

STÖREINFLÜSSE BEI EMPFINDLICHEN THERMOGRAVIMETRISCHEN MESSUNGEN MIT DEM DERIVATOGRAPHEN

C.-H. Horte and J. Wiegmann

ZENTRALINSTITUT FÜR ANORGANISCHE CHEMIE
DER AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN DER DDR, BERLIN, DDR

(Eingegangen am 17. April, 1987)

When the Derivatograph Q 1500 D is used for thermal measurements at high sensitivity, some disturbances must be taken into account. The influence of the following processes on the results is discussed: (1) variations in buoyancy, (2) frictional forces on the sample holder caused by streaming gas and (3) loss of adsorbed layers from the inert substance during simultaneous TG-DTA measurements.

The effects of these factors have been estimated through theoretical calculations, and the results are compared with the experimental observations.

During heating, the main disturbance is a virtual increase in mass caused by decreasing buoyancy. Possibilities of correction are discussed. Depending on the heating rate, in the interval below 300 °C a marked influence of convection currents has been observed, resulting in a virtual increase in mass. This influence can only be corrected by comparison with corresponding experimental values.

Die Wägetechnik hat einen Stand erreicht, der es ermöglicht die Masse kleinster Substanzmengen mit hoher Genauigkeit zu ermitteln. Wird die Wägung jedoch während der Erwärmung des Wägegutes vorgenommen, wie dies bei thermogravimetrischen Messungen der Fall ist, so können Beeinflussungen der Meßwerte auftreten, deren Größe von der Meßanordnung und der Art der Wärmebehandlung abhängen. Sie müssen bei der Auswertung von thermogravimetrischen Registrierungen ggf. berücksichtigt werden. Setzt man voraus, daß durch die Erwärmung des Wägegutes keine Beeinflussung des Wägesystems selbst erfolgt, d. h., daß die Nullpunkt Konstanz über die Meßzeit gewährleistet ist, dann können bei atmosphärischen Druckbedingungen folgende Arten der Beeinflussung auftreten:

1. Scheinbare Massezunahmen durch Verminderung des Auftriebes der erhitzten Probe und der zugehörigen Halterung.
2. Scheinbare Masseänderungen die, infolge von Reibung durch strömende Gase, am Probehälter verursacht werden.
3. Änderungen von Sorptionsschichten der miterwärmten Inertsubstanz bei simultanen TG-DTA-Messungen.

*John Wiley & Sons, Limited, Chichester
Akadémiai Kiadó, Budapest*

Im folgenden wird die Größe der genannten Beeinflussungen für die Meßanordnung des Derivatographen Q 1500 D der Fa. MOM/Budapest rechnerisch abgeschätzt und mit experimentellen Werten verglichen.

Meßanordnung und Versuchsbedingungen

In Abb. 1 ist die Meßanordnung des Derivatographen Q 1500 D für TG- bzw. QTG-Messungen schematisch dargestellt. Die während der Wärmebehandlung auftretenden Masseänderungen werden mit einer analytischen Waage nach der Ausschlagsmethode gemessen, wobei die Ausschlagsempfindlichkeit in Stufen wählbar ist. Der Meßbereich (Vollausschlag der Waage) wird auf eine Schreiberbreite von 250 mm abgebildet und gegen die Temperatur bzw. die Zeit aufgezeichnet. Die Waagebalken dienen einerseits als Probenhalterung und andererseits für die Aufnahme von Elementen mit Meß- und Steuerfunktionen. Alle Messungen wurden im empfindlichsten Meßbereich, d. h., mit 20 mg/250 mm Darstellungsmaßstab durchgeführt. Variiert wurden Einwaage, Aufheizgeschwindigkeit und Durchflußmenge Luft.

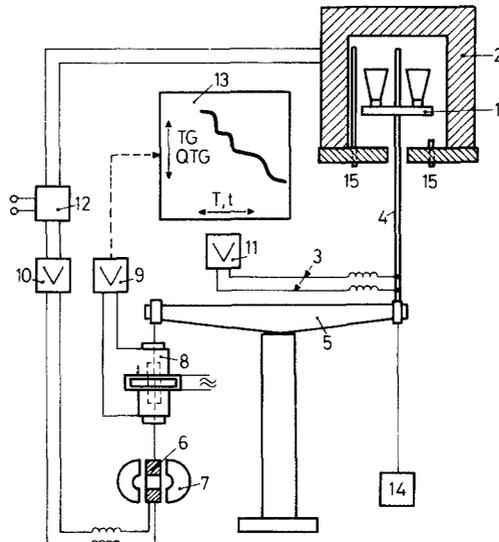


Abb. 1 Schematische Meßanordnung des Derivatographen für TG und QTG: 1. Probenhalter; 2. Ofen; 3. Thermoelement; 4. Korundrohr; 5. Waage; 6. Wicklung; 7. Magnet; 8. Differentialtransformator; 9. TG-Verstärker; 10. DTG-Verstärker; 11. T-Verstärker; 12. Programmregler; 13. Schreiber; 14. Ausgleichsgewicht; 15. Gasein- und -auslaß

Abschätzung der zu erwartenden Beeinflussungen und Vergleich mit experimentellen Werten

Auftriebskräfte

Gemäß dem Prinzip des aerostatischen Auftriebes ergibt sich die Auftriebskraft F_A zu

$$F_A = \rho \cdot V \cdot g \quad (1)$$

mit ρ = Dichte der Luft ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$), V = Volumen des Probenhalters, bestehend aus Probenhalterung, Tiegel und Substanz (g) und g = Erdbeschleunigung ($981 \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-2}$).

Werden diese Größen mit den angegebenen Dimensionen in (1) eingesetzt, so errechnet sich die Auftriebskraft in dyn ($1 \text{ dyn} = 10 \mu\text{N} \sim 1 \text{ mp}$, die Gewichtskraft von 1 mg).

Außer der Erdbeschleunigung kann auch das Volumen in erster Näherung als konstant angenommen werden, so daß sich die Auftriebskraft beim Aufheizen in dem Maße vermindert, wie die Dichte der Luft mit der Temperatur abnimmt. Es ergibt sich somit eine scheinbare Masseänderung der Art

$$\Delta F_A = \Delta \rho \cdot V \cdot g$$

In Abb. 2 ist die Dichte der Luft sowie die sich daraus errechnende scheinbare Massezunahme für 1 cm^3 Probenhaltervolumen in Abhängigkeit von der

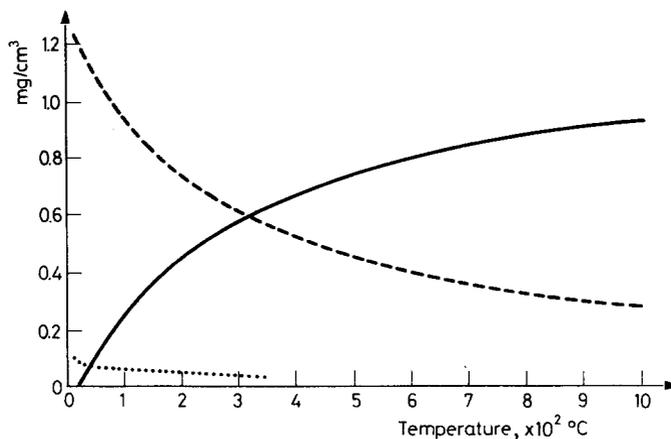


Abb. 2 Dichte von Luft (---) und Wasserstoff (...) in Abhängigkeit von der Temperatur sowie die aus der Dichteänderung errechnete scheinbare Massezunahme für 1 cm^3 Probenhaltervolumen in Luft (—)

Temperatur dargestellt. Eine Abschätzung der in ruhender Luft im Derivatographen auftretenden Beeinflussung durch die Verminderung der Auftriebskraft ergibt für ein Probenhaltevolumen von $2,5 \text{ cm}^3$ (2 Keramiktiegel mit je $0,6 \text{ g}$ Substanz ($\rho = 3,9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) + 1 cm^3 Gestänge) eine scheinbare Massezunahme beim Erhitzen auf 1000° von ca. $2,25 \text{ mg}$, wobei bemerkenswert ist, daß 50% dieser Beeinflussung bis 200° auftreten.

Zieht man in diese Betrachtung auch andere mögliche Spülgase ein, so ist der Einfluß gemäß ihres jeweiligen Dichtewertes unterschiedlich. In Tab. 1 sind für einige Gase die aus den Dichten errechneten Auftriebskräfte für 1 cm^3 Probenhaltevolumen dargestellt und aus Abb. 1 ist die geringe Temperaturabhängigkeit der Dichte von Wasserstoff im Vergleich zu der von Luft ersichtlich.

Table 1 Auftriebskräfte für 1 cm^3 Probenhaltevolumen in einigen Gasen bei 0°C

Gasart	Auftriebskraft in μN	
	abs.	rel.
Luft	12,928	1
N_2	12,505	0,97
H_2	0,899	0,07
He	1,785	0,14
Ar	17,839	1,38

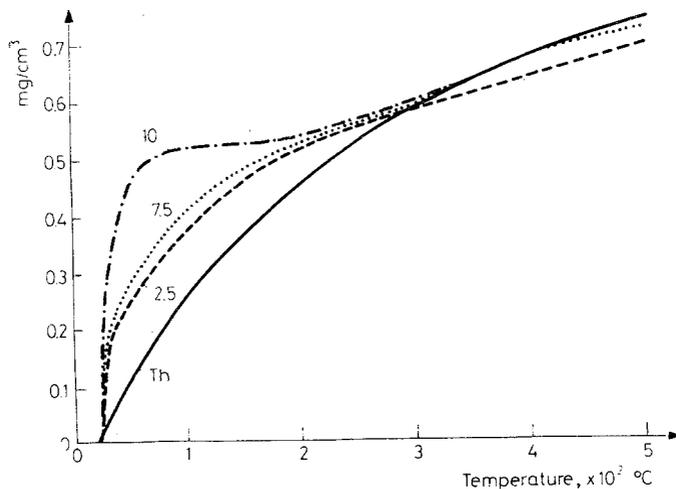


Abb. 3 Scheinbare Massezunahme für 1 cm^3 Probenhaltevolumen bei TG-Messungen im Derivatographen unter ruhender Luft. Scharparameter: Aufheizgeschwindigkeit. Th. = Aus der Dichteänderung von Luft berechnet

Es wurde nun überprüft, inwieweit die berechneten Werte mit den experimentell gefundenen Werten übereinstimmen. Abb. 3 zeigt, daß die experimentellen TG-Kurven insbesondere im Temperaturbereich von Zimmertemperatur bis 300° beträchtlich von der berechneten Kurve abweichen und sich erst oberhalb 300° angleichen.

Die Abweichungen werden umso geringer, je kleiner die gewählte Aufheizgeschwindigkeit ist. Es wird angenommen, daß diese Abweichungen von den Erwartungswerten durch unkontrollierte Konvektionsströme im Ofenraum bewirkt werden, die um so stärker werden, je schneller aufgeheizt wird.

Reibungskräfte

Vielfach wird die TG-Messung während des Durchströmens eines Spülgases durchgeführt. Nach Haglund und Luks [1] berechnet sich die dabei am Probenhalter auftretende Reibungskraft zu

$$F_f = (7,5 \cdot \pi \cdot v^{0,81} \cdot d^{1,19} \cdot v_\infty^{1,19} + 8 \cdot \pi \cdot v \cdot L \cdot v_c) \cdot \rho \quad (2)$$

v = Kinematische Viskosität ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} = \text{St}$)

d = Durchmesser des Körpers, an dem der Staudruck entsteht (cm)

v_∞ = Geschwindigkeit des Gasflusses in größerer Entfernung vom Tiegel ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)

v_c = Geschwindigkeit des Gasflusses im Tiegelbereich ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)

L = Tiegellänge (cm)

ρ = Dichte des Spülgases ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)

F_f = Reibungskraft (dyn)

In Abb. 4 sind die Abmessungen im Ofenraum des Derivatographen dargestellt, wie sie für die vorliegenden Messungen gelten. Da das in den Ofeninnenraum eingeleitete Gas seitlich der Bodenplatte unkontrolliert entweichen kann, werden die Strömungsverhältnisse für zwei Grenzfälle berechnet. Für den Ofeninnenraum (Grenzfall I) berechnet sich die am Probenhalter auftretende Reibungskraft für einen Luftstrom von 10 Norm-l/h zu

$$F_f(\text{I}) = (8,54 \cdot v^{0,81} + 6,64 \cdot v) \cdot \rho$$

Unter der Annahme, daß der gesamte Gasstrom durch die enge Durchführung in der Ofenmitte entweicht (Grenzfall II), berechnet sich die dort am Probenhaltergestänge auftretende Reibungskraft zu

$$F_f(\text{II}) = (0,78 \cdot v^{0,81} + 137 \cdot v) \cdot \rho$$

In Tab. 2 sind für drei Temperaturen die Bereiche der nach den beiden Grenzfällen berechneten Reibungskräfte den experimentell gefundenen Werten

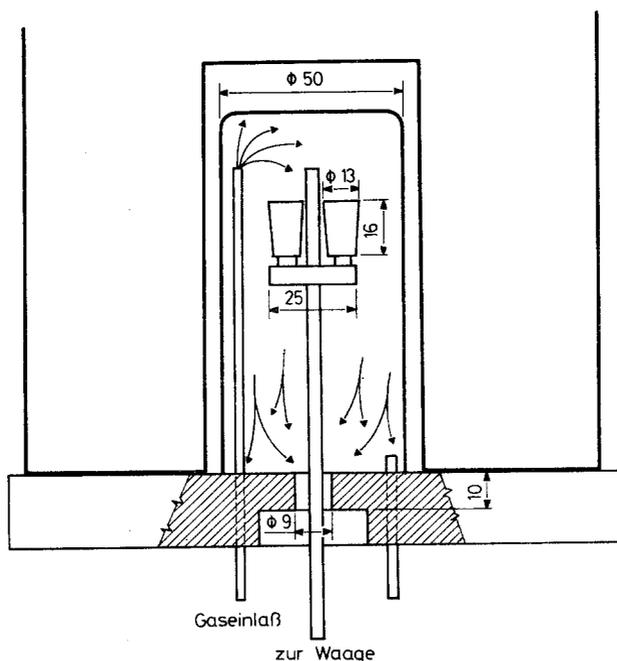


Abb. 4 Ofenraum des Derivatographen. Strömungsverhältnisse: Querschnitt Innenraum $19,63 \text{ cm}^2$; mittlerer Gasaustritt (9 mm) $0,636 \text{ cm}^2$. Bei 10 Norm-l/h Gasgeschwindigkeit $v_\infty = 0,142 \text{ cm/s}$ (Innenraum), $v_c = 0,165 \text{ cm/s}$ (Tiegelbereich), $v_c = 5,451 \text{ cm/s}$ (mittiger Austritt 9 mm)

Table 2 Reibungskräfte in μN bei einem Luftstrom von 10 Norm-l/h

$t, ^\circ\text{C}$	v, St	$\rho \cdot 10^3, \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$F_f \text{ (I)}$	$F_f \text{ (II)}$	$F_f \text{ (Exper.)}$
20	0,153	1,199	0,34	2,51	1,2
500	0,804	0,45	0,52	4,6	n. b.
1000	1,732	0,28	0,69	6,64	2,8

gegenübergestellt. Es ist ersichtlich, daß die experimentell gefundenen Werte jeweils zwischen den berechneten Grenzwerten liegen. Daraus kann u. a. geschlossen werden, daß ca. 35–40% des gesamten Luftstromes aus dem Ofenraum durch die enge mittlere Durchführung entweichen kam, der Rest aus seitlichen Öffnungen an der Bodenplatte. In Abb. 5. ist die experimentell gefundene zusätzliche Beeinflussung der Wägung dargestellt, die durch die Reibung beim Durchströmen von 10 Norm-l/h Luft bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 10 K/min verursacht wird. Sie ergibt sich aus der Differenz der scheinbaren Massezunahmen bei ruhender und bei strömender Atmosphäre. Wie aus der Darstellung zu entnehmen ist, stellt sich der

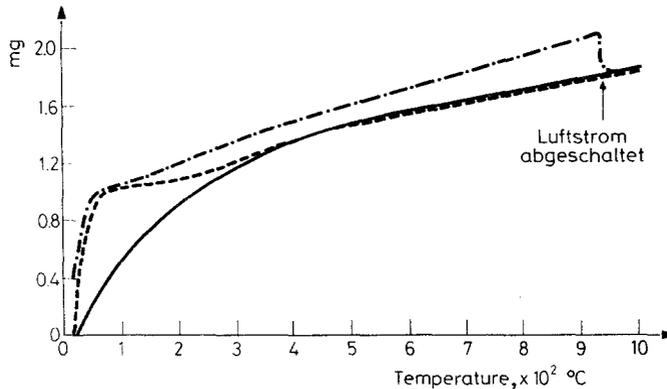


Abb. 5 Scheinbare Masseabweichungen bei TG-Messungen im Derivatographen in ruhender (---) und in strömender Luft (-.-.-) sowie errechnete Kurve in ruhender Luft (—). Aufheizgeschwindigkeit 10 K/min, Probenhaltevolumen 2 cm³, 10 Norm-l/h

Wert für ruhende Atmosphäre fast augenblicklich ein, wenn bei 950° der Luftstrom abgestellt wird.

Adsorbierte Wasserschichten

Bei simultanen TG–DTA-Messungen, wie sie mit dem Derivatographen meistens durchgeführt werden, wird vielfach α -Al₂O₃ als Inertsubstanz verwendet, da es die Forderung nach Phasenstabilität bis zum Schmelzpunkt erfüllt. Für empfindliche TG-Messungen muß von der Inertsubstanz auch die Massekonstanz über den gesamten Temperaturbereich gefordert werden. Um dies zu gewährleisten, sollte die Inertsubstanz nur vernachlässigbar geringe Gasmengen aus der Atmosphäre adsorbieren, die bei steigender Temperatur wieder desorbiert werden. Dies gilt insbesondere auch für Wasserdampf, da die adsorptiv gebundenen Wasserschichten beim Erhitzen abgegeben werden und einen Masseverlust der Substanz vortäuschen.

Bei sehr feinteiligen α -Al₂O₃-Pulvern stellt sich eine störende Adsorption selbst dann ein, wenn sie nur kurzzeitig der Luftfeuchte ausgesetzt werden. In Abb. 6 sind von zwei α -Al₂O₃-Sorten, bei denen die Adsorption vorwiegend durch die Größe der spezifischen Oberfläche bestimmt wird, die registrierten TG-, Korrektur- und korrigierten TG-Kurven abgebildet. Die Substanzen waren im Trockenschrank bei 110° getrocknet, im Exsikkator über Silikagel aufbewahrt und nur für die Zeit der Probenpräparation der Luftfeuchte im Labor ausgesetzt. Es ist aus den abgebildeten Kurven ersichtlich, daß sich beim ICTA-Al₂O₃, das durch einen kleinen Wert der spezifischen Oberfläche gekennzeichnet ist, registrierte TG-Kurve und Korrekturkurve decken, so daß die korrigierte TG-Kurve die Null-Linie ergibt.

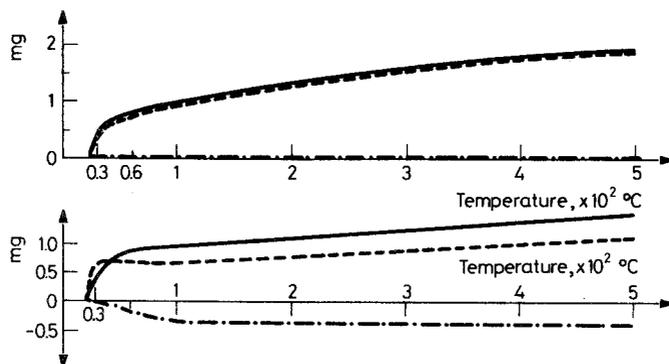


Abb. 6 TG-Aufnahmen verschiedener Al_2O_3 -Sorten: a) ICTA- Al_2O_3 , spez. Oberfläche $0,11 \text{ m}^2/\text{g}$, $2,5 \text{ K}/\text{min}$, $V = 2,74 \text{ cm}^3$; b) α - Al_2O_3 , spez. Oberfläche $0,91 \text{ m}^2/\text{g}$, $5 \text{ K}/\text{min}$, $V = 2,5 \text{ cm}^3$. (---) = registrierte TG-Kurve, (—) = Korrekturkurve (berücksichtigt Auftriebs- und Strömungskorrektur), (-.-.-) = korrigierte Tg-Kurve

Die korrigierte TG-Kurve der α - Al_2O_3 -Sorte mit der größeren spezifischen Oberfläche weist auf eine kontinuierliche Abgabe von insgesamt $0,02\%$ adsorptiv gebundenen Wassers im Bereich von Zimmertemperatur bis ca. 150° .

Zusammenfassung und Schlußfolgerungen

Die Untersuchungen haben ergeben, daß bei empfindlichen TG-Messungen mit dem Derivatographen Störeinflüsse in Betracht gezogen werden müssen. Sofern die Störungen nicht vermieden werden können, wie z. B. durch Verwendung von geeignetem Inertmaterial bei simultan durchgeführten DTA-Messungen, müssen die registrierten TG-Kurven korrigiert werden. Beim Aufheizen in ruhender Luftatmosphäre erwies sich als Haupteinflußgröße die durch die Verminderung der Auftriebskraft in Erscheinung tretende scheinbare Massezunahme. Eine gleichsinnige, jedoch wesentlich geringere Wirkung haben Reibungskräfte, die durch strömende Gase verursacht werden. Die Größe der Störeinflüsse kann in Abhängigkeit von der Temperatur unter Berücksichtigung der Volumenverhältnisse des Probenhalters und der Strömungsverhältnisse im Ofenraum berechnet werden. Die berechneten Werte stimmen oberhalb 300° gut mit den experimentell ermittelten Werten überein. Bis 300° treten in Abhängigkeit von der Aufheizgeschwindigkeit nicht näher erfaßbare Konvektionsströme als zusätzliche scheinbare Massezunahme in Erscheinung. Die Korrekturwerte wurden deshalb experimentell für verschiedene Aufheizgeschwindigkeiten und Gasströme ermittelt und das

aktuelle Probenhaltervolumen bei der Korrektur berücksichtigt. Mit diesen Korrekturwerten kann die vielfach übliche, aber zeitaufwendige Verfahrensweise, nach jeder TG-Aufnahme eine weitere Aufnahme unter gleichen Versuchsbedingungen, jedoch ohne neue Probensubstanz zu fahren (blank-Kurve), vermieden werden.

Literatur

- 1 B. O. Haglund und T. Luks, Thermal Analysis, ICTA 80, Birkhaeuser Verlag, pp. 207–212.

Zusammenfassung — Bei empfindlichen TG-Messungen mit dem Derivatographen Q 1500 D müssen einige Störungen berücksichtigt werden. Der Einfluß folgender Störgrößen auf die Meßergebnisse wird diskutiert: 1. Auftriebsänderungen, 2. Reibungskräfte, die am Probenhalter durch strömende Gase auftreten, 3. Abgabe von Adsorptionsschichten von der inerten Substanz bei simultanen TG-DTA-Messungen. Die Größe der genannten Störfaktoren wurde nach theoretischen Annahmen berechnet und mit experimentellen Werten verglichen. Während der Aufheizung erwies sich als Haupteinflußgröße eine durch Abnahme des Auftriebs auftretende scheinbare Massezunahme. Korrekturmöglichkeiten werden diskutiert. Abhängig von der Aufheizgeschwindigkeit werden im Temperaturbereich bis 300 °C durch Konvektionsströmungen verursachte, beträchtliche scheinbare Massezunahmen beobachtet, die nur mit Hilfe experimentell ermittelter Korrekturwerte kompensiert werden können.

Резюме — При использовании дериватографа Q 1500 Д для высокочувствительных термических измерений, следует учитывать возникающие при этом некоторые помехи. Обсуждено влияние некоторых процессов на оолучаемые результаты: а) изменение подъемной силы, б) силы трения на держатель образца, вызванные протекающим газом и в) потеря адсорбированных слоев из инертного вещества во время совмещенных ТГ и ДТА измерений. Влияние этих факторов было оценено посредством теоретических расчетов, результаты которых были сопоставлены с экспериментально полученными. Главной помехой во время нагрева является фактическое увеличение массы обусловленное падением подъемной силы. Обсуждены возможности коррекции этого явления. В зависимости от скорости нагрева при температурах ниже 300 °C наблюдалось заметное влияние конвекционных токов, вызывающих фактическое увеличение веса. Такое влияние может быть скорректировано путем сравнения с соответствующими экспериментальными значениями.