

NETZSCH

Leading Thermal Analysis ■

Einflussfaktoren für verlässliche DSC- und c_p -Messungen

Senol Gezgin, Dr. Alexander Schindler
Arbeitskreis Thermophysik

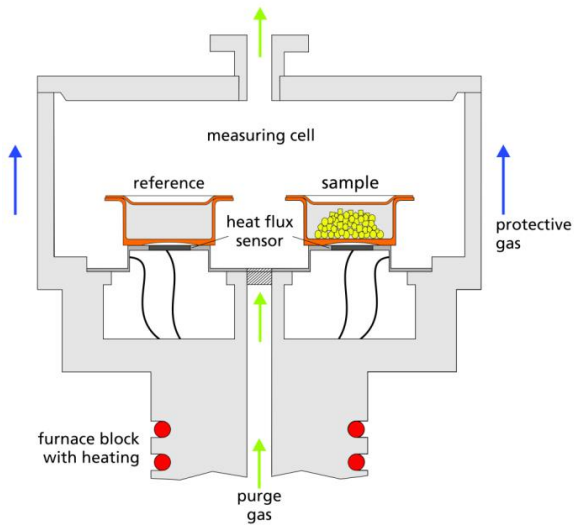
03. April 2017

-
- **Einführung**
 - Bedeutung der DSC Grundgleichung

 - **Einflussfaktoren in Bezug auf die Empfindlichkeit**
 - Empfindlichkeit in Abhängigkeit der Temperatur
 - Tiegelart bzw. Material
 - Einfluss der Tiegeldeckel auf die Empfindlichkeit in Abhängigkeit der Temperatur.
 - Einfluss der Gasatmosphäre in Abhängigkeit der Temperatur

 - **Kombinierte Messunsicherheit**
 - Bedeutung der spezifischen Wärmekapazität (c_p)
 - Messunsicherheiten in Bezug auf c_p -Messungen
 - Reproduzierbarkeit von Basislinien sowie c_p -Standard (Saphir)
 - Einflussfaktor im Bezug auf das DSC-Signal bzw. Signal-Hub
 - Einflussfaktor $m \times c_p$ von Probe und Standard

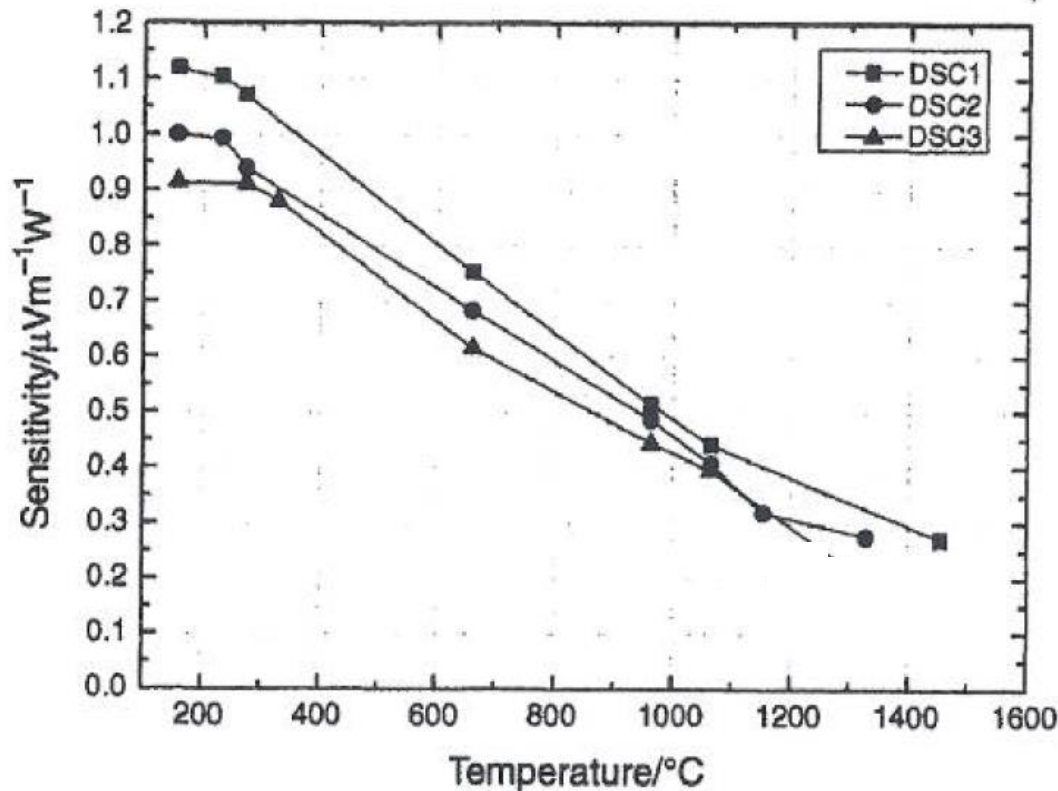
 - **Zusammenfassung**



$$DSC = m \cdot cp \cdot sensitivity \cdot HR$$

$$[\mu V] = mg \cdot \frac{J}{g \cdot K} \cdot \frac{\mu V}{mW} \cdot \frac{K}{s}$$

Masse × **Spezifischen Wärmekapazität** × **Kalorimetrische Empfindlichkeit** × **Heizrate**



Mit steigender Temperatur ist gleichzeitig ein Abfall der Empfindlichkeit verbunden. Dies erschwert die Durchführung von DSC_{cp}-Messungen bei hohen Temperaturen!

B. Wilthan et al., Uncertainty budget for high temperature heat flux DSCs, J Therm Anal Calorim (2014) 118:603-611

	Pt/Rh	Al ₂ O ₃	Al (up to 600°C)	Pt + Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ + Y ₂ O ₃	C
Polymers	✓	✓	✓ (first choice)	✓	✓	✓
Clays	✓	✓*	✓**	✓*	✓*	no
Minerals	✓	✓*	✓**	✓*	✓*	no
Oxide Ceramics	✓	✓*	✓**	✓*	✓*	no
Salts	✓	no	✓**	no	no	no
Metals	no	✓	no	✓	✓	no
Glasses	✓	no	✓**	no	no	✓*
C contain. materials	✓*	✓*	✓**	✓*	✓*	✓
Inorganic	✓*	✓*	✓*	✓*	✓*	✓*

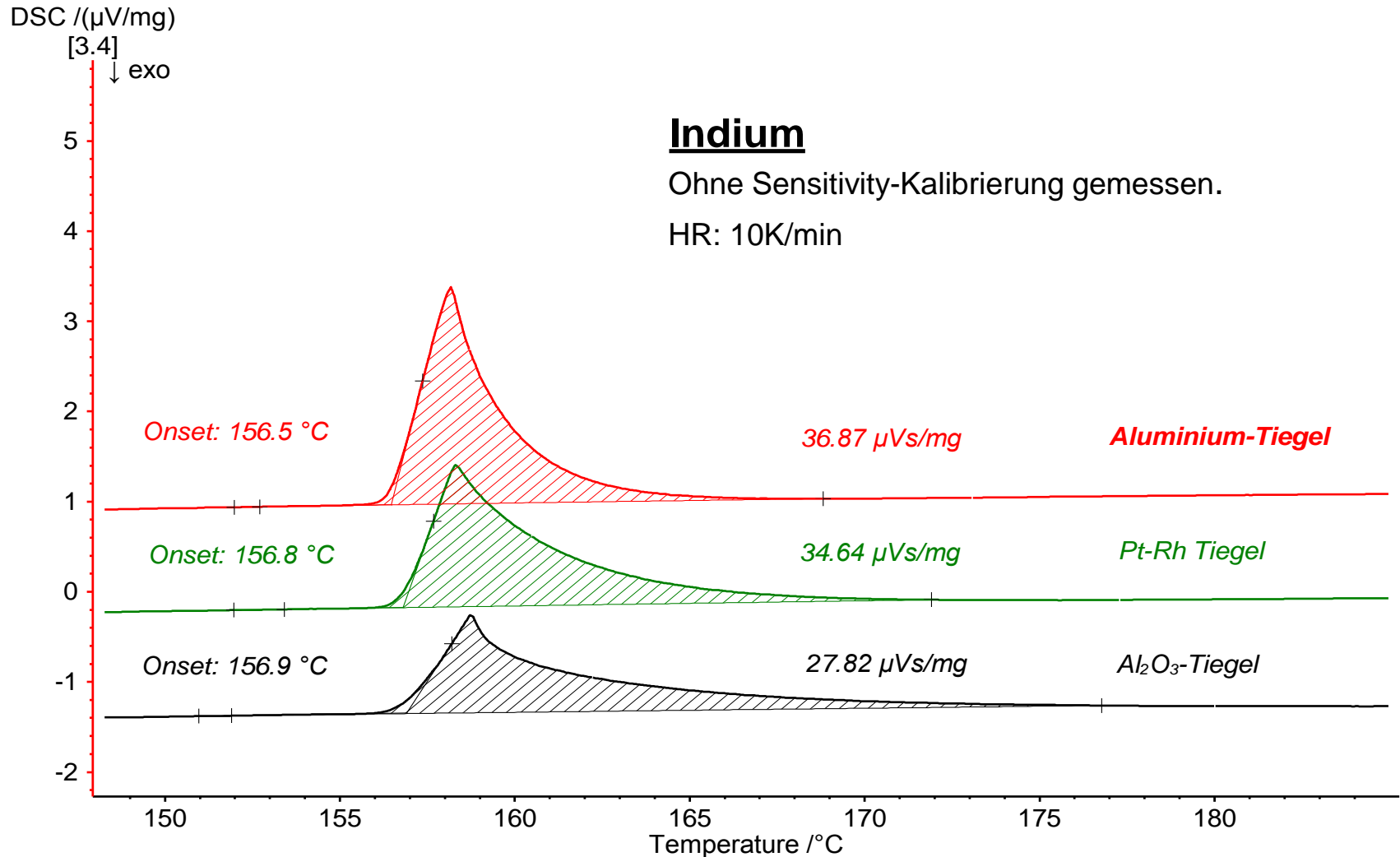
Kompatibilität

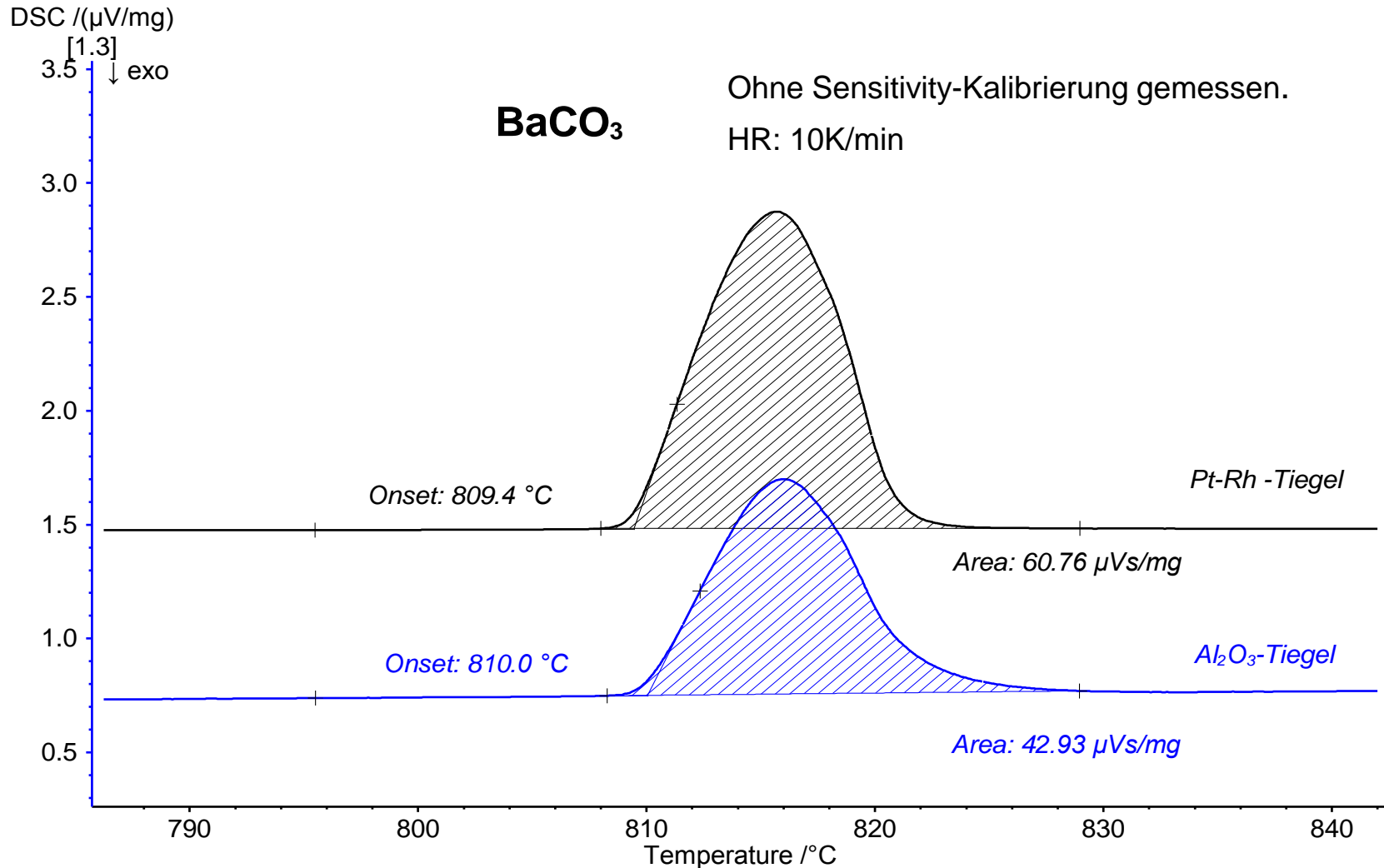
✓** T max 600 °C

✓* Wechselwirkung im hohen T-Bereich möglich

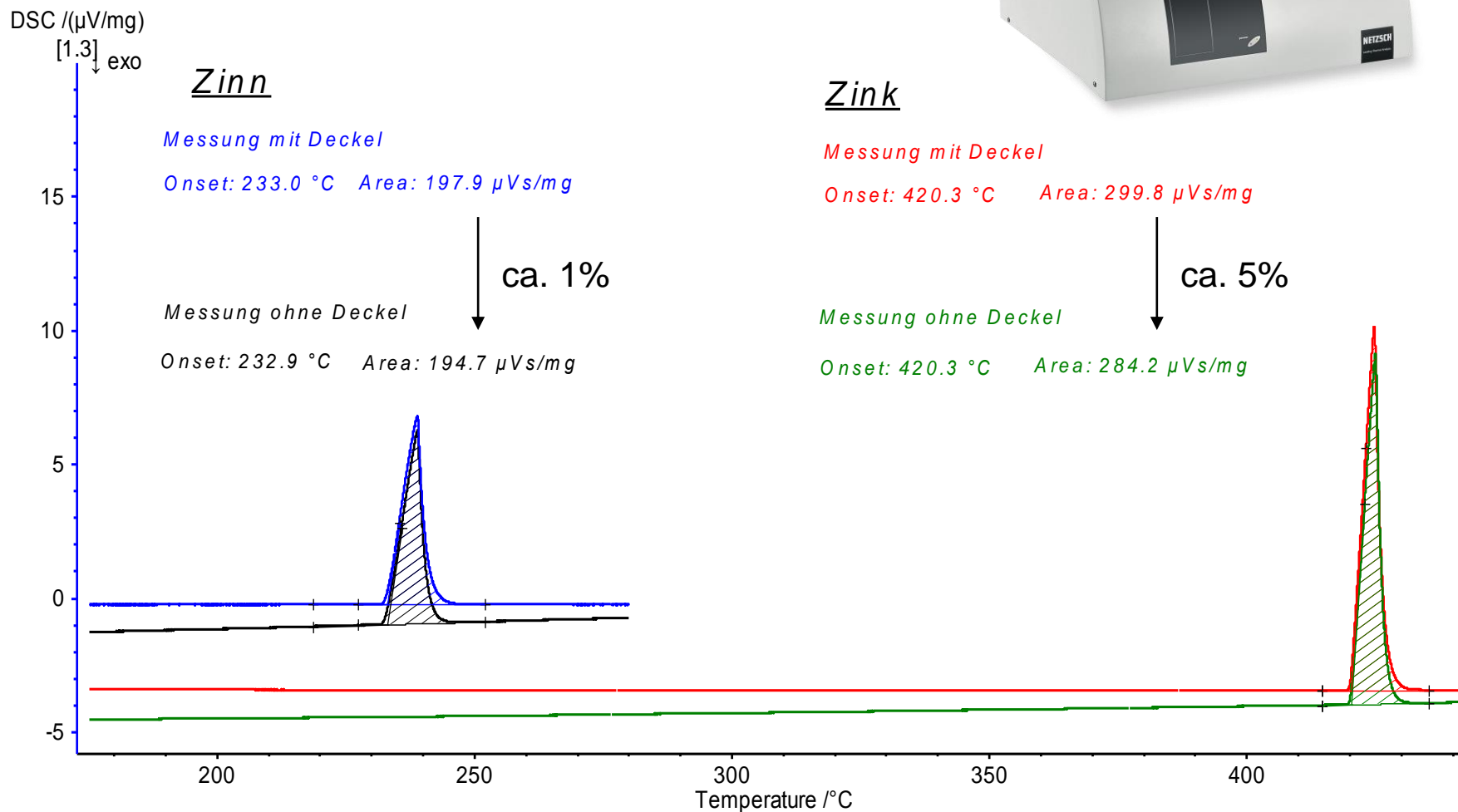
Ist der Tiegel kompatibel mit meiner Probe? Wenn ja, bis zu welcher Temperatur (z.B. vermeiden vom Aufschmelzen des Tiegels und somit mögliche Legierungsbildung!)

Welcher Tiegel bietet die beste DSC Performance? (z.B. Pt/Rh oder Pt/Rh mit Al₂O₃-liner besser geeignet als pure Al₂O₃ Tiegel (Verlust von Wärmestrahlung im höheren T-Bereich >600°C))





Messungen mit Tieftemperatur-DSC

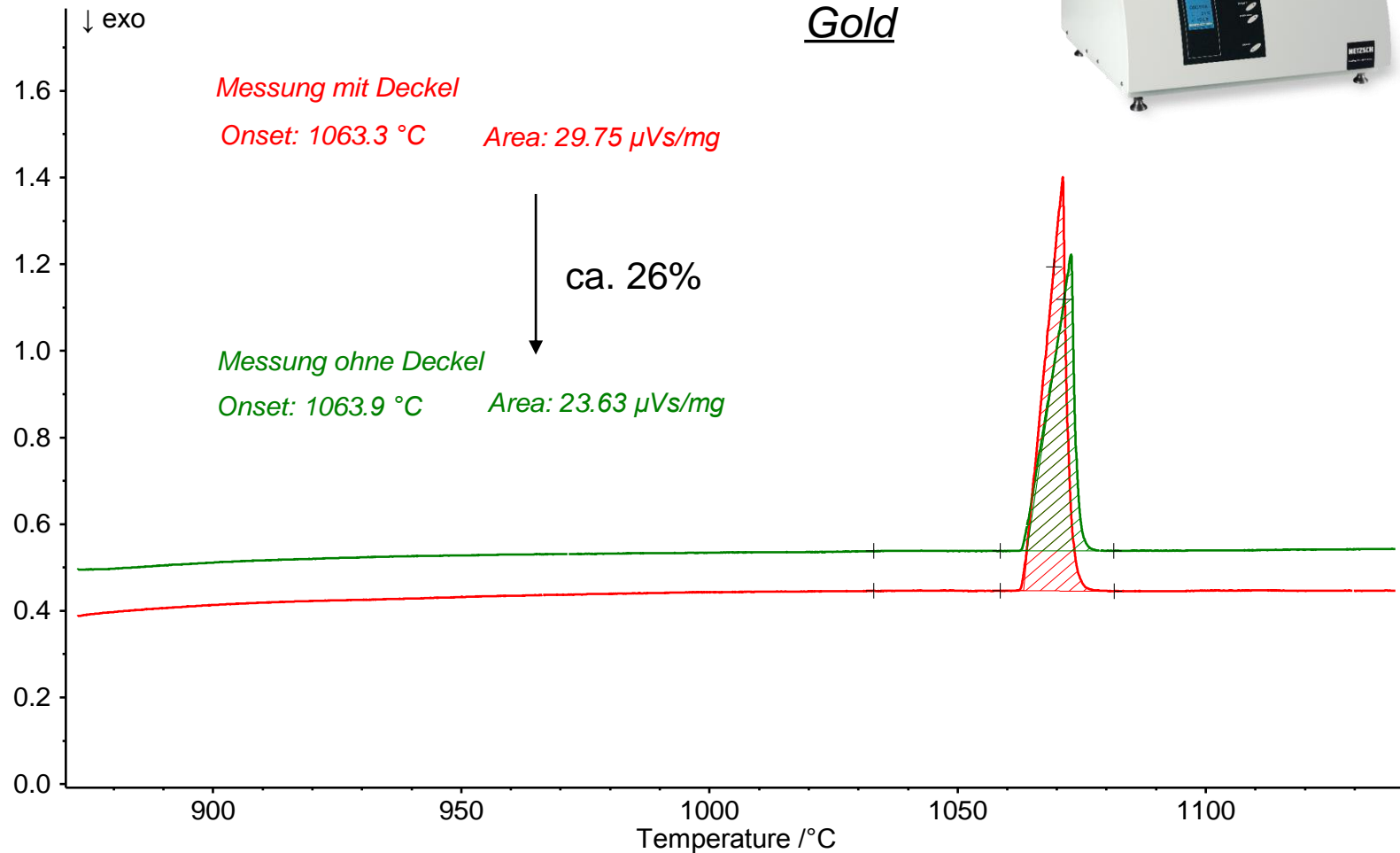


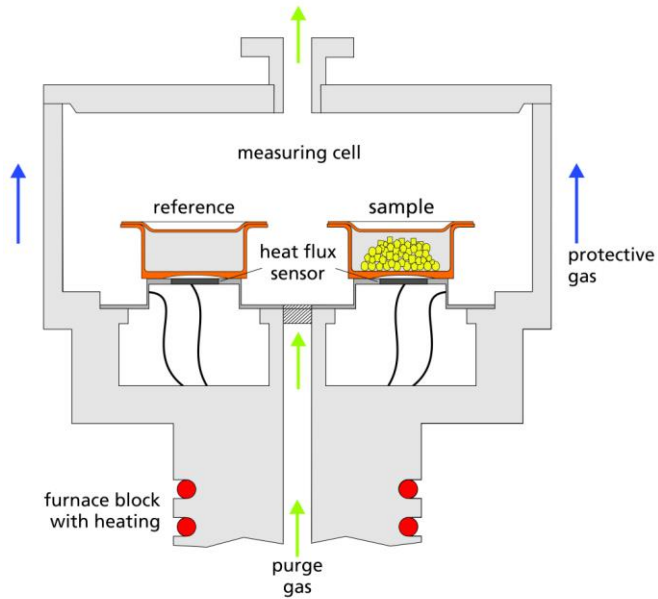
Einflussfaktor Tiegeldeckel

NETZSCH

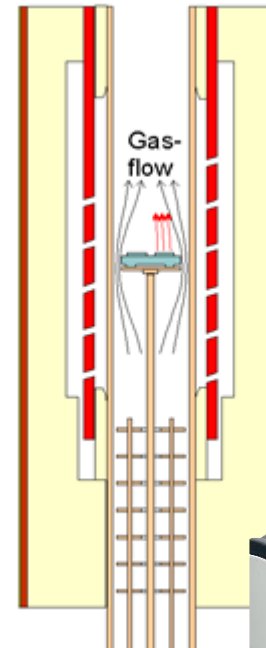
Messungen mit Hochtemperatur-DSC

DSC /($\mu\text{V}/\text{mg}$)





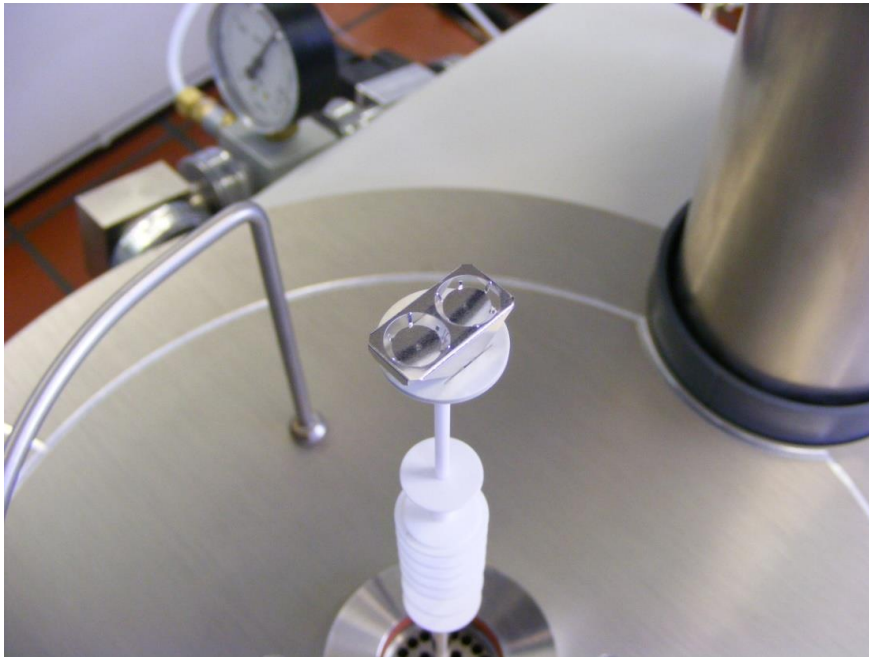
**Tieftemperatur
DSC**



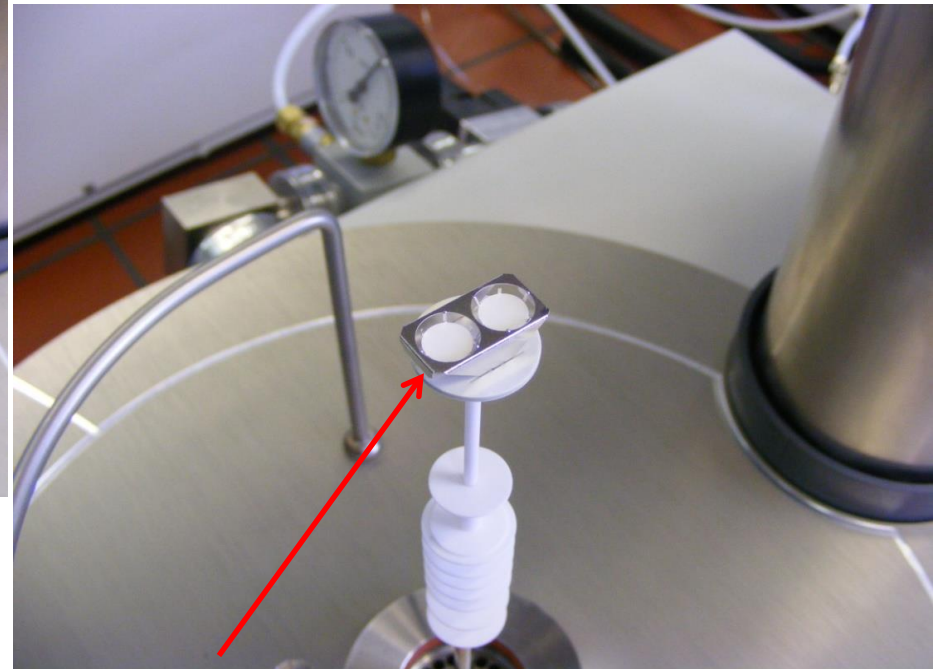
**Hochtemperatur
DSC**



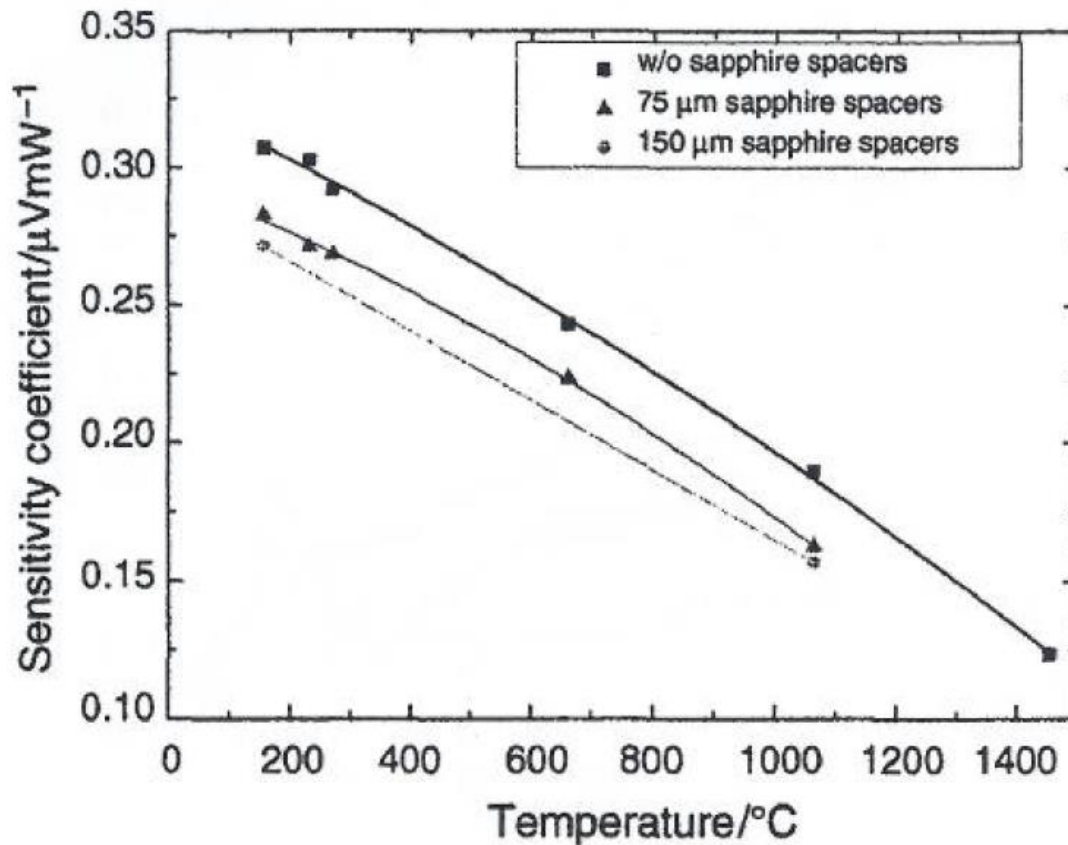
Um ein Ankleben der Pt-Tiegel auf der Sensorfläche zu vermeiden, wird bei Messungen oberhalb 1200°C empfohlen dünne Al_2O_3 -Scheibchen zwischen Sensorfläche und Tiegelboden zu plazieren.



ohne
Scheibchen



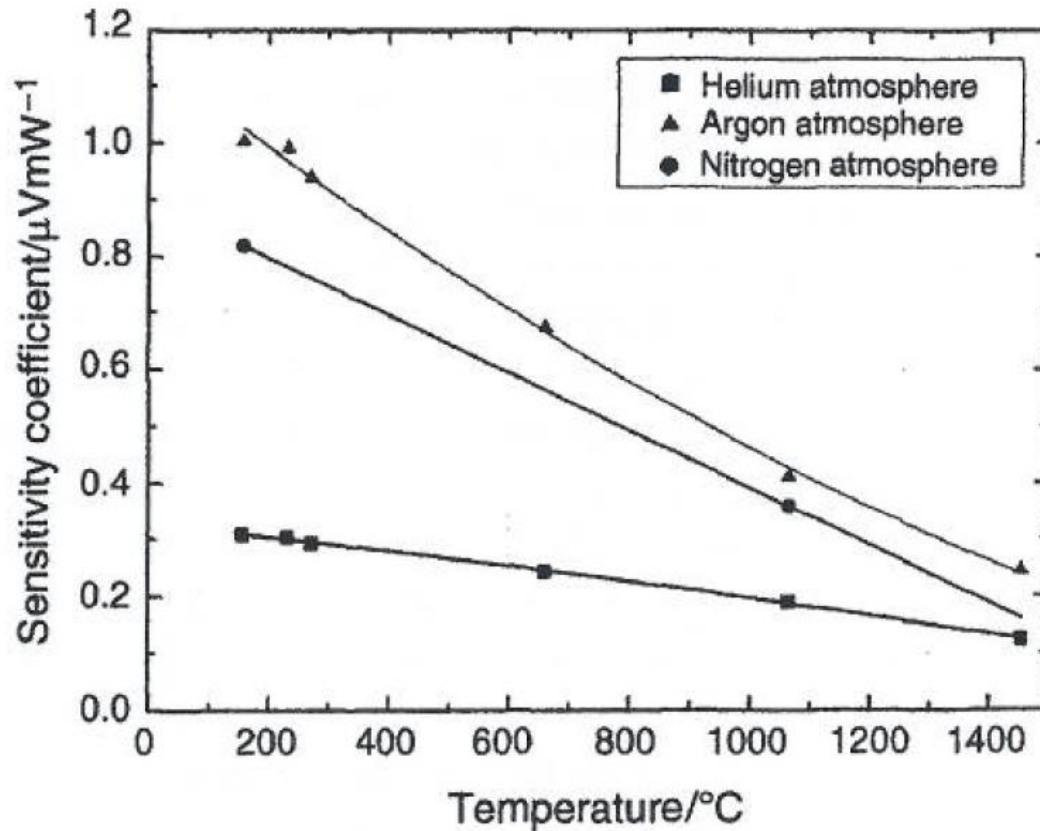
Mit Scheibchen zwischen Sensor und Tiegel
($\varnothing=6.8$ mm, $h=0.2$ mm)



Die washers reduzieren zwar die Empfindlichkeit ($\sim 15\%$), verhindern hierbei aber das Ankleben der Tiegel an der Sensorfläche. (Schutz des Sensors).

Die Thermometrie wird davon nicht signifikant beeinflusst.

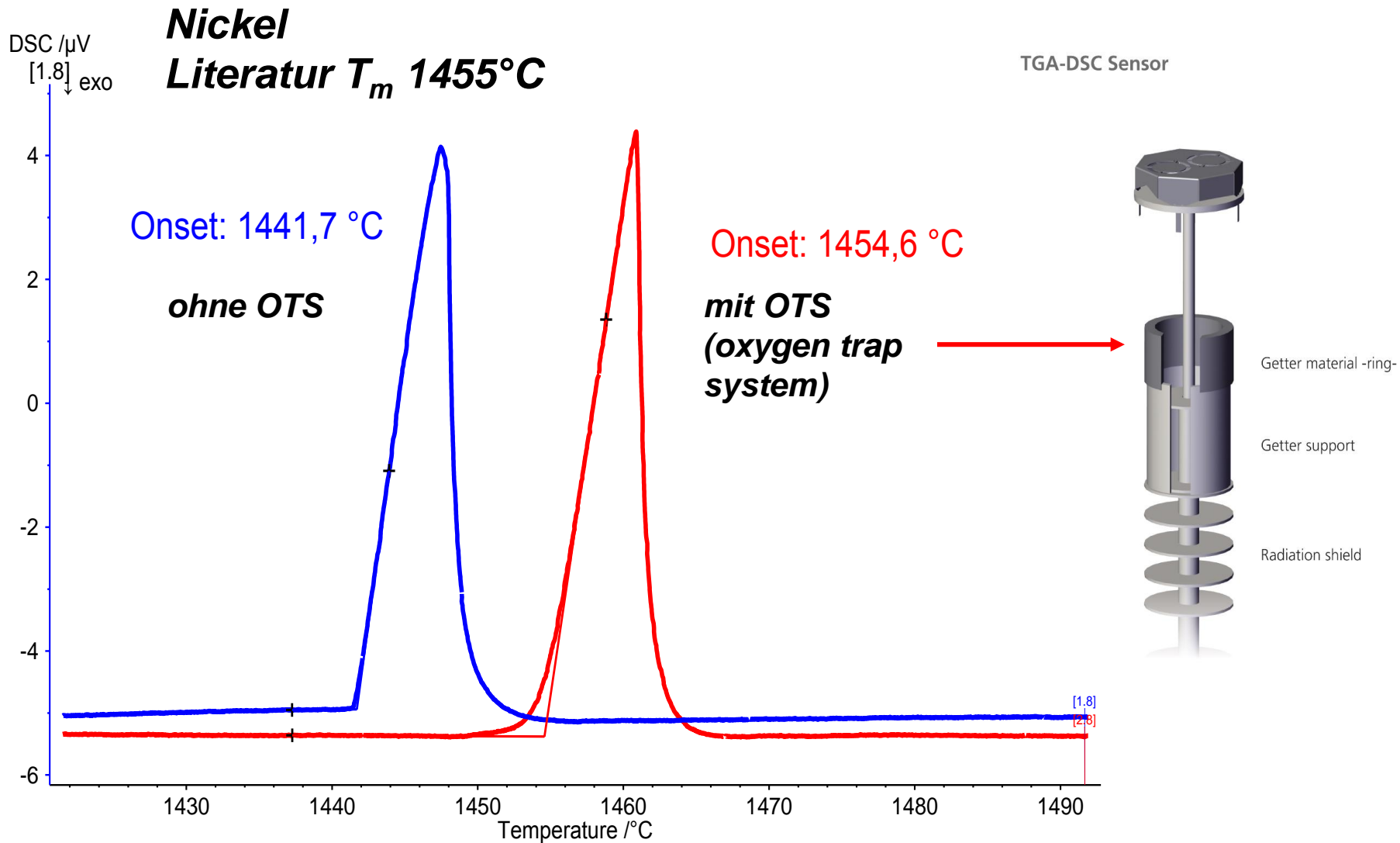
M. Luisi et al., Influence of purge gas and spacers on uncertainty of high temperature heat flux DSCs, J Therm Anal Calorim (2015) 119:2329-2334



Für Argon ist die Empfindlichkeit um ca. Faktor 3 höher, verglichen mit Helium.

→ Argon wird empfohlen!

M. Luisi et al., Influence of purge gas and spacers on uncertainty of high temperature heat flux DSCs, J Therm Anal Calorim (2015) 119:2329-2334



-
- Einführung
 - Bedeutung der DSC Grundgleichung

 - Einflussfaktoren in Bezug auf Empfindlichkeit
 - Empfindlichkeit in Abhängigkeit der Temperatur
 - Tiegelart bzw. Material
 - Einfluss der Tiegeldeckel in Abhängigkeit der Temperatur
 - Einfluss der Gasatmosphäre in Abhängigkeit der Temperatur

 - **Kombinierte Messunsicherheit**
 - Bedeutung der spezifischen Wärmekapazität (c_p)
 - Messunsicherheiten in Bezug auf c_p -Messungen
 - Reproduzierbarkeit von Basislinien sowie c_p -Standard (Saphir)
 - Einflussfaktor im Bezug auf das DSC-Signal bzw. Signal-Hub
 - Einflussfaktor $m \times c_p$ von Probe und Standard

 - Zusammenfassung
 - Beispielmessungen

Anwendungsbeispiel

Die Berechnung der Thermophysikalischen Eigenschaften (**Thermal Physical Properties (TPP)**), dient dazu um die Wärmeleitfähigkeit [λ] zu bestimmen. Hierbei wird folgende Gleichung verwendet:

$$\lambda(T) = \rho(T) \cdot c_p(T) \cdot a(T)$$

with	λ	-	Wärmeleitfähigkeit
	ρ	-	Dichte
	c_p	-	Spezifische Wärmekapazität
	a	-	Temperaturleitfähigkeit
	T	-	Temperatur

Motorteile



Bremsscheiben bzw. Bremsbacken

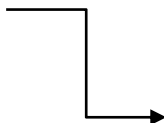
DSC-Grundgleichung

$$DSC = m \cdot c_p \cdot sensitivity \cdot HR$$

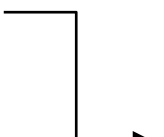
$$[\mu V] = mg \cdot \frac{J}{g \cdot K} \cdot \frac{\mu V}{mW} \cdot \frac{K}{s}$$

Die spezifische Wärme einer unbekannten Probe kann auf Basis der

Ratio Methode


$$c_{p \text{ sample}}(T) = \frac{m_{cal}}{m_{sample}} \cdot \frac{(V_{sample}(T) - V_B(T))}{(V_{cal}(T) - V_B(T))} \cdot c_{p \text{ cal}}(T)$$

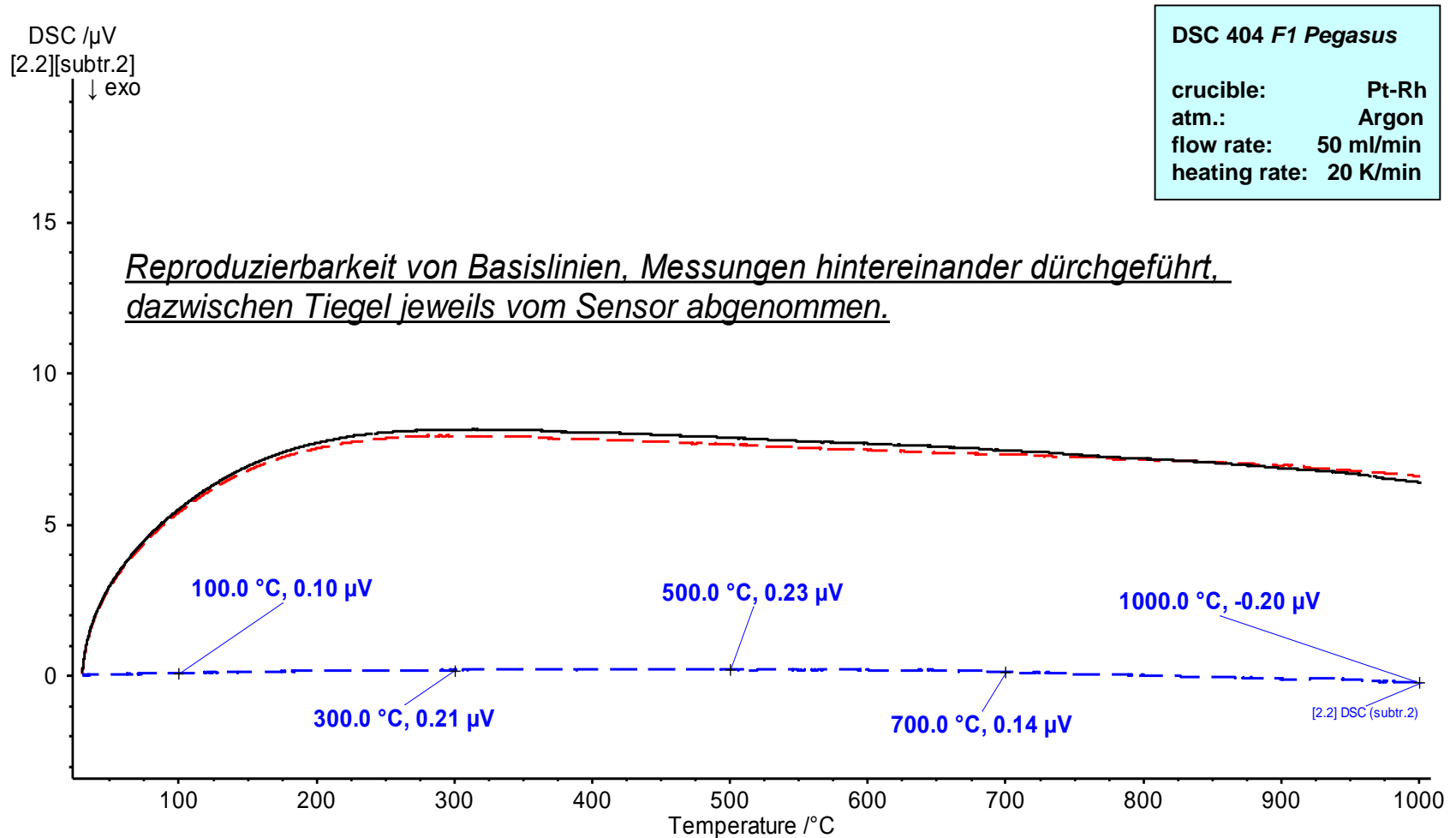
ASTM /DIN Methode


$$c_{p \text{ sample}}(T) = \frac{m_{cal}}{m_{sample}} \cdot \frac{(V_{sample}(T) - V_B(T))^*}{(V_{cal}(T) - V_B(T))^*} \cdot c_{p \text{ cal}}(T)$$

* beinhaltet eine lineare Driftkorrektur ($a+b \cdot T$) basierend auf den Isothermsegmenten am Anfang und am Ende eines dynamischen Segmentes.

Reproduzierbarkeit von Basislinien sowie c_p -Standard

Für die Berechnung der spezifischen Wärmekapazität wird die Höhe des Signalhubes in die Gleichung integriert. Somit ist die Güte der Reproduzierbarkeit hinsichtlich des DSC-Signals, bei Korrektur- und Standardmessung, ein wichtiges Kriterium.

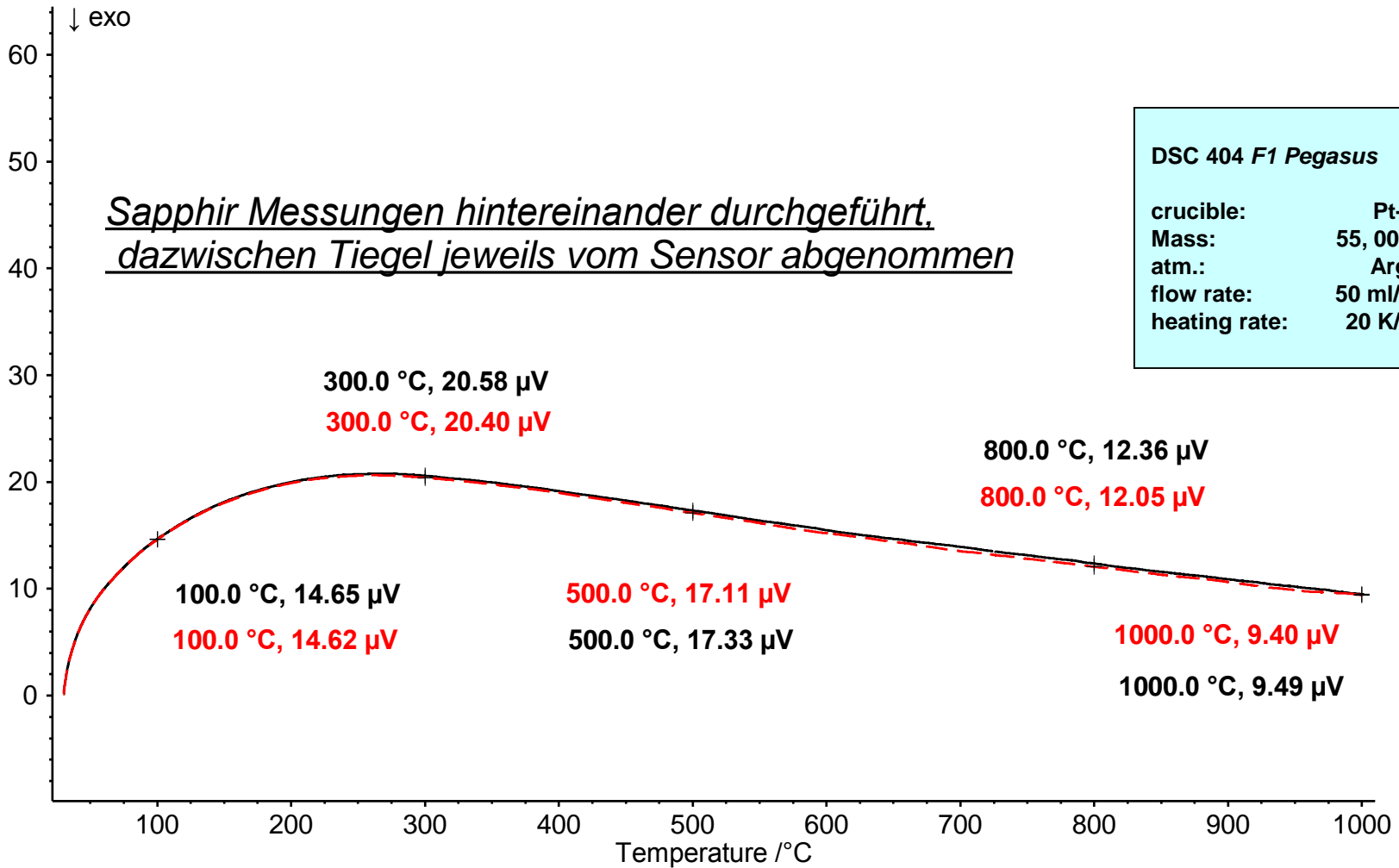


Kombinierte Messunsicherheit

Reproduzierbarkeit von Basislinien sowie c_p -Standard

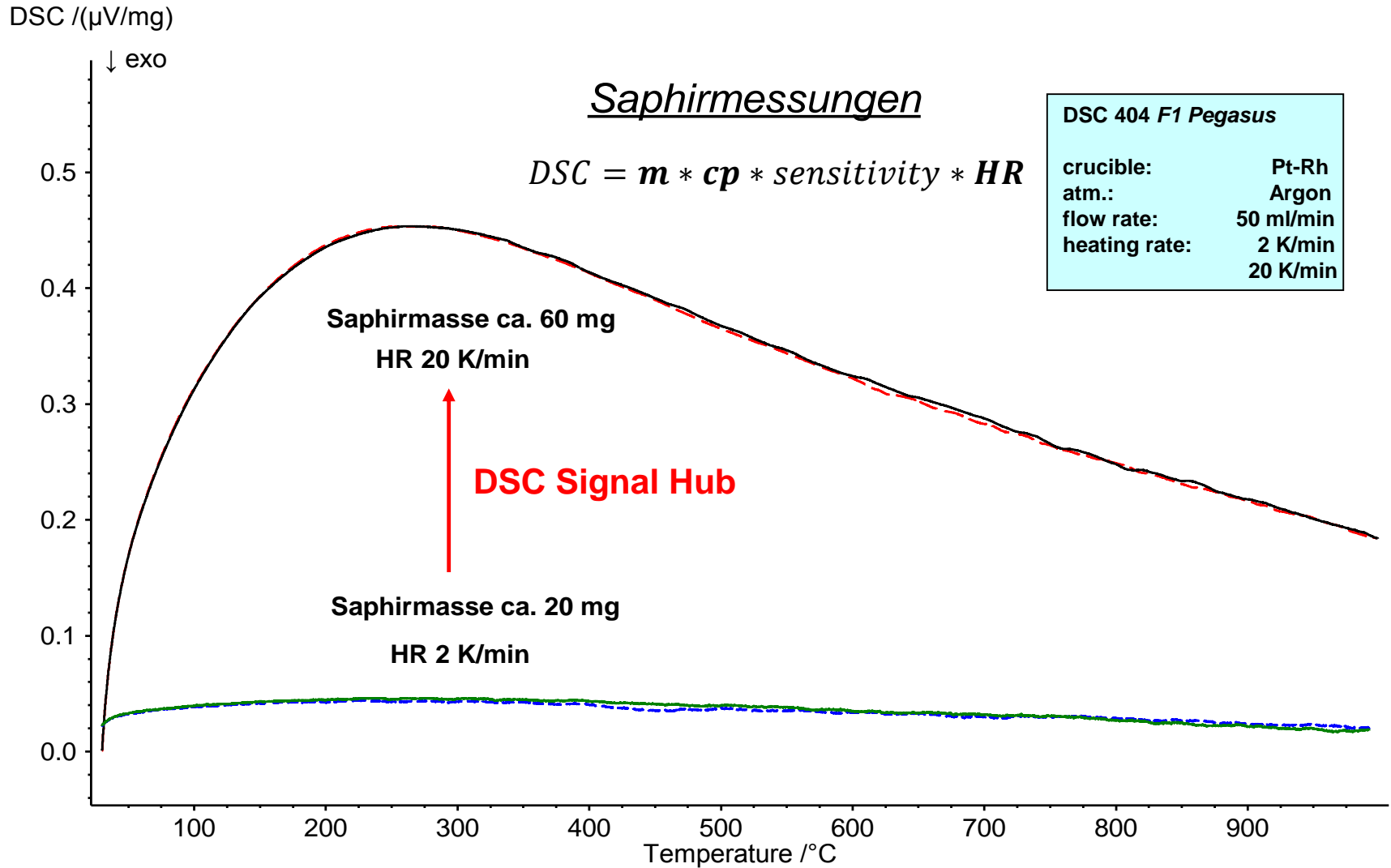
NETZSCH

DSC / μV



Kombinierte Messunsicherheit

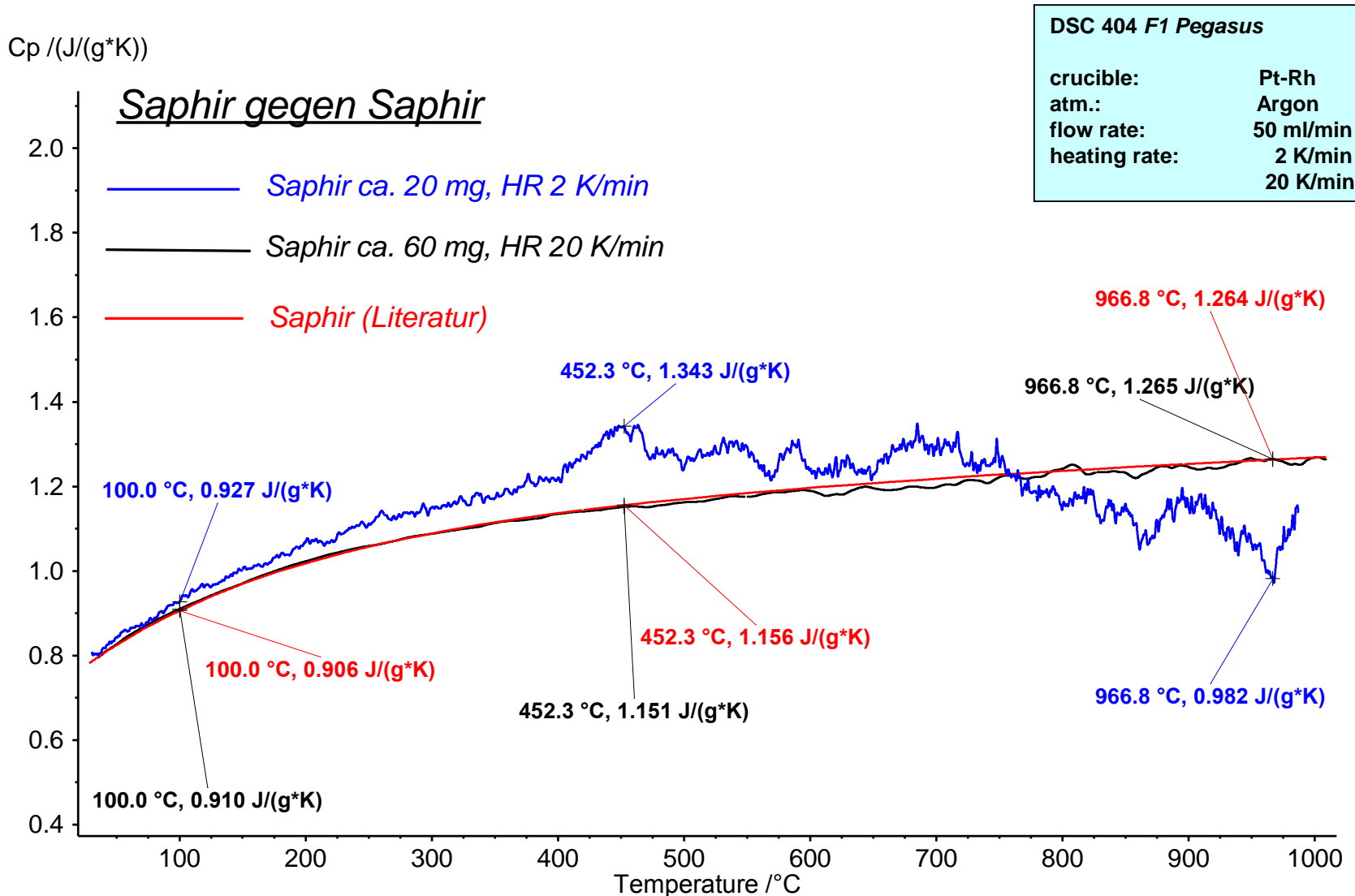
Einflussfaktor im Bezug auf das DSC-Signal bzw. Signal-Hub



Kombinierte Messunsicherheit

Einflussfaktor im Bezug auf das DSC-Signal bzw. Signal-Hub

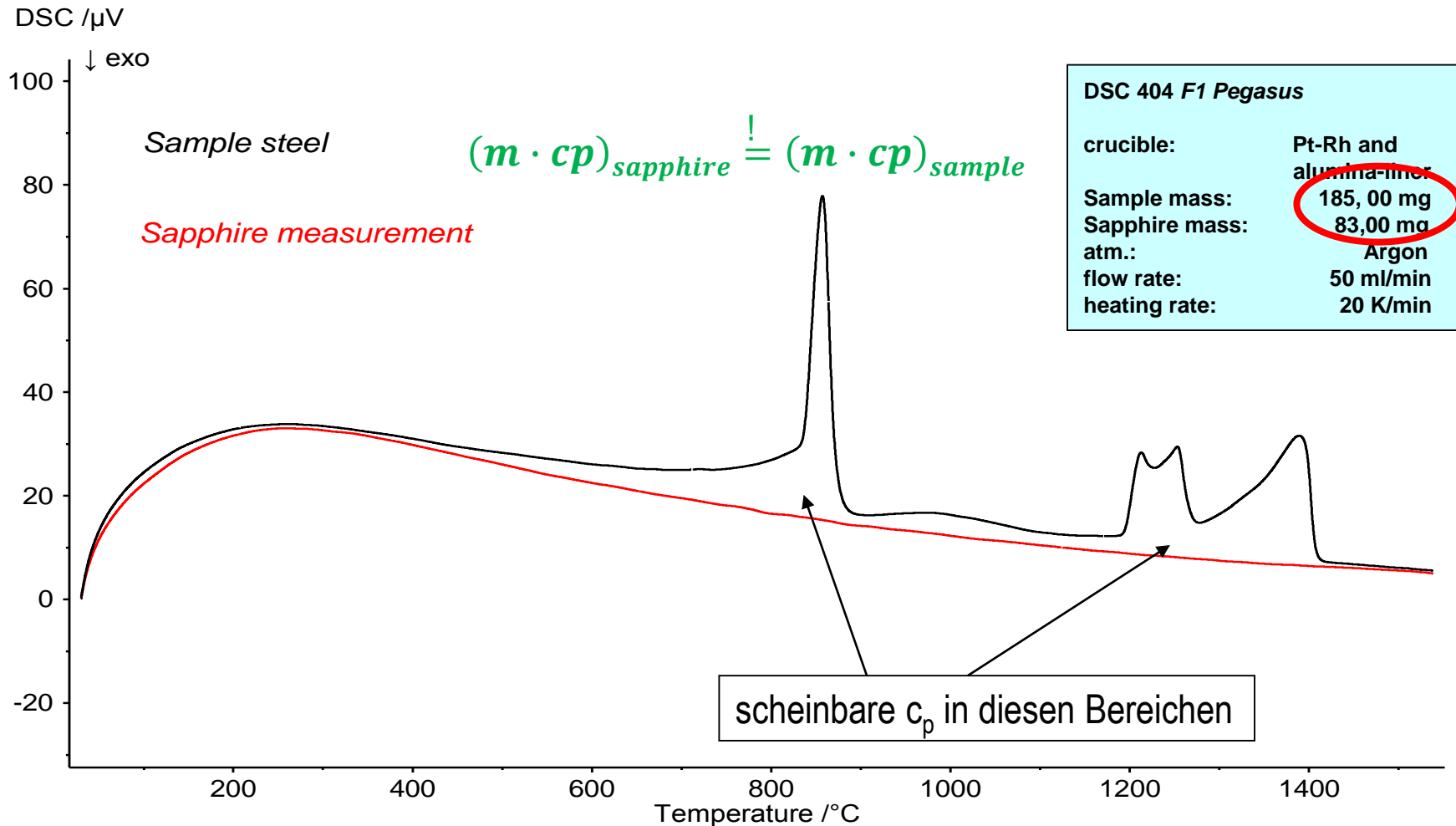
NETZSCH



Kombinierte Messunsicherheit

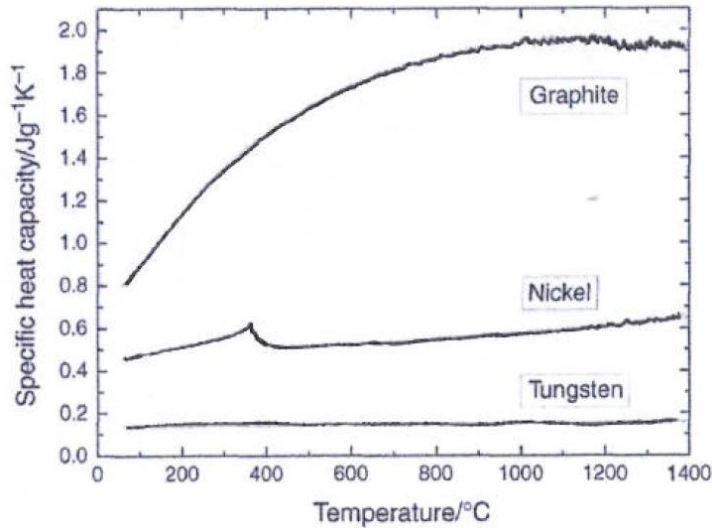
Einflussfaktor $m \times c_p$ von Probe und Standard

Ideal ist es, den Wärmestrom (**DSC-Signal in μV**) einer Probe so equivalent wie möglich an den Wärmestrom des Standards anzupassen.

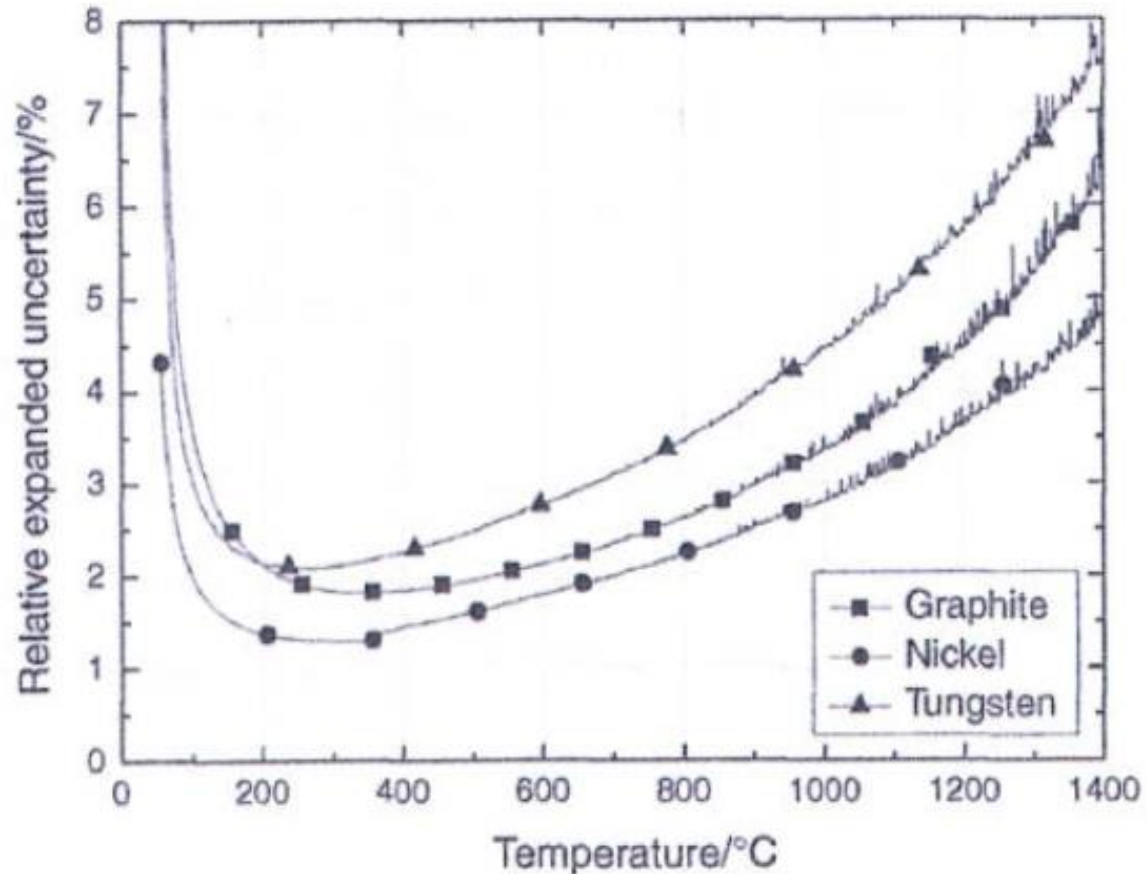


Ergebnisse von c_p -Messungen (an W, Ni and Graphit) und deren (kombinierte) Messunsicherheiten.

NETZSCH DSC 404 (3 Unterschiedliche Instrumente/Sensoren, Rh bzw. Pt-Öfen), Pt+Al₂O₃-liner

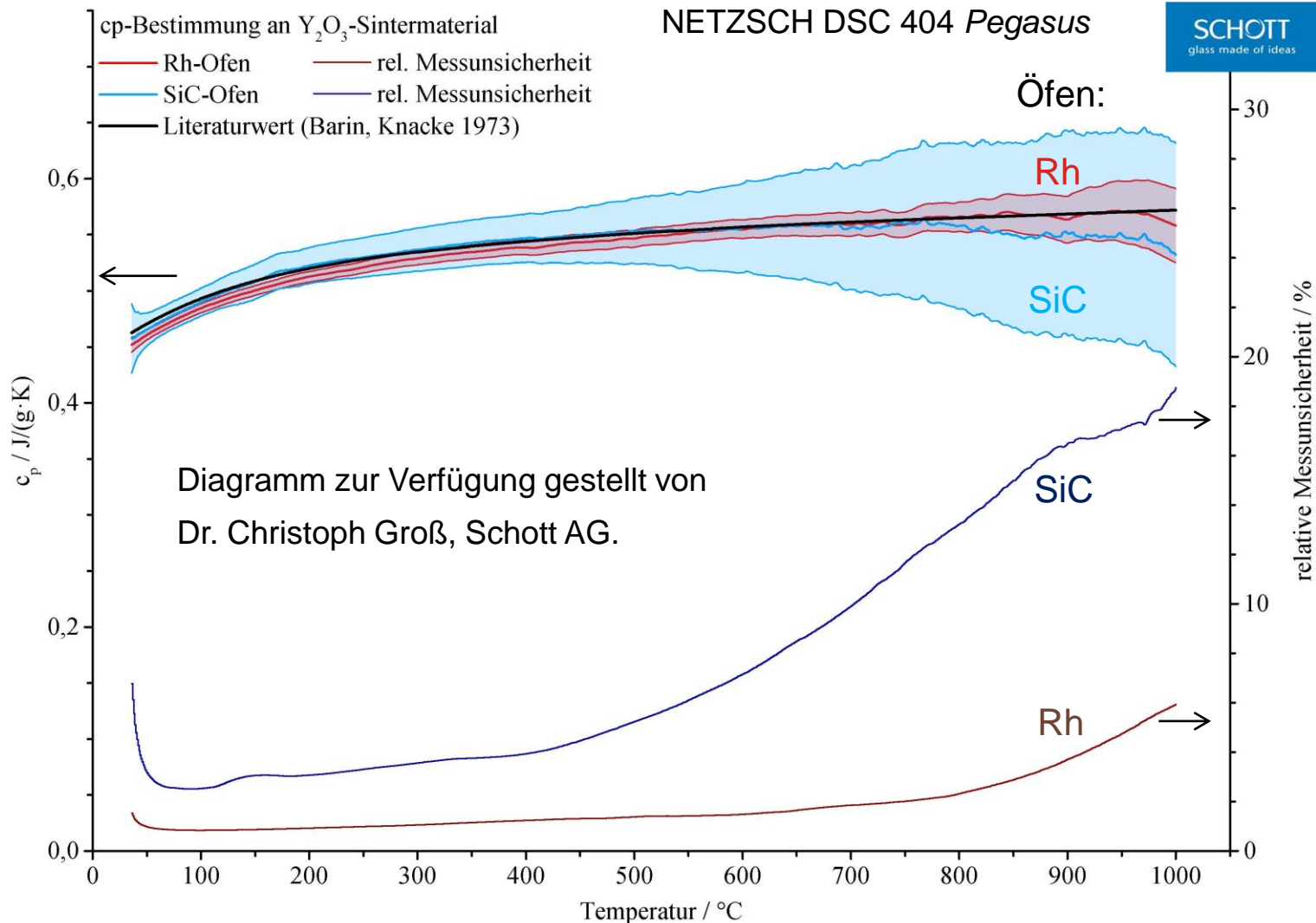


Steigerung der Unsicherheit auf mehrere %!!



B. Wilthan et al., Uncertainty budget for high temperature heat flux DSCs,
J Therm Anal Calorim (2014) 118:603-611

Weitere Daten zur kombinierten Messunsicherheit von c_p an Y_2O_3 Sintermaterial.



Genauigkeit einer typischen c_p -Messung

NETZSCH

DSC 404 F1 Pegasus®	
Crucible:	Graphite
Sample mass:	370,00 mg
Reference mass:	42,00 mg
atm.:	Argon
flow rate:	50 ml/min
heating rate:	20 K/min

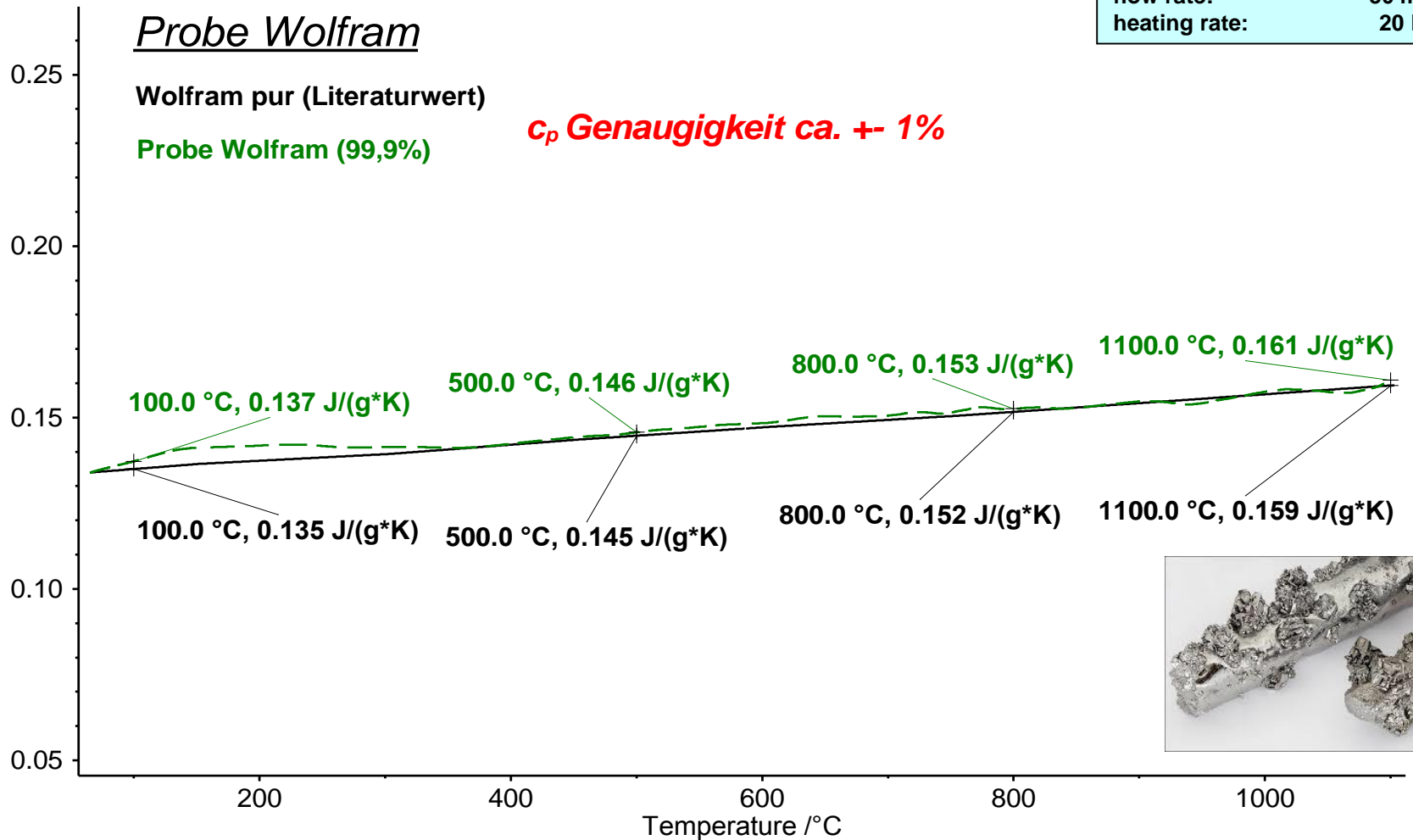
C_p / (J/(g*K))

Probe Wolfram

Wolfram pur (Literaturwert)

Probe Wolfram (99,9%)

c_p Genauigkeit ca. $\pm 1\%$



- Auf die Tiegelart achten
(z.B. hinsichtlich DSC-Performance, chem. Beständigkeit zur Vermeidung von Wechselwirkung).
- Verwendung von Tiegel Deckeln bei DSC-Messungen!
- Die Auswahl der Gasatmosphäre bzw. deren Reinheit, OTS
- Überprüfung der Messunsicherheit durch Überprüfung der Reproduzierbarkeit.
- Anpassung/Optimierung geeigneter Parameter
(z.B. $m \times c_p$ von Probe und Standard, Heizrate).

Vielen Dank !!