

*Dedicated to Professor Ferenc Paulik on the occasion of his 75th birthday*

## **WÄRMEKAPAZITÄTSMESSUNGEN NACH SCANNING-METHODEN BIS ZU HOHEN TEMPERATUREN**

*R. Naumann*

SETARAM-Applikationsbüro, D-09633 Halsbrücke/Freiberg, Deutschland

### **Abstract**

Scanning calorimetric methods permit determination of heat capacities at high temperatures up to 1600°C. For disk systems with power compensation application limits are in order of 700°C, and for cylindrical systems with electrical calibration up to 1000°C. For the high temperature range above 1000°C DSC plates and a cylindrical calorimetric systems based on the CALVET principle ('MULTI HTC') are known. For cylindrical calorimetric systems the precision of the  $C_p$  data is between 2 and 5% even at high temperatures without any requirements on the kind and shape of samples. These results are better than data provided by DSC plate systems.

**Keywords:** DSC, heat capacity, high temperature

### **Einführung**

Wärmekapazitätswerte stellen fundamentale Größen zur Bilanzierung thermochemischer Prozesse, zur Quantifizierung von Wärmeübergangsparametern und für die Berechnung des Energiespeicherverhaltens von Materialien dar.

Die Bestimmung der  $C_p$ -Werte bis zu hohen Temperaturen von über 1000°C wurde früher meist mit Hilfe der Drop-Technik vorgenommen, wobei die Probe von einem Ofen konstanter Temperatur in ein Kalorimeter bei Raumtemperatur durch Fall überführt wurde. Umgekehrt kann auch die Probe von Raumtemperatur auf Meßtemperatur gebracht werden. Bei dieser Technik können zusätzlich zur Wärmekapazitätsdifferenz Reaktions- oder Phasenumwandlungsvorgänge erfaßt werden [1].

Ergänzend zur Drop-Technik erfolgte die Bestimmung der Wärmekapazität bis zu hohen Temperaturen mit speziellen kalorimetrischen Techniken, z.B. von Takahashi *u. a.* [2] unter Verwendung einer adiabatischen Block-Schild-Steuerung.

Bedingt durch die Fortschritte der Differenz-Scanning-Kalorimetrie (DSC) wurde in den letzten Jahren diese Technik auch zur Bestimmung der Wärmekapazität bis zu Temperaturen über 1000°C eingesetzt. Diesbezüglich werden

gegenwärtig verschiedene kommerzielle Geräte angeboten, die bis  $1400^{\circ}\text{C}$  [3] oder  $1600^{\circ}\text{C}$  [4] für derartige Messungen vorgesehen sind. Gegenstand der vorliegenden Betrachtung ist es, den gegenwärtigen Stand der  $C_p$ -Messtechnik mit Scanningmethoden zu analysieren und deren Möglichkeiten und Grenzen aufzuzeigen.

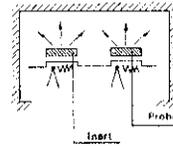
## Grundlagen

Die verschiedenen DSC-Techniken lassen sich nach ihrem Meßprinzip in Systeme mit Heizleistungskompensation und Wärmestromdetektion klassifizieren (Abb. 1). Scheibenmeßsysteme, die mit Heizleistungskompensation arbeiten, haben den Vorteil einer kleinen Eigenzeitkonstante und der näherungsweise Unabhängigkeit der Empfindlichkeit in Abhängigkeit von der Temperatur. Die obere Temperaturgrenze dieser DSC-Technik liegt bei etwa  $700^{\circ}\text{C}$ .

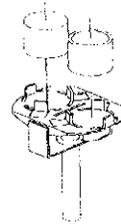
### \* Leistungskompensation

### \* Wärmestrom

- Scheibensysteme



Platten (Boersma-Typen)



Block



- Zylindersysteme

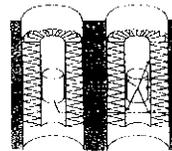


Abb. 1 Übersicht der DSC-Techniken

Wärmestrom-DSC lassen sich in Scheiben- und Zylindermeßsysteme unterteilen [5].

Im Fall der Scheibenmeßsysteme erfolgt die Wärmestromdetektion unter den möglichst scheibenförmigen Tiegeln (Pfännchen). Die Kalibration wird

ausschließlich mittels Kalibriermaterialien vorgenommen. Die Kalibrierkurve ist von den Meßbedingungen, wie Tiegel und Gasatmosphäre abhängig.

Nach dem konstruktiven Aufbau unterscheidet man die Wärmestrom-Scheibengeräte in Plattenmeßsysteme, dadurch charakterisiert, daß sich bewegliche Tiegelträger mit Wärmeleitungsplatten mit Plätzen für Probe und Inertmaterial in einem Ofen befinden, im Gegensatz zu den Blockmeßsystemen, bei denen die Meßplätze in einem metallischen Block, meist Silber, fest installiert sind.

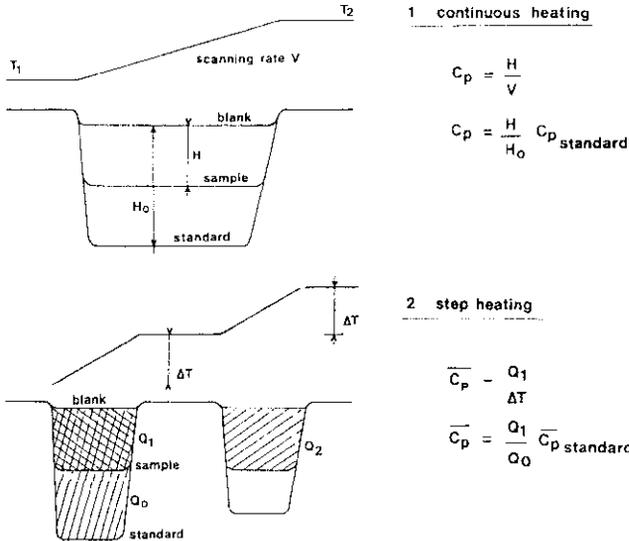


Abb. 2 Prinzip der  $C_p$ -Messungen in kontinuierlicher Heizung und Stufenheizung

Bei Zylindermeßsystemen nach dem Meßprinzip von Tian-Calvet [6] ist der zylinderförmige Tiegel von einem Feld von Thermoelementen umgeben. Die aus der Wärmestromdifferenz sich ergebende Signaldifferenz Probe-Inert bezieht sich integrativ auf die Gesamtprobe. Geräte dieser Art sind derzeit bis zu einer Höchsttemperaturgrenze von 1000°C elektrisch kalibrierbar. Die Ergebnisse sind im Kalibrierbereich von 1% unabhängig von den im Experiment gewählten Bedingungen, wie Gasatmosphäre usw. Bedingt durch den konstruktiven Aufbau ist die Zeitkonstante im Vergleich zu den Scheibensystemen vergrößert.

Die Wärmekapazität einer Probe ist der im Kalorimeter umgesetzten Wärmeleistung  $Q'$  direkt proportional. Bezogen auf die Masseneinheit als spezifische Größe  $C_p$ :

$$C_p = \frac{dQ}{dT} \quad (p = \text{konst}) \tag{1}$$

ergibt sich mit Einführung der Versuchszeit  $t$

$$C_p = Q' \frac{dt}{dT} \quad (2)$$

Hiermit folgt die Heizgeschwindigkeit (Scanrate)  $v$  und es ergibt sich:

$$C_p = \frac{Q'}{v} \quad (3)$$

bezogen auf ein verwendetes Standardmaterial  $s$  folgt für  $v=\text{konst.}$ , d.h. bei Verwendung identischer experimenteller Bedingungen eines Versuches mit Standardmaterial und Probmateriale:

$$\frac{C_p}{C_{p,s}} = \frac{Q'}{Q'_s} \quad (4)$$

Praktisch wird nicht die absolute Wärmeleistung  $Q'$  gemessen, sondern man bezieht auf die Signalkurve mit leeren Tiegeln, in Abb. 2 als 'blank' bezeichnet, und ermittelt die Leistungsdifferenzen  $H$  in Abhängigkeit der Temperatur.

Ergänzend zu dem gebräuchlichen Verfahren bei kontinuierlicher Heizung bietet häufig ein Stufenheizprogramm mit integrativer Auswertung Vorteile durch eine fortwährend intermediäre Gleichgewichtseinstellung der Proben.

## Experimentelles

Die Wärmekapazitätsmessungen bis zu hohen Temperaturen von etwa 1600°C wurden mit kommerziellen Geräten der Fa. SETARAM vergleichsweise an dem DSC-Plattenmeßsystem 'LINIE 92-DSC' und dem Hochtemperaturkalorimeter 'MULTI HTC' durchgeführt. Kernstück der DSC nach dem Plattenprinzip, sind DSC-Meßköpfe, als Wärmeleitungsplatten ausgeführt (Abb. 3), die

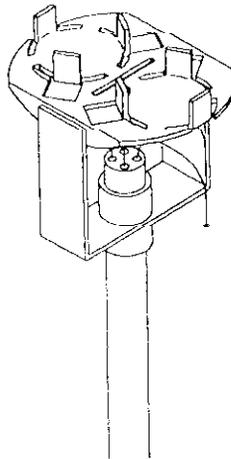


Abb. 3 DSC-Plattenmeßkopf

abhängig von den Thermosensoren, für verschiedene Höchsttemperaturen bis 800, 1200, 1500 und 1600°C verwendet können.

Die Nachweis-Empfindlichkeit eines thermischen Ereignisses von bis zu 10  $\mu\text{W}$  kommt denen der Blockmeßsysteme nahe.

Diese Meßköpfe werden mittels einer motorisch betriebenen Hubtechnik in Öfen hoher thermischer Homogenität positioniert, sodaß die Reproduzierbarkeit der Meßanordnung als eine Grundvoraussetzung gegeben ist.

Unter Verwendung des Hochtemperaturkalorimeter 'MULTI HTC' wurden Messungen an zylinderförmigen Proben mit im Vergleich zu der Platten DSC wesentlich vergrößertem Probevolumen durchgeführt. Prinzipiell ist das Kalorimeter für DSC- und Dropmessungen geeignet [7].

Die im Rahmen dieser Arbeit beschriebenen Scanningmessungen im MULTI-HTC erfolgten mit den in Abb. 4 dargestellten DSC-Meßköpfen. Die den Probe- und Inerttiegel umgebenden Thermosäulen bestehen aus Pt-PtRh6/Pt-PtRh30 Thermoelementen.

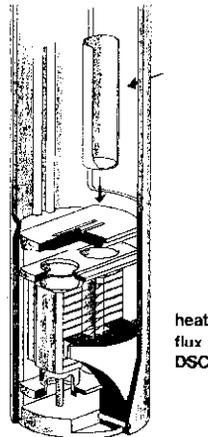


Abb. 4 DSC-Meßkopf des Hochtemperaturkalorimeters

In die zylinderförmigen Pt-Tiegel werden bei Messungen metallischer Proben dünnwandige Innentiegel aus Aluminiumoxid eingesetzt. Das Probenvolumen beträgt maximal 450  $\mu\text{l}$ . Die exakte Positionierung der Meßanordnung im Ofen wird über einen automatischen Hub/Senkmechanismus gewährleistet.

Die Steuerung des Ofens erfolgt mittels einer Thermosäule, die dicht am unteren Ende des Meßkopfes positioniert ist. Diese Anordnung ermöglicht für das im Vergleich zu DSC-Plattensystemen große Meßsystem lineare Heizraten bis zu 20  $\text{K min}^{-1}$  für den Temperaturbereich von 20 bis 1600°C.

Die Kenndaten des HT-Kalorimeters sind in Abb. 5 zusammengestellt. Für die durchgeführten  $C_p$ -Messungen wurde Saphir als Standardmaterial verwendet, dessen  $C_p$ - $T$  Funktion bis 2250 K gut bekannt ist [8].

Charakteristika	Scanning	Drop
Meßprinzip	'Quasi'-Calvet	'Quasi'-Calvet
Probengröße	beliebig bis 450 $\mu\text{l}$	$D_{\text{max}}=5$ mm; 23 Proben-Vorrat
Temperaturbereiche/ $^{\circ}\text{C}$	20–1400	20–1300
	450–1600	450–1500
	20–2000 (DTA)	
Heizgeschwindigkeit/ $\text{K min}^{-1}$	0.01–20	0.01–5
Meßschwelle/mW	0.5	2
Empfindlichkeit/ $\mu\text{W}/\mu\text{l}$	1	0.4
Zeitkonstante/s	40	120
Kalibration	Metalle/Saphir	Metalle/Saphir
	In, Sn, Pb, Zn, Al,	In, Sn, Pb, Zn, Al,
	Ag, Au, Ni, Pd	Ag, Au, Ni, Pd
Tiegel	Pt/Rh; $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;	Pt/Rh, $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,
	0.45 $\text{cm}^3$	5.3 $\text{cm}^3$
Atmosphären	inert; reaktiv; nicht	inert; reaktiv; nicht
	korrosiv; Vakuum	korrosiv; Vakuum
Steuerung/Auswertung	PC Software unter	PC Software unter
	MS Windows	MS Windows

**Abb. 5** Technische Daten des Hochtemperaturkalorimeters 'MULTI HTC' (SETARAM-Frankreich)

## Ergebnisse und Diskussion

In den Abb. 6 und 7 sind die Signalkurven und die daraus erhaltenen  $C_p(T)$ -Kurven von  $\text{ZrO}_2$  und  $(\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3)$  bis zu  $1500^{\circ}\text{C}$  dargestellt, gemessen mit dem DSC-Plattenmeßsystem. Zum Vergleich hierzu sind die  $C_p$ -Literaturwerte [9] der Verbindungen eingezeichnet (+).

Die Ergebnisse zeigen prinzipiell den Funktionsverlauf der Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität der Proben. Im Gebiet der Gitterumwandlung des  $\text{ZrO}_2$  gehen die  $C_p$ -Werte erwartungsgemäß gegen unendlich.

Das Rauschen der Signalkurven führt jedoch durch die notwendige Signal-Differenzbildung zu einer relativ großen Unsicherheit der  $C_p$ -Werte von etwa 10%. Systematische Fehler, wie im Fall der  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  Mischung sind nicht auszuschließen.

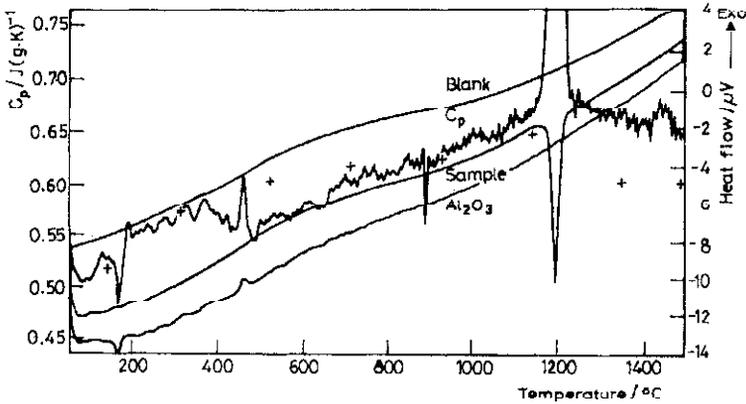


Abb. 6 Signalkurven und  $C_p$ -Ergebnisse von  $ZrO_2$ , gemessen mit DSC-Plattenmeßsystem

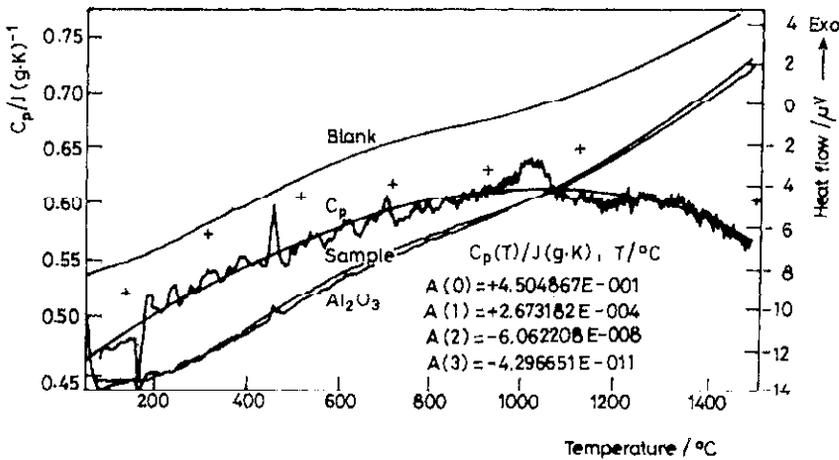


Abb. 7 Signalkurven und  $C_p$ -Ergebnisse von  $ZrO_2-8\%Y_2O_3$ , gemessen mit DSC-Plattenmeßsystem

Mit Plattensystemen schwerer zugänglich sind Wärmekapazitätsdaten metallischer Systeme bis zu hohen Temperaturen, da Platintiegel unabdingbar und Reaktionen mit den Tiegelmaterialien schwer beherrschbar sind.

Mit dem verwendeten Hochtemperaturkalorimeter im DSC-Mode sind, bedingt durch die größeren Probenräume und der verwendbaren Keramik-Innentiegel, die Meßmöglichkeiten stark verbessert.

In den Abb. 8 bis 11 sind die Signalkurven und die daraus berechneten  $C_p-T$  Verläufe von Titan und Nickel dargestellt.

Die Signalkurve des Nickels zeigt den Anstieg der Wärmekapazität bis zum Curiepunkt bei  $357°C$  und den Übergang in die Schmelze. Charakteristisch sind glatte Signalverläufe auch bis über den Schmelzpunkt  $F_p(Ni)=1455°C$  hinaus.

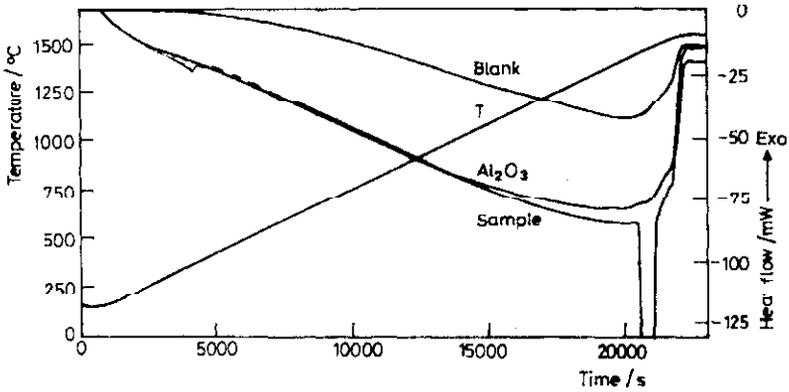


Abb. 8 Signalkurven von Nickel gemessen mit Hochtemperaturkalorimeter

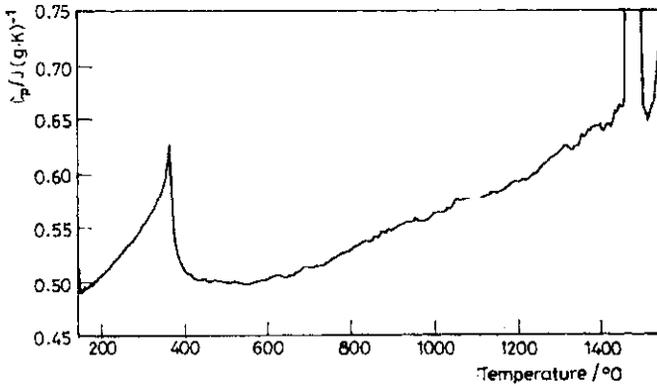
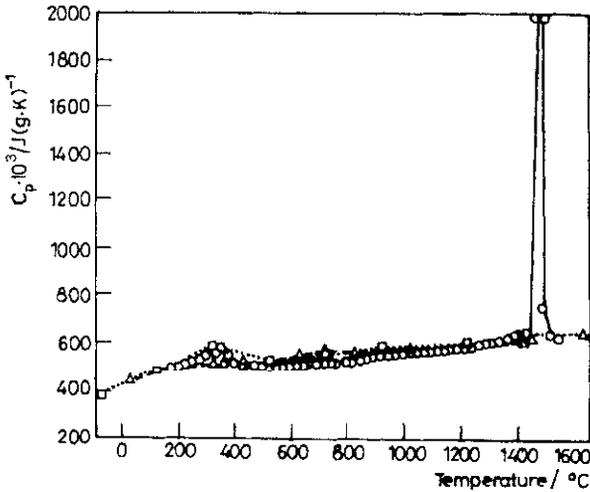


Abb. 9 Spezifische Wärmekapazität von Nickel, erhalten aus Signalkurven in Abb. 8

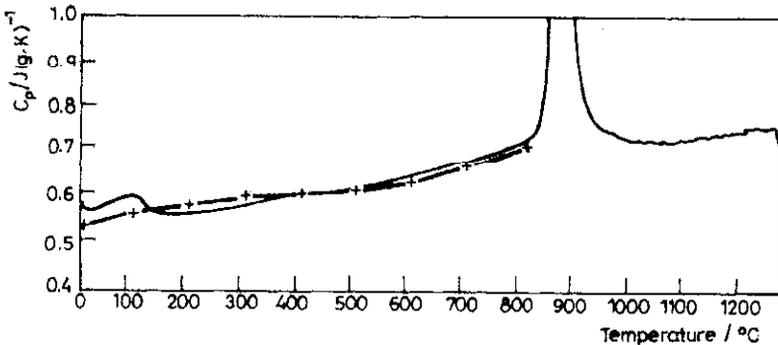
Die Streuung der erhaltenen  $C_p$ -Werte liegt bei 1–2% (Abb. 9). Die Abweichung von bekannten Literaturdaten liegt bei max 5%. Analoge Aussagen können für das verwendete Titan gemacht werden (Abb. 11), dessen Daten, siehe die eingezeichneten Kreuze, in [9] nur bis zum Schmelzpunkt tabelliert sind. Wesentlich einfacher gestalten sich die Messungen an nichtmetallischen Materialien, wie Keramiken, Gläsern etc. Abb. 12 zeigt die  $C_p$  Kurve von 100 bis 1400°C mit dem Glasübergang und der Rekristallisation eines Glases.

## Schlußfolgerungen

Bei dem heutigen Stand der Differenz-Scanningkalorimetrie sind Wärmekapazitätswerte auch bis in das Gebiet hoher Temperaturen von etwa 1600°C zugänglich. Die Messungen sind im Routinebetrieb möglich.



**Abb. 10** Vergleich der erhaltenen  $C_p$ -Werte von Nickel mit Literaturdaten  
 $\circ$  – gemessen s. Abb. 8;  $\Delta$  – J. Barin, O. Knacke, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, Springer-Verlag, Heidelberg und Verlag Stahleisen m.b.H., Düsseldorf 1973;  $\square$  – B. Gebhardt, *Heat Conduction and Mass Diffusion*, McGraw-Hill Inc., 1993



**Abb. 11**  $C_p$ - $T$ -Abhängigkeit von Titan im Vergleich zu bekannten Daten [9]

Messungen bis etwa  $700^{\circ}\text{C}$  sind unter Verwendung leistungskompensierter Geräte oder Wärmeleitungs-DSC weitestgehend problemlos. Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse ist meist besser 5%. Allerdings liefern für nicht scheibenförmigen Proben, wie Pulver oder Probestücke, Zylindermeßsysteme unter Anwendung eines Stufenheizprogramms die besten Ergebnisse.

Bedingt durch den dominanten Anteil der Strahlungsübertragung und durch wachsende Material- und Kompatibilitätsprobleme sind im Hochtemperaturbereich nur die aus der DTA entwickelten DSC-Plattenmeßsysteme und ein aus

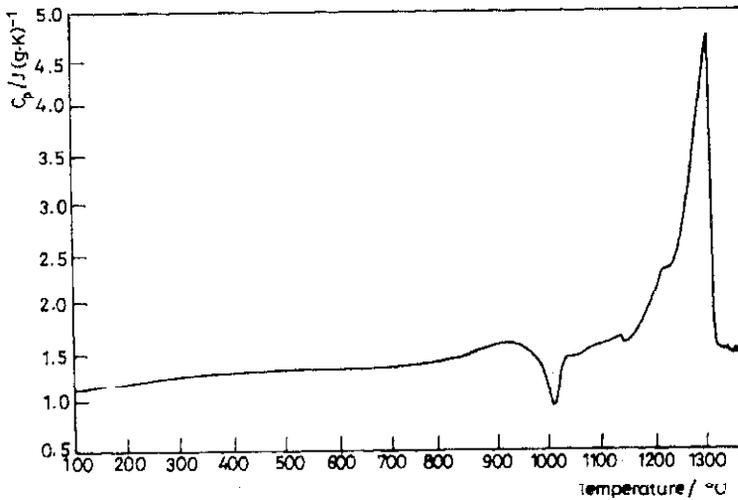


Abb. 12  $C_p$ - $T$ -Abhängigkeit eines Glases

der Calvet-Kalorimetrie abgeleitetes Zylindermeßsystem zur Messung von Wärmekapazitäten als kommerziell hergestellte Geräte bekannt.

Der Vergleich der  $C_p$ -Ergebnisse zeigt, daß das kalorimetrische Zylindermeßsystem dem DSC-Plattenmeßsystem überlegen ist.

Die Aussagen zur Meßunsicherheit an den metallischen Proben, erhalten mit dem MULTI-HTC, wurden durch umfangreiche Hochtemperatur-Messungen an Pulverproben bestätigt. Für verschiedenste experimentell komplizierte Bedingungen wurden Meßfehler von kleiner 2–5% gefunden [10].

In einer neueren Arbeit unter Anwendung einer Platten-DSC wurde ausschließlich an Saphirscheiben von weniger als 1 mm durch spezielle Basislinienkorrektur unter Einbeziehung von Heiz- und Kühl-Scans die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse verbessert [11].

Die genaueren kalorimetrischen Ergebnisse bei ebenso einfacher Bedienbarkeit der Apparatur resultieren insbesondere aus der Möglichkeit der Verwendung größerer Proben, der Signalerfassung über das gesamte Volumen der Probe und der größeren Adaptierbarkeit der Art der Probe auf die erforderlichen experimentellen Bedingungen.

Erfahrungen bei modulierter Betriebsweise, die zu einem Erkenntnisfortschritt hinsichtlich der  $C_p$ -Anteile beitragen könnten, liegen uns derzeit bis zu hohen Temperaturen nicht vor.

## Literatur

- 1 R. Naumann und D. Petzold, *J. Thermal Anal.*, 20 (1981) 319.
- 2 Y. Takahashi, K. Yamada, T. Fukunaga und T. Mukaibo, *Denki Kagaku*, 41 (1973) 287.

- 3 Netzsch-Gerätebau GmbH, D-8672 Selb/Bayern.
- 4 SETARAM SA, F-63900 Caluire/Frankreich.
- 5 W. F. Hemminger und H. K. Cammenga, *Methoden der Thermischen Analyse*, Springer Verlag 1988.
- 6 E. Calvet und H. Prat, *Recent Progress in Microcalorimetry*, Pergamon Press, Oxford 1993.
- 7 P. Le Parlouer, *Rev. Int. Hautes Temper. Refract.*, Fr. 28 (1992) 101.
- 8 D. A. Ditmars, S. Ishihara, S. S. Chang, G. Bernstein und E. D. West, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 87 (1982) 639.
- 9 *Janaf Thermochemical Tables 3. ed.*, Amer. Chem. Soc. and Amer. Inst. of Physics for the NBS, *J. of Phys. Ref. Datas*, 14 (1985) Suppl. Nr. 1.
- 10 U. Kolitsch, *Hochtemperaturkalorimetrie und Phasenanalytik in  $\text{Se}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ -Systemen*, MPI Stuttgart, Dissertation, Universität Stuttgart 1995.
- 11 T. L. Shaw und J. C. Carrol, *Thirteenth Symposium on Thermophysical properties*, June 22-27, Boulder, Colorado, USA 1997.