhebliche Messfehler des DSC-Signals entstehen können. Eine Minimierung dieser Fehler gelänge einerseits durch eine Verhinderung des Wärmeüberganges von der Probe weg (adiabatische Arbeitsweise) bei völliger Unabhängigkeit von der Qualität des Wärmeüberganges zur Probe oder andererseits durch einen idealen Wärmeübergang zur Probe auch trotz grossen Wärmeabganges von der Probe.

Tabelle 2 Versatz v und Fehler F der Flankenhöhe ΔW_* des Differenzwärmestromsignals bei symmetrischen α_1 und unsymmetrischen α_2

T_1 , °C	$\alpha_{1L} = \alpha_{1R}$	α_3	$W \text{ cm}^{-2} \text{ K}^{-1}$	α_{2L}	α_{2R}	v	DSCP	$F, \%$	Wärmeleit-DSC
50-150	$4 \cdot 10^2$	$4 \cdot 10^2$				$6.4 \cdot 10^2$	$9.0 \cdot 10^{-3}$		$4.5 \cdot 10^{-3}$
	$4 \cdot 10^1$	$4 \cdot 10^1$				$6.4 \cdot 10^2$	$3.0 \cdot 10^{-2}$		$1.4 \cdot 10^{-2}$
	4	4		$1.2 \cdot 10^{-3}$	$2.0 \cdot 10^{-3}$	$6.3 \cdot 10^2$	$2.2 \cdot 10^{-1}$		$1.1 \cdot 10^{-1}$
	$4 \cdot 10^{-1}$	$4 \cdot 10^{-1}$				$6.2 \cdot 10^2$	2.0		1.0
	$4 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$				$5.2 \cdot 10^2$	$1.9 \cdot 10^1$		9.7
						$3.0 \cdot 10^{-2}$	$1.2 \cdot 10^{-1}$		$6.0 \cdot 10^{-2}$
						$6.3 \cdot 10^1$	$2.0 \cdot 10^{-1}$		$1.0 \cdot 10^{-1}$
						$1.3 \cdot 10^2$	$3.0 \cdot 10^{-1}$		$1.5 \cdot 10^{-1}$
						$1.9 \cdot 10^2$	$4.0 \cdot 10^{-1}$		$2.0 \cdot 10^{-1}$
						$3.0 \cdot 10^{-1}$	1.2		$6.0 \cdot 10^{-1}$
550-650	$4.0 \cdot 10^{-2}$	$4.0 \cdot 10^{-2}$				$6.2 \cdot 10^1$	2.1		1.0
	$4 \cdot 10^1$	$4 \cdot 10^1$				$1.2 \cdot 10^2$	3.0		1.5
						$1.9 \cdot 10^2$	4.0		2.0
	$4 \cdot 10^{-1}$	$4 \cdot 10^{-1}$				$1.9 \cdot 10^2$	$4.0 \cdot 10^{-1}$		$2.0 \cdot 10^{-1}$
	$4 \cdot 10^1$	$4 \cdot 10^1$				$1.9 \cdot 10^2$	$5.3 \cdot 10^{-3}$		$2.6 \cdot 10^{-3}$
						$2.5 \cdot 10^2$	$1.1 \cdot 10^1$		5.6
	$4.0 \cdot 10^{-2}$	$4.0 \cdot 10^{-2}$		$1.2 \cdot 10^{-3}$	$2.0 \cdot 10^{-3}$	$5.2 \cdot 10^3$	$1.9 \cdot 10^1$		9.7
	4	4				$1.9 \cdot 10^3$	$4.2 \cdot 10^{-1}$		$2.0 \cdot 10^{-1}$
	$4.0 \cdot 10^2$	$4.0 \cdot 10^2$				$1.9 \cdot 10^3$	$1.6 \cdot 10^{-2}$		$8.3 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 3 Versatz v und Fehler F der Flankenhöhe ΔW^* des Differenzwärmestromsignals bei unsymmetrischen α_1 und α_2

$T,$ $^{\circ}\text{C}$	α_{1L}	α_{1R}	α_3	α_{2L} $\text{Wcm}^{-2}\text{K}^{-1}$	α_{2R}	$v,$ %	$F, \%$	
							DSCP	Wärmeleit-DSC
50-150	$4 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-1}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$3.0 \cdot 10^{-2}$	$4.0 \cdot 10^{-1}$	$2.0 \cdot 10^{-1}$
					$2.0 \cdot 10^{-4}$	$6.3 \cdot 10^{-1}$	$9.0 \cdot 10^{-1}$	
					$2.8 \cdot 10^{-4}$	$1.3 \cdot 10^2$	1.4	$7.0 \cdot 10^{-1}$
					$3.6 \cdot 10^{-4}$	$1.9 \cdot 10^2$	1.8	1.0
	$4 \cdot 10^{-1}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$5.0 \cdot 10^{-1}$	1.4	$7.0 \cdot 10^{-1}$
					$2.0 \cdot 10^{-4}$	$6.2 \cdot 10^1$	2.3	
					$2.8 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^2$	3.2	1.6
					$3.6 \cdot 10^{-4}$	$1.9 \cdot 10^2$	4.0	2.0

In der Praxis der DSC-Messtechnik ist keiner dieser beiden Grenzfälle erfolgversprechend, so dass nur ein Kompromiss zwischen idealem Wärmekontakt zur Probe und geringer Wärmeabgabe von der Probe real erscheint. Sehr wirkungsvoll sind organische Kontaktmittel, die leider gerade im kritischen Bereich hoher Temperaturen nicht eingesetzt werden können. Eine möglichst ebene Kontaktfläche während des gesamten Verlaufes der Messung verbessert wesentlich den Wärmekontakt (d. h. grosses α_1), wenn auch durch den fehlenden Kontaktdruck nur in begrenztem Masse. Eine Verkleinerung des Wärmeabganges (d. h. kleines α_2) könnte durch einen möglichst geringen Durchsatz eines schlecht leitenden Spülgases erreicht werden, wenn man voraussetzt, dass dadurch nicht auch der Wärmekontakt zur Probe verschlechtert wird. Weiterhin lässt sich der Wärmeabgang von der Probe wirkungsvoll durch Verlegung des Arbeitstemperaturbereiches in die Nähe der Temperatur des Umgebungsblocks reduzieren.

Nach den Ergebnissen dieser Arbeit wird empfohlen, eine Messung mit hohen Versätzen der isothermen Signalflanken (z. B. $V > 50\%$) für hohe Genauigkeitsansprüche nicht zu verwenden, da hohe Versätze ebenfalls hohe Signalfehler bewirken können. Durch wiederholtes Einlegen bzw. Einpressen der Probe in das Pfännchen in Verbindung mit den oben skizzierten Massnahmen muss durch Minimierung der Wärmeabgabe in Verbindung mit gutem Wärmekontakt eine Versatzreduzierung auf einige Prozent versucht werden. Ist dies gelungen, so wird zunächst die Signal-Nulllinie durch Verbinden der Schnittpunkte der extrapolierten isothermen Signalflanken mit den im Einschalt- und Ausschaltzeitpunkt der zeitlinearen Aufheizung errichteten Senkrechten konstruiert. Der Abstand zwischen Signalkurve und Signal-Nulllinie ist die gesuchte Signalthöhe.

Werden mehrere Messungen durchgeführt, so kommt diejenige mit der grössten Signalthöhe dem Idealwert des Differenzwärmestromsignals am nächsten, da reale Wärmeübergangsbedingungen stets eine Verkleinerung der Signalthöhe verursachen.

Liegt der Versatz bei nur einigen Prozent, so wird der Signalfehler diese Grösse nicht wesentlich übersteigen. Über seine genaue Grösse, die auch weit darunter liegen kann, kann jedoch wegen der mehrdeutigen Zuordnung von Versatz zu Signalfehler keine eindeutige Aussage getroffen werden.

Insgesamt kann eingeschätzt werden, dass allein schon durch die Wirksamkeit der Wärmeübergänge mit einer DSC-Anordnung genaue Messungen von spezifischen Wärmen selbst bei sorgfältigster Ausführung vom Prinzip her mehr oder weniger stark eingeschränkt sein können so dass der

Einsatz adiabatischer Messmethoden für die spezifische Wärme nichts an seiner Bedeutung verliert.

Literatur

- 1 W. Hemminger und G. Höhne, Grundlagen der Kalorimetrie, Verlag Chemie, Weinheim, New York, 1979.
- 2 G. Höhne, Kalibrierung von dynamischen Kalorimetern (DSC) 8. Kalorimetertage Ulm, 13. - 14. 3. 1989.
- 3 D. Schultze, Differentialthermoanalyse, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin 1972.
- 4 D. Krug, Thermische Analyse - Daten, Fakten, Fachausdrücke, Tübingen, 1988.
- 5 H. Utschick, B. Gobrecht, C. Fleischhauer, A. Treffurth und H. Müller, Wiss. Z. Univ. Halle, XXX VII'88 M, H. 5, S. 5-15.

Zusammenfassung – Der Einfluss von Wärmeübergängen auf das Wärmeflussignal von Wärmeleit- und Leistungskompensations-DSC-Messungen wird unter Voraussetzung möglichst praxisnaher Bedingungen exakt berechnet. Dabei werden sowohl die Wärmeübergänge vom Tiegel zur Probenkapsel und von der Probenkapsel zur Probe als auch von der Probenkapsel zur Umgebung mit berücksichtigt. Die erhaltenen Ergebnisse können zur Interpretation und Fehlerbestimmung der experimentell erhaltenen DSC-Kurven benutzt werden. Als wichtigstes Resultat wird erhalten, dass die Güte einer DSC-Messung bei vorausgesetzter Symmetrie der Wärmekapazitäten vor allem von der Größenordnung der Wärmeübergänge abhängt.

Trotz völliger Symmetrie aller Bauteile können Wärmeverluste und Kontaktprobleme, unabhängig von ihrer Symmetrie, erhebliche Messfehler verursachen. Schlussfolgerungen für die praktische Durchführung von DSC-Messungen werden abgeleitet.