

MESSUNG DER SPEZIFISCHEN WÄRMEKAPAZITÄT - VERGLEICH ZWISCHEN
DSC- UND PULSMETHODE

E. Hanitzsch

Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Bundesallee 100,
D 3300 Braunschweig, Bundesrepublik Deutschland

SUMMARY

Results of continuous heat capacity measurements of sapphire, nickel and other materials by means of differential scanning calorimetry between 40 °C and 620 °C are in good agreement with literature values. The parameters to obtain optimal results for scanning in this temperature range are presented. Measurements of the specific heat of platinum by means of the heat pulse method agree within 1 to 2 % with literature values.

ZUSAMMENFASSUNG

Mit einem leistungskompensierenden Differenzkalorimeter kann die spezifische Wärmekapazität zwischen 40 °C und 620 °C gemessen werden, wobei dieser große Temperaturbereich unter optimierten Betriebsbedingungen kontinuierlich durchfahren wird. Am Beispiel von Saphir und Nickel wird diskutiert, welche Bedingungen dies sind. Ergebnisse von Messungen der spezifischen Wärmekapazität von Platin nach der Pulsmethode werden ebenfalls vorgestellt.

LEISTUNGSKOMPENSIERENDES DIFFERENZKALORIMETER (DSC)

Bei Messungen der spezifischen Wärmekapazität mit einem leistungskompensierenden Differenzkalorimeter (Perkin-Elmer-DSC2) zwischen 40 °C und etwa 620 °C wird dieser große Temperaturbereich allgemein in Teilbereiche unterteilt. Abweichend hiervon haben wir kontinuierliche Messungen über den gesamten Temperaturbereich ausgeführt und die Ergebnisse mit Literaturwerten und Meßwerten nach der Pulsmethode verglichen. Die Abweichungen sind bei optimierter Versuchsführung und Probandimensionierung nicht größer als 2 bis 3 %. Das DSC wurde mit Hilfe der bekannten Schmelztemperaturen und Schmelzwärmen von Indium und Zink kalibriert und die Basislinie so eingestellt, daß sie im gesamten Temperaturbereich zwischen etwa 30 °C und 650 °C mit geringer Neigung und Krümmung in erster Näherung linear verläuft.

Vor jeder Meßreihe wurde eine Basislinie aufgenommen und das Kalorimeter durch Messungen der spezifischen Wärmekapazität von Saphir überprüft. Damit die Strahlungsverluste unabhängig vom Emissionsgrad der Probe sind, wurden geschlossene Goldtiegel verwendet.

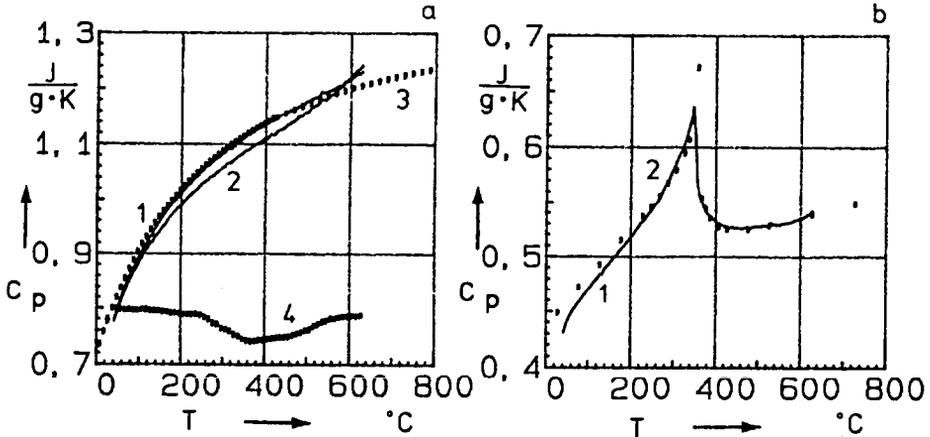


Abb. 1a Spezifische Wärmekapazität c_p von Saphir in Abhängigkeit von der Temperatur T ; Kurve 1: DSC-Messung, Kurve 2: DSC-Messung (Probe nicht zentriert), Kurve 3: Literaturwerte [4], Kurve 4: Differenz zwischen aktueller Basislinie und Basislinie vom folgenden Tag. Die Nulllinie dieser Kurve liegt bei $0,8 \text{ J}/(\text{g}\cdot\text{K})$
 Abb. 1b Spezifische Wärmekapazität c_p von Nickel in Abhängigkeit von der Temperatur T ; Kurve 1: DSC-Messung, Kurve 2: Literaturwerte [5].

In Abbildung 1a sind die Messergebnisse an Saphir wiedergegeben. Kurve 1 stimmt recht gut mit den in Kurve 3 dargestellten Literaturwerten [4] überein. Die Probe war sorgfältig im Tiegel zentriert worden. Kurve 2 zeigt die Ergebnisse einer Messung, bei der die Probe nicht zentrisch im Tiegel lag. Die Abweichungen von den Literaturwerten sind deutlich größer. Kurve 4 zeigt, um welchen Betrag sich die c_p -Werte verschoben hätten, wenn zur Auswertung nicht die zugehörige Basislinie, sondern die vom folgenden Tag herangezogen worden wäre. Die Nulllinie zu dieser Kurve liegt bei $0,8 \text{ J}/(\text{g}\cdot\text{K})$. Die Unterschiede zwischen zwei aufeinanderfolgenden Basislinien sind nicht immer so groß wie hier vorgefunden. Das Beispiel zeigt, daß bei Messungen der spezifischen Wärmekapazität vor oder nach jeder Messung eine Basislinie aufgenommen werden sollte.

In Abb. 1b sind die Meßergebnisse an Nickel (Kurve 1) zusammen mit Literaturwerten [5] (Kurve 2) dargestellt. Oberhalb 100 °C sind die Abweichungen kleiner als 2 %.

Vergleichsmessungen mit einem Puls kalorimeter [1, 2] und dem hier verwendeten DSC wurden an Nickel, Gußeisen [3] und an Stählen ausgeführt. Es zeigte sich, daß die Resultate sich um nicht mehr als 3 % unterscheiden, wenn die Probenmasse bei den DSC-Messungen so groß gewählt wird, daß das Produkt aus Probenmasse (in g) und dem Mittelwert von c_p über den Gesamtbereich (in $J/(g \cdot K)$) bei 0,1 J/K liegt. Als Heizrate haben wir für die meisten Messungen 10 K/min gewählt.

DSC-Messungen an kleinen Proben (Saphir, Nickel und Platin), für die das Produkt aus Masse und Mittelwert von c_p kleiner als 0,02 J/K war, lieferten keine guten Ergebnisse, wie Abb. 2 zeigt.

In Abb. 2 sind neben den DSC-Messungen an einer zu kleinen Platinprobe (Kurve 1) auch die Ergebnisse einer Messung nach der Pulsmethode (Kurve 2) und Literaturwerte [6] (Kurve 3) wiedergegeben.

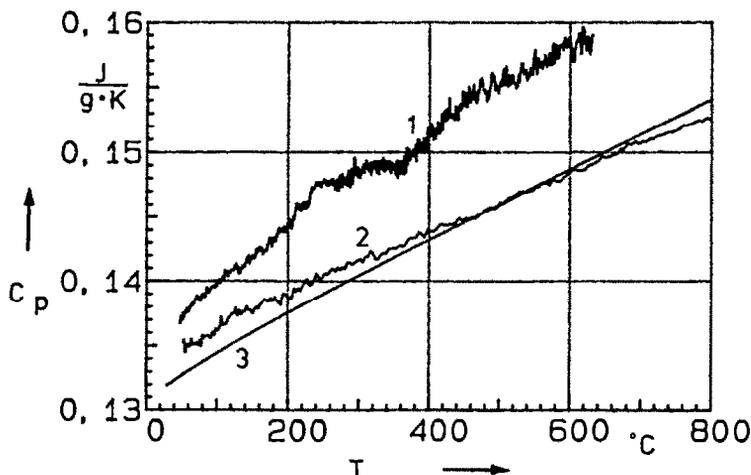


Abb. 2 Spezifische Wärmekapazität c_p von Platin in Abhängigkeit von der Temperatur T ; Kurve 1: DSC-Messung an einer zu kleinen Probe, Kurve 2: Pulsmethode, Kurve 3: Literaturwerte [6].

PULSKALORIMETER

Der Aufbau des Pulskalorimeters hat sich gegenüber der in [2] gegebenen Beschreibung nicht wesentlich verändert. Als Probe dient ein Stab von etwa 500 mm Länge und 3 mm Durchmesser, an dem mehrere Thermoelemente befestigt sind. Zur Datenerfassung und Auswertung wird jetzt ein anderer Rechner (PC) eingesetzt, in den eine DMA-Eingabekarte [7] zur schnellen Datenerfassung eingebaut ist.

Bei früheren Messungen waren stationäre Vorversuche zur Bestimmung von Thermoelementkorrekturen erforderlich, denn die beiden Thermoelementdrähte sind mit kleinem Abstand an die Probe angepunktet. Daher wird während des Aufheizens der Probe mit einem konstanten Gleichstrom am Thermoelement die Summe aus Thermospannung und Potentialdifferenz der Probe zwischen den beiden Thermoelementdrähten gemessen. Auf die stationären Vorversuche kann jetzt verzichtet werden, denn aus zwei Messungen mit unterschiedlicher Stromrichtung kann diese Potentialdifferenz bestimmt werden. Dabei berücksichtigt man, daß die Proben-temperatur bei beiden Messungen dann übereinstimmt, wenn der elektrische Widerstand des Probenabschnitts zwischen den Potentialdrähten gleich ist. Während der Aufheizphasen wird die Spannung an den Thermoelementen, die Stromstärke und die Potentialdifferenz zwischen zwei Potentialdrähten als Funktion der Zeit gemessen. Nach Abschalten des Stromes wird während der Abkühlphase die Thermospannung als Funktion der Zeit bestimmt.

Überprüft wurde dieses neue Verfahren am Stahl 1.4970, über den schon in [2] berichtet wurde. Die neu bestimmten c_p -Werte weichen um weniger als 1 % von den früheren ab. Die in Abb. 2 wiedergegebene Messung an Platin (Kurve 2) wurde ebenfalls nach dem hier angegebenen Verfahren ausgewertet. Oberhalb 200 °C ist die Abweichung der Meßwerte von den Literaturwerten [6] nicht größer als 1 %.

Die Ergebnisse zeigen, daß das verwendete DSC bei der Messung der spezifischen Wärmekapazität auch dann gute Ergebnisse liefert, wenn ein Temperaturbereich von 600 °C ohne Unterbrechung durchfahren wird. Dafür müssen folgende Voraussetzungen erfüllt sein:

1. Eine in erster Näherung linear verlaufende Basislinie mit minimaler Krümmung muß über den Gesamtbereich eingestellt werden.
2. Die Probenmasse muß so groß sein, daß das Produkt aus Masse und c_p nicht wesentlich kleiner als 0,1 J/K ist.
3. Die Probenauflagefläche muß plan sein.
4. Eine zentrische Lage der Probe im Tiegel ist erforderlich.
5. Als Heizrate sollte 10 K/min bis maximal 20 K/min gewählt werden.
6. Zur Auswertung muß eine Basislinie verwendet werden, die unmittelbar vor oder nach der Messung aufgenommen worden ist.
7. Das Gerät muß in nicht zu großen Zeitabständen durch Messung der spezifischen Wärmekapazität von Saphir und von bekannten Schmelztemperaturen und Schmelzwärmen überprüft und neu kalibriert werden.

LITERATUR

- [1] E. Hanitzsch, *Thermochimica Acta* 40 (1980), 121-135
- [2] E. Hanitzsch, *Thermochimica Acta* 119 (1987), 203-210
- [3] F. Richter, W. Hemminger, E. Hanitzsch, *Giessereiforschung*, im Druck
- [4] Ginnings, Furukawa (NBS), *J. Am. Chem. Soc.* 75 (1953), 522
- [5] M. Braun, Dissertation Köln (1964)
- [6] K.N. Marsh, *Recommended Reference Materials for the Realization of Physicochemical Properties*, Blackwell Scientific Publications (1987)
- [7] H.-J. Schuster, PTB-Bericht (in Vorbereitung)