



ELSEVIER

Thermochimica Acta 271 (1996) 115–125

thermochimica  
acta

# Mischstromverfahren zur Wärmekapazitätsbestimmung an elektrischen Leitern in einem Pulskalorimeter<sup>1</sup>

E. Hanitzsch

*Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Bundesallee 100, 38116 Braunschweig, Germany*

Eingegangen am 24 Mai 1995; angenommen 21 Juni 1995

---

## Zusammenfassung

Mit dem Pulskalorimeter [1,2] werden üblicherweise instationäre Wärmekapazitätsmessungen an elektrischen Leitern im Temperaturbereich zwischen 70°C und 1200°C mit einer relativen Meßunsicherheit von etwa 2% ausgeführt. Untersucht werden sollte, unter welchen Bedingungen es mit dem Pulskalorimeter möglich ist, für dieselbe Probe quasistationäre Wärmekapazitätswerte zu erhalten. Mit dem Mischstromverfahren (Aufheizen der Probe mit einem Gleichstrom, dem ein kleiner Wechselstrom überlagert ist) sind Messungen an Platin ausgeführt worden. Die Ergebnisse zeigen, daß die Modulationsfrequenz eine von der Temperatur abhängige Grenzfrequenz nicht übersteigen darf und daß die gemessenen Wärmekapazitätswerte umso besser mit den nach der Pulsmethode bestimmten übereinstimmen, je geringer die Abweichung vom stationären Zustand ist.

## Heat capacity determination by the pulsating current method

### Abstract

The pulse calorimeter is normally used to measure unsteady heat capacities on electric conductors in the temperature range between 70°C and 1200°C, with a relative uncertainty of measurement of approx. 2%. The aim was to investigate under which conditions the pulse calorimeter will allow quasi-stationary heat capacity values to be obtained for the same sample. Measurements were

---

<sup>1</sup> Presented at the 11th Ulm Conference, Freiberg, 29–31 March, 1995.

carried out on platinum using the pulsating direct current method (heating of the sample by means of direct current superimposed with a low alternating current). The results show that the modulation frequency must not exceed a limiting frequency which depends on the temperature, and that agreement between the heat capacity values measured and the values determined by the pulse method is better the smaller the deviation from the stationary state.

*Keywords:* Heat capacity; Pulse calorimeter; Modulated direct current

---

## 1. Einleitung

Nach der früher beschriebenen Pulsmethode [1,2] können die Wärmekapazität, der hemisphärische Gesamtemissionsgrad und der spezifische elektrische Widerstand von Metallen zwischen 70°C und 1200°C mit einer relativen Meßunsicherheit von etwa 2% bestimmt werden.

Eine modifizierte Betriebsart der vorhandenen Apparatur erlaubt es, mit dem Mischstromverfahren quasistationäre Messungen an Metallen (hier Platin) auszuführen und festzustellen, unter welchen Bedingungen die Wärmekapazitätswerte mit den nach der Pulsmethode bestimmten übereinstimmen oder systematisch abweichen. Damit wird es z. B. möglich, an geeigneten Proben die Wärmekapazität bei schrittweiser Temperaturerhöhung zunächst unterhalb und anschließend oberhalb von Umwandlungspunkten zu messen.

## 2. Meßverfahren

### 2.1. Pulskalorimeter

Abb. 1 zeigt schematisch den Aufbau des Pulskalorimeters. Die Probe, ein etwa 500 mm langer Metallstab mit ca. 3 mm Durchmesser oder ein Metallrohr mit ähnlichem Querschnitt, befindet sich in einer wassergekühlten Vakuumanlage und wird durch direkten Stromdurchgang geheizt.

Das Transistornetzgerät, das den Strom zum Aufheizen der Probe liefert, hat die Betriebsarten "intern" und "extern". In der Betriebsart "intern" wird ein wählbarer, konstanter Gleichstrom von maximal 220 A erzeugt. In der zweiten Betriebsart "extern" kann der Strom durch Vorgabe einer Spannung von 0 bis 10 V zwischen 0 und 220 A geändert werden.

Zur Messung von Thermospannung und Potentialdifferenz in der Probenmitte sind mehrere Thermoelemente in bekannten Abständen angeschweißt. Gemessen werden soll die Oberflächentemperatur. Deshalb sind die Thermoelementschenkel getrennt angeschweißt. Zwischen dem Pt- und dem PtRh-Schenkel des Thermoelements ist daher ein kurzes Probenstück (<0.1 mm). Die am Thermoelement gemessene Spannung setzt sich zusammen aus der Thermospannung und dem Spannungsabfall an diesem Probenstück. Nach Umkehr der Stromrichtung wird die Differenz von Thermospannung und Span-

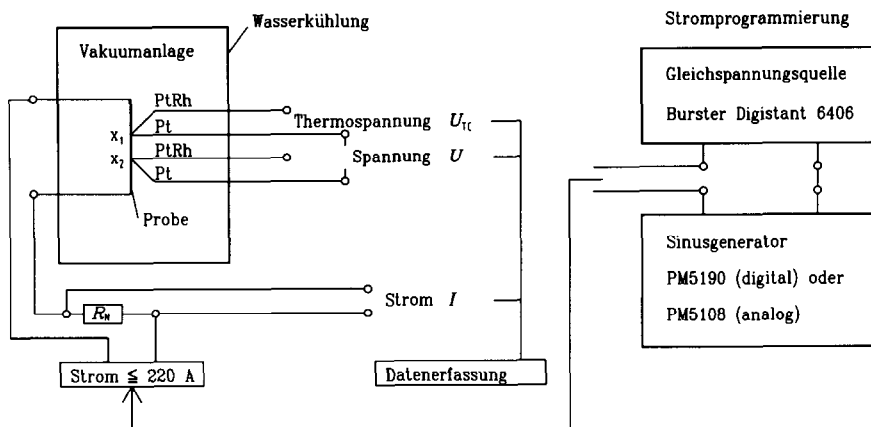


Abb. 1. Meßanordnung, Erläuterung siehe Text.

nungsabfall an dem Probenstück gemessen. Die Thermospannung ist daher der Mittelwert aus den beiden gemessenen Spannungen.

Zur instationären Messung wird die Probe durch einen konstanten Gleichstrom von maximal 220 A 10 bis 60 s lang aufgeheizt, bevor der Strom wieder abgeschaltet wird.

Meßgrößen zur Bestimmung der Wärmekapazität sind während der Aufheizphase Stromstärke  $i$ , Potentialdifferenz  $u$ , Thermospannung  $u_{TC}$  und Zeit  $t$  und während der Abkühlphase (zur Bestimmung der Strahlungsverluste) Thermospannung und Zeit.  $m$  ist die Probenmasse zwischen den Potentialdrähten, an denen die Potentialdifferenz  $u$  gemessen wird.

Für die spezifische Wärmekapazität bei der Temperatur  $T$  gilt [1]:

$$c_p(T) = \frac{i \cdot u}{m \left[ \left( \frac{\Delta T}{\Delta t} \right)_I - \left( \frac{\Delta T}{\Delta t} \right)_{I=0} \right]} \quad (1)$$

In Abb. 2 sind die Ergebnisse von Wärmekapazitätsmessungen an einem Platinstab und einem Platinrohr zusammen mit den Ergebnissen einer Messung mit einem Perkin-Elmer DSC 2 und Literaturwerten mit 2% - Grenzen wiedergegeben.

Die Unsicherheit der Literaturwerte beträgt 2 bis 3%. Die  $c_p$ -Werte für das Platinrohr sind größer als die für den Platinstab. Diese Abweichung ist auf die Unsicherheit der Probenmassebestimmung zurückzuführen. Alle Kurven liegen aber innerhalb der angegebenen Unsicherheitsgrenzen.

## 2.2. Mischstromverfahren

Das Transistornetzgerät wird auf die oben beschriebene Betriebsart "extern" umgeschaltet und eine konstante Spannung mit überlagelter Wechselfspannung an den

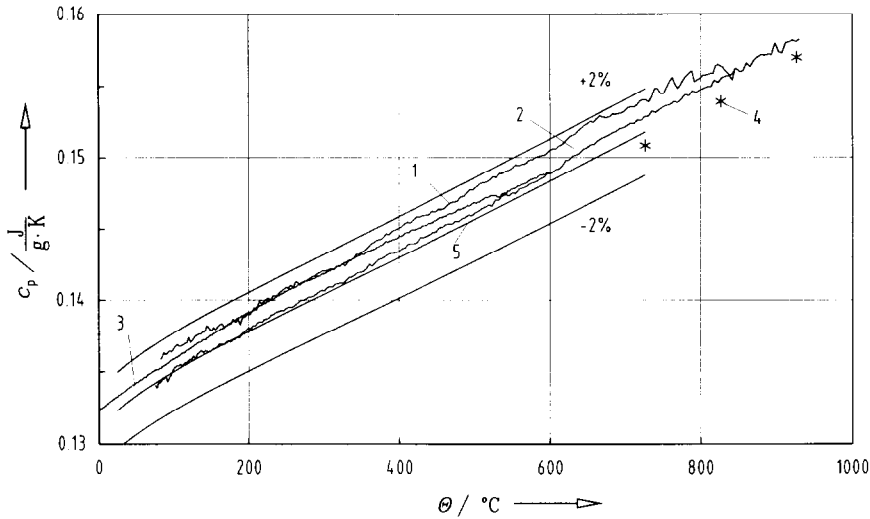


Abb. 2. Spezifische Wärmekapazität von Platin, nach der Pulsmethode gemessen an einem Platinstab (Kurve 1) und einem Platinrohr (Kurve 2), verglichen mit Ergebnissen einer Messung am Perkin-Elmer DSC2 (Kurve 3) und Literaturwerten nach [3] (Punkte 4) und nach [4] (Kurve 5).

Stromprogrammierung eingeleitet. Die Probe wird von einem konstanten Gleichstrom  $I_0$ , dem ein kleiner Wechselstrom  $\hat{i}$  mit der Modulationsfrequenz  $\omega$  überlagert ist, aufgeheizt. Die Messung beginnt, sobald sich ein quasistationärer Zustand eingestellt hat.

Die Differentialgleichung für einen eindimensionalen stromdurchflossenen elektrischen Leiter vereinfacht sich für ein kurzes Probenstück in der Probenmitte, wie in einer früheren Arbeit [1] gezeigt wurde:

$$m \cdot c_p \cdot \frac{dT}{dt} = iu - S(T, T_u) \quad (2)$$

( $m$  = Probenmasse zwischen zwei Potentialdrähten in der Probenmitte,  $S(T, T_u)$  = Strahlungsverluste für Proben temperatur  $T$  und konstante Umgebungstemperatur  $T_u$ ).

Stromstärke:

$$i(t) = I_0 + \hat{i} \sin \omega t \quad (3)$$

Potentialdifferenz:

$$u(t) = U_0 + \hat{u} \sin \omega t \quad (4)$$

Probentemperatur:

$$T(t) = T_0 + T_1 \sin(\omega t - \varphi) \quad (5)$$

( $\varphi$  = Phasenverschiebung der Temperatur gegenüber dem Strom).

Für die spezifische Wärmekapazität folgt aus Gl. (2) bis (5):

$$c_p(T) = \frac{(U_0 \cdot \hat{i} + I_0 \cdot \hat{u}) \sin \omega t + \hat{i} \cdot \hat{u} \sin^2 \omega t + I_0 \cdot U_0 - S(T, T_w)}{m \cdot \omega \cdot T_1 \cos(\omega t - \varphi)} \quad (6)$$

Speziell für  $T = T_0$  gilt:  $\sin(\omega t - \varphi) = 0$ ;  $\cos(\omega t - \varphi) = 1$ ;  $\omega t - \varphi = 2\pi$  und  $S(T_0, T_w) = I_0 \cdot U_0$  (Strahlungsverluste bei der Temperatur  $T_0$ ).

Damit ergibt sich für die spezifische Wärmekapazität bei der Temperatur  $T_0$ :

$$c_p(T_0) = \frac{(U_0 \cdot \hat{i} + I_0 \cdot \hat{u}) \sin \varphi + \hat{i} \cdot \hat{u} \sin^2 \varphi}{m \cdot \omega \cdot T_1} \quad (7)$$

Aus Strom, Spannung, Modulationsfrequenz, Temperaturamplitude, Phasenverschiebung zwischen Temperatur und Strom und der Probenmasse wird die spezifische Wärmekapazität berechnet.

### 2.3. Beispiel einer Messung nach dem Mischstromverfahren

Die Probe, ein 500 mm langes Platinrohr, hat einen Durchmesser von 5 mm (außen) und 4 mm (innen). Der Abstand der Potentialdrähte (Pt-Schenkel zweier benachbarter Thermo-elemente) beträgt 18,8 mm und die Probenmasse zwischen diesen Potentialdrähten  $m = 2,780$  g.

Die Meßfrequenz wird so gewählt, daß für jede Meßgröße 2000 bis 4000 Meßwerte pro Modulationsperiode vorhanden sind. Die Daten von etwa 20 Modulationsperioden werden gespeichert. Nach Umkehr der Stromrichtung wird mindestens eine weitere Modulationsperiode aufgenommen, um aus der am Thermoelement gemessenen Spannung und der Potentialdifferenz die Thermospannung berechnen zu können.

Ermittlung der Thermospannung: An den Potentialdrähten wird die Spannung  $u(t) = i(t) \cdot R(t)$  gemessen und am Thermoelement die Spannung

$$u_1(t) = u_{TC} + i(t) \cdot R_1(t) = u_{TC} + u(t) \cdot R_1(T) / R(T)$$

( $u_{TC}$  = Thermospannung,  $R(T)$  = elektrischer Widerstand der Probe zwischen den Potentialdrähten,  $R_1(T)$  = elektrischer Widerstand der Probe zwischen den Thermoelementschenkeln).

Ist das Widerstandsverhältnis  $R_1(T)/R(T)$  bekannt, dann ergibt sich für die Thermospannung

$$u_{TC} = u_1(t) - u(t) \cdot R_1(T) / R(T)$$

Dieses Widerstandsverhältnis wird aus den Daten je einer vollständigen Schwingung vor und nach Umkehr der Stromrichtung bestimmt.

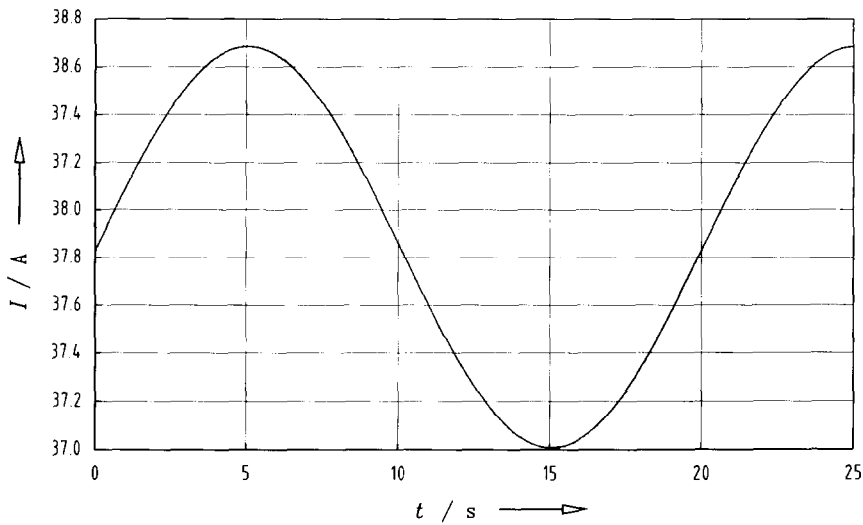


Abb. 3. Stromstärke in Abhängigkeit von der Zeit (Meßwerte und Werte nach Gl. (3)).

In Abb. 3 ist die gemessene Stromstärke als Funktion der Zeit für 1 1/4 Modulationsperioden einer Messung zusammen mit den nach Gl. (3) berechneten Werten dargestellt. Die Übereinstimmung ist so gut, daß keine Abweichungen zu erkennen sind. Das gilt auch für die Potentialdifferenz.

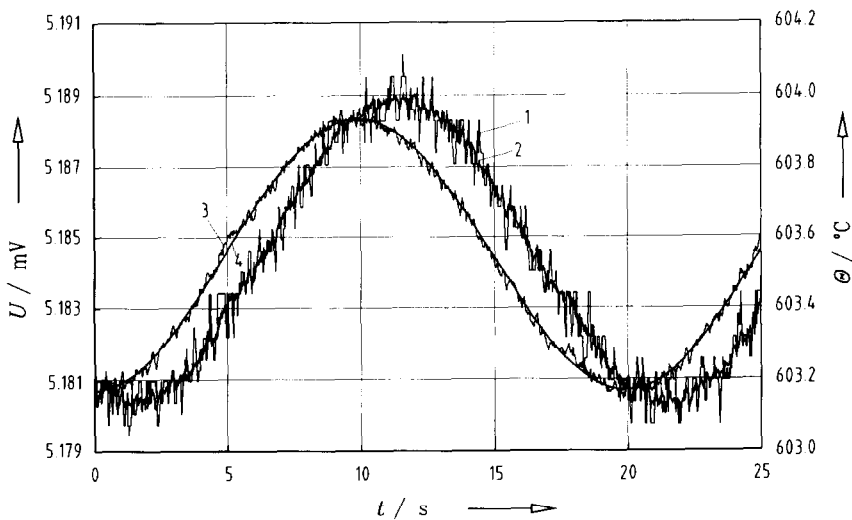


Abb. 4. In Abhängigkeit von der Zeit sind dargestellt: die am Thermoelement gemessene Spannung (Kurve 1), die Überlagerung von 20 Schwingungen (Kurve 2), die aus Kurve 2 berechnete Temperatur (Kurve 3) und die Werte nach Gl. (5) (Kurve 4).

Abb. 4 zeigt vier Kurven. Die am Thermoelement gemessene Spannung (Kurve 1) ist verrauscht. Durch Überlagerung von 20 Schwingungen (Kurve 2) wird das Rauschen deutlich reduziert. Ein Fehler bei der Frequenzbestimmung würde zu einer sichtbaren Phasenverschiebung zwischen beiden Kurven führen. Die Temperatur (Kurve 3) wurde aus Kurve 2 berechnet. Kurve 4 zeigt die Sinus-Anpassung (Gl. (5)) der Temperatur.

Die Phasenverschiebung zwischen Temperatur und am Thermoelement gemessener Spannung erklärt sich daraus, daß die am Thermoelement gemessene Spannung gleich der Summe von Thermospannung und dem Spannungsabfall in der Probe zwischen den beiden Thermoelementschenkeln ist.

Die Phasenverschiebung zwischen Temperatur und Strom beträgt etwa  $\pi/2$ , wie man durch Vergleich der Abbn. 3 und 4 sieht. Da  $\sin(\pi/2) = 1$  gilt, beeinflussen kleine Fehler bei der Bestimmung dieser Phasenverschiebung das Ergebnis (Gl. (7)) nur unwesentlich.

Stromparameter (Gl. (3)), Spannungsparameter (Gl. (4)) und Modulationsfrequenz sind sehr genau bestimmbar. Die Unsicherheit bei der Berechnung der Wärmekapazität wird in erster Linie durch die Unsicherheit der Temperaturamplitude  $T_1$  bestimmt, denn Temperaturamplituden, die kleiner 1 K sind, lassen sich nicht auf 1% genau oder besser bestimmen, weil das Signal-Rausch-Verhältnis zu klein wird (Abb. 4).

### 3. Ergebnisse

#### 3.1. Optimaler Frequenzbereich

Anzustreben ist eine möglichst große Modulationsfrequenz, damit die Meßzeit kurz ist.

Zur Bestimmung des optimalen Frequenzbereiches werden Messungen ausgeführt, bei denen der Gleichstromanteil  $I_0$  und damit die mittlere Temperatur  $T_0$  konstant gehalten und die Modulationsfrequenz variiert wird. Die Temperaturamplitude  $T_1$  sollte dabei nicht kleiner als 1 K sein.

In Abb. 5 ist der Quotient aus Stromamplitude  $\hat{i}$  und Temperaturamplitude  $T_1$  in Abhängigkeit von der Frequenz für drei verschiedene Gleichstromanteile  $I_0$  dargestellt. Die Kurven zeigen, daß die zur Erzeugung einer bestimmten Temperaturamplitude erforderliche Stromamplitude mit zunehmender Frequenz größer wird.

Durch zwei Bedingungen wird der Frequenzbereich aber nach oben begrenzt:

(1) Die Messungen sollen quasistationär sein. Die Stromamplitude muß daher viel kleiner als der Gleichstromanteil sein. Das ist für  $\hat{i} < 0,02 \cdot I_0$  sicher erfüllt.

(2) Die Temperaturamplitude muß mindestens so groß sein, daß die Temperaturkurve (Abb. 4) ausgewertet werden kann. Für unser Meßsystem muß daher  $T_1 > 0,2$  K sein.

Beide Bedingungen sind erfüllt, wenn  $\hat{i} / T_1 < 0,1 \cdot I_0$  ist.

Aus den Daten der Abb. 5 kann die Obergrenze für die Modulationsfrequenz abgelesen werden:

für  $I_0 = 31,0$  A ( $T_0 = 515$  °C)  $\nu < 0,05$  Hz

für  $I_0 = 35,0$  A ( $T_0 = 570$  °C)  $\nu < 0,08$  Hz

für  $I_0 = 37,5$  A ( $T_0 = 600$  °C)  $\nu < 0,09$  Hz

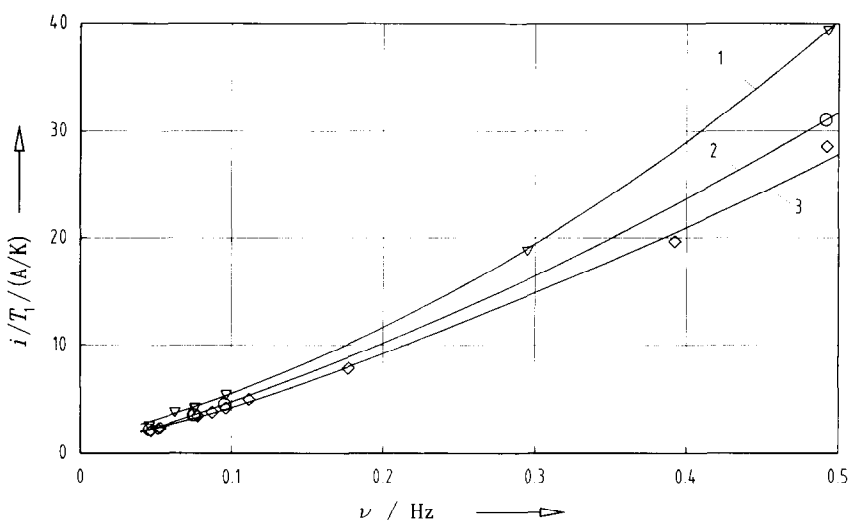


Abb. 5. Stromamplitude  $\hat{i}$ , die erforderlich ist, um die Temperaturamplitude  $T_1 = 1$  K zu erzeugen in Abhängigkeit von der Frequenz für  $I_0 = 31,0$  A;  $T_0 = 515$  °C (Kurve 1),  $I_0 = 35,0$  A;  $T_0 = 570$  °C (Kurve 2) und  $I_0 = 37,5$  A;  $T_0 = 600$  °C (Kurve 3).

Je größer  $I_0$  und damit  $T_0$  ist, desto größer wird auch die maximal erlaubte Modulationsfrequenz, bei der obige Bedingung eingehalten werden kann. Bei Frequenzen von 0,01 Hz oder kleiner wird die Meßzeit für 20 Schwingungen zu groß. Untere Grenze der Modulationsfrequenz ist daher 0,01 Hz.

### 3.2. Vergleich der Ergebnisse von Mischstromverfahren und Pulsmethode

Zum einfacheren Vergleich der Ergebnisse ist der Quotient  $K$  aus der mit Hilfe der Pulsmethode und der nach dem Mischstromverfahren gemessenen Wärmekapazität berechnet und in den Abbn. 6 und 7 in Abhängigkeit von  $\hat{i}/I_0$  aufgetragen worden.

$K$  ist danach der Faktor, mit dem die Ergebnisse des Mischstromverfahrens zu multiplizieren sind, um die nach der Pulsmethode bestimmten  $c_p$ -Werte zu erhalten.

$\hat{i}/I_0$  ist der Quotient aus Stromamplitude und Gleichstromanteil und damit ein Maß für die Abweichung vom stationären Zustand.

Wie bereits erwähnt, lassen sich kleine Temperaturamplituden  $T_1$  nicht sehr genau bestimmen. Will man quasistationär messen, dann muß  $\hat{i}/I_0 < 0,02$  sein, und in Abhängigkeit von der Modulationsfrequenz ergibt sich eine kleine Temperaturamplitude.

Die Unsicherheit der nach Gl. (7) berechneten  $c_p$ -Werte und der sich daraus ergebenden  $K$ -Werte ist mindestens so groß wie die Unsicherheit von  $T_1$ . Daher zeigen die in Abb. 6 wiedergegebenen unkorrigierten Ergebnisse ( $K$  in Abhängigkeit von  $\hat{i}/I_0$ ) für Messungen mit  $T_1 < 1$  K eine starke Streuung.

Wiederholungsmessungen mit konstantem Gleichstromanteil bei konstanter Modulationsfrequenz mit unterschiedlicher Stromamplitude haben gezeigt, daß  $\hat{i}/T_1$  konstant ist. Bei Messungen mit einer Temperaturamplitude  $T_1 < 1$  K kann daher  $T_1$  aus dem bei



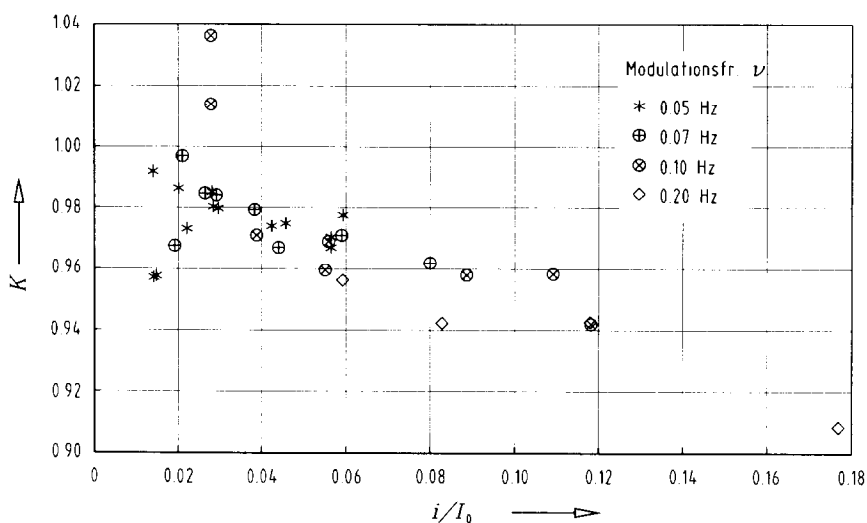


Abb. 6. Quotient  $K$  aus Wärmekapazität nach der Pulsmethode und hier gemessener Wärmekapazität in Abhängigkeit von  $i/I_0$  für die Modulationsfrequenzen 0,05 Hz, 0,07 Hz, 0,1 Hz und 0,2 Hz ( $I_0 = 37,5$  A;  $T_0 = 600^\circ\text{C}$ ).

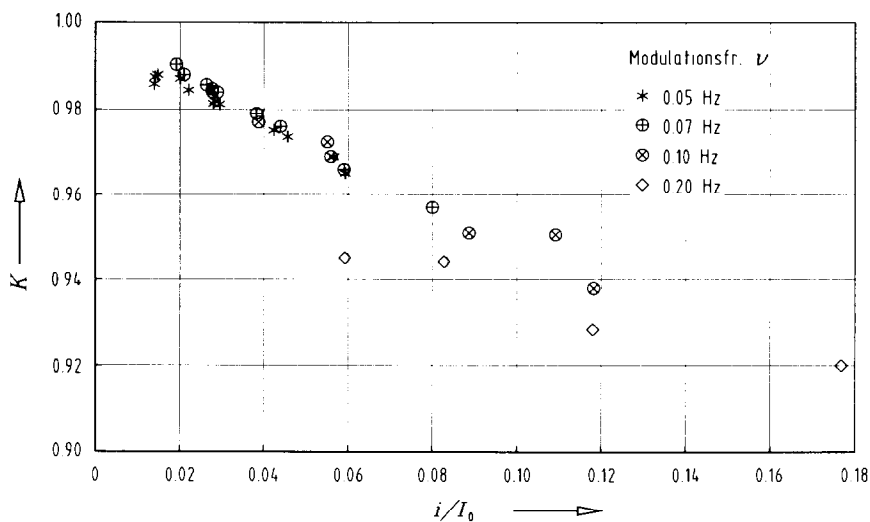


Abb. 7. Quotient  $K$  aus Wärmekapazität nach der Pulsmethode und hier gemessener Wärmekapazität in Abhängigkeit von  $i/I_0$  für die Modulationsfrequenzen 0,05 Hz, 0,07 Hz, 0,1 Hz und 0,2 Hz,  $T_1$ -Werte neu bestimmt ( $I_0 = 37,5$  A;  $T_0 = 600^\circ\text{C}$ ).

größerer Temperaturamplitude ermittelten  $\dot{i} / T_1$ -Wert berechnet werden. Die Streuung der Ergebnisse wird dann deutlich kleiner.

Auf diese Weise erhaltene K-Werte sind in Abhängigkeit von  $\dot{i} / I_0$  für verschiedene Modulationsfrequenzen in Abb. 7 dargestellt.

Für Modulationsfrequenzen bis 0,1 Hz lassen sich die Kurven durch eine gemeinsame Gerade annähern. Die K-Werte (oder die gemessenen  $c_p$ -Werte) hängen nur davon ab, wie groß die Abweichung vom stationären Zustand (beschrieben durch  $\dot{i} / I_0$ ) ist.

Bei konstanter Temperaturamplitude und Änderung der Frequenz oder konstanter Frequenz und Änderung der Temperaturamplitude ändert sich  $K$ . Man findet also eine Abhängigkeit der Ergebnisse von der Frequenz und von der Temperaturamplitude, die sich aber auf die Abhängigkeit von  $\dot{i} / I_0$  zurückführen läßt.

Abb. 7 zeigt auch, daß durch Extrapolation nach  $\dot{i} / I_0 = 0$  die Wärmekapazität sehr genau bestimmbar ist und daß für  $\dot{i} / I_0 < 0,03$  die Abweichung weniger als 2% beträgt.

Für die Modulationsfrequenz 0,2 Hz gilt das nicht. Die Grenzfrequenz von 0,09 Hz ist deutlich überschritten, und die Messungen sind nicht mehr quasistationär.

#### 4. Schlußbemerkungen

Ziel dieser Arbeit war es zu prüfen, unter welchen Bedingungen mit dem vorhandenen Pulskalorimeter quasistationäre  $c_p$ -Messungen ausgeführt werden können, um in späteren Arbeiten die Möglichkeit zu haben, auch irreversible Änderungen in einer Probe z. B. aufgrund von Phasenumwandlungen oder Rekristallisationsvorgängen genauer zu untersuchen.

Dazu wurden an Platin Messungen mit Hilfe der Pulsmethode und mit dem Mischstromverfahren ausgeführt und verglichen.

Die Ergebnisse zeigen, daß die Modulationsfrequenz einen mit der Temperatur größer werdenden Grenzwert nicht überschreiten darf, daß die Temperaturamplitude mit einer Unsicherheit von weniger als 1% bestimmt werden muß und daß die  $c_p$ -Werte umso besser übereinstimmen, je geringer die Abweichung vom stationären Zustand ist.

Bei jeder Temperatur sind aber mehrere gut geplante Messungen mit unterschiedlichen Modulationsfrequenzen und Stromamplituden erforderlich, wenn die Meßunsicherheit 2% nicht übersteigen soll.

Das Verfahren ist ein Grenzfall der Modulierten DSC [5]. Die Probe wird von einem Gleichstrom mit überlagertem Wechselstrom direkt aufgeheizt. Damit müssen bei der Auswertung keine störenden Wärmeübergänge zwischen Probe und Ofen berücksichtigt werden.

Wie bei der Modulierten DSC werden auch Abhängigkeiten der Ergebnisse von der Frequenz und der Temperaturamplitude gefunden, die sich hier aber auf die Abweichung vom stationären Zustand zurückführen lassen. Mit der verwendeten Mathematik läßt sich die gefundene Abhängigkeit jedoch nicht erklären. Dies ist das Ziel einer zukünftigen Arbeit.

## **Literatur**

- [1] E. Hanitzsch, *Thermochim. Acta*, 40 (1980) 121–135.
- [2] E. Hanitzsch, *Thermochim. Acta*, 119 (1987) 203–210.
- [3] F. Righini and A. Rosso, *High Temp. High Pressures*, 12 (1980) 335–349.
- [4] R.A. Robie, B.S. Hemingway and J.R. Fisher, *Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 K and 1 Bar ( $10^5$  Pascals) Pressure and at Higher Temperatures*, Geological Survey Bulletin 1452, US Government Printing Office, Washington, DC, 1978, p. 86.
- [5] M. Reading, D. Elliott and V.L. Hill, *J. Therm. Anal.*, 40 (1993) 949–955.