

# Differenz - Thermoanalyse DTA

|| Funktionsprinzip, Methode  
u. Anwendungsbereich

|| Das DTA-Signal  
Zustandekommen u. Merkmale

|| DTA und DSC  
Gibt es einen Unterschied?

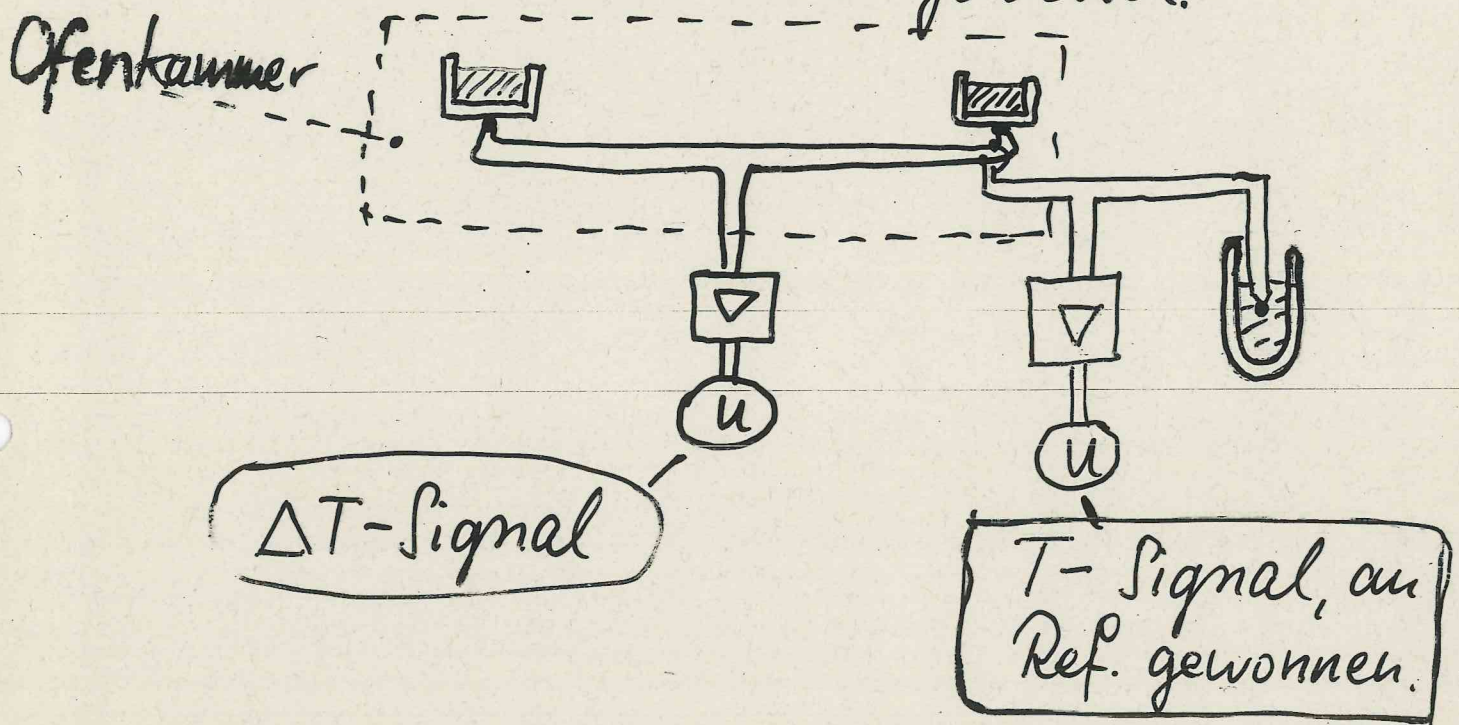
|| DTA und TG ergibt STA

|| Beispiele u. Beidientips.

# Differenz - Thermoanalyse (DTA)

Prinzip: Suche nach Singularitäten im Temp.-Verlauf der spez. Wärme.

Weg: Materialprobe u. "Referenzprobe" werden exakt gleicher Temp.-Behandlung unterzogen u. die Temp.-Differenz zwischen Probe u. Referenz gemessen.



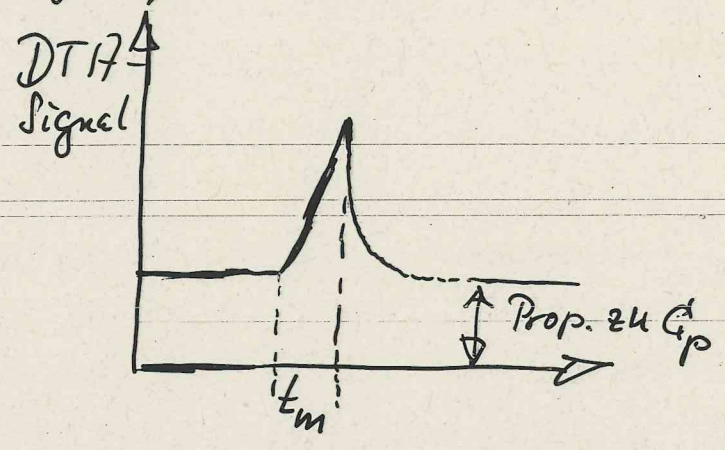
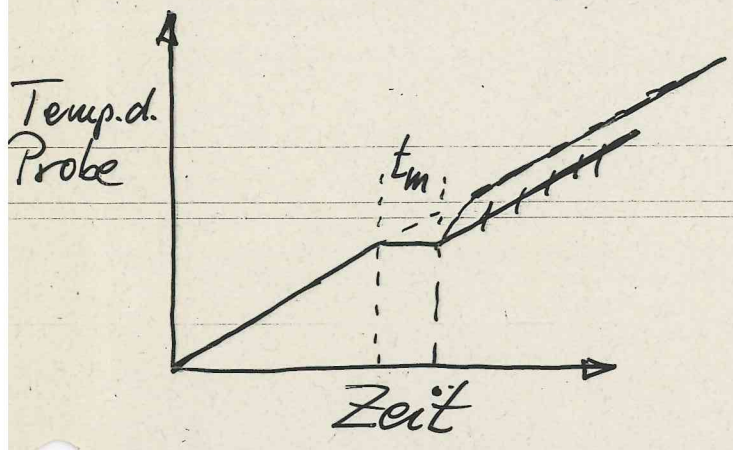
Anwendung:

- Bestimmung von Phasendiagrammen
- Rasche Suche nach interessanter Mat.-Umwandlungen
- Mat.-Identifikation

# Zustandekommen des DTA-Signals:

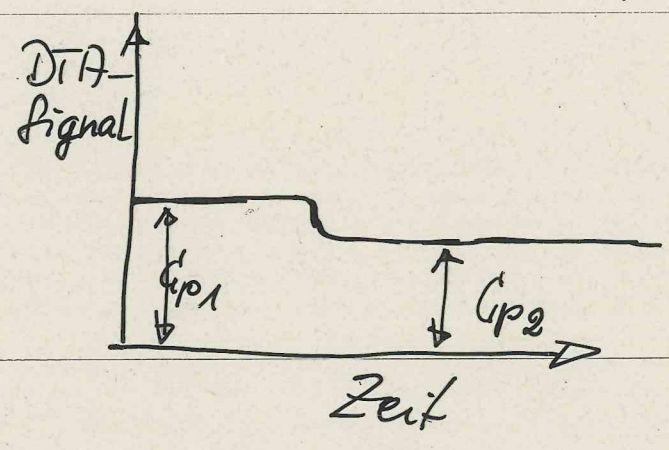
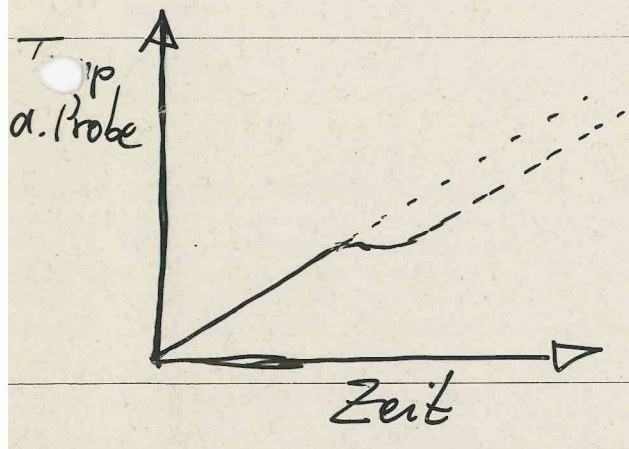
## Phasenumwandlungen 1. Ordnung:

z.B.: Aufschmelzvorgang



Während der Haltephase bleibt die Temp. der Probe hinter der Ref.- (und Ofen-) Temperatur zurück.

## Zum Vergleich für Umwandl. 2. Ordnung:

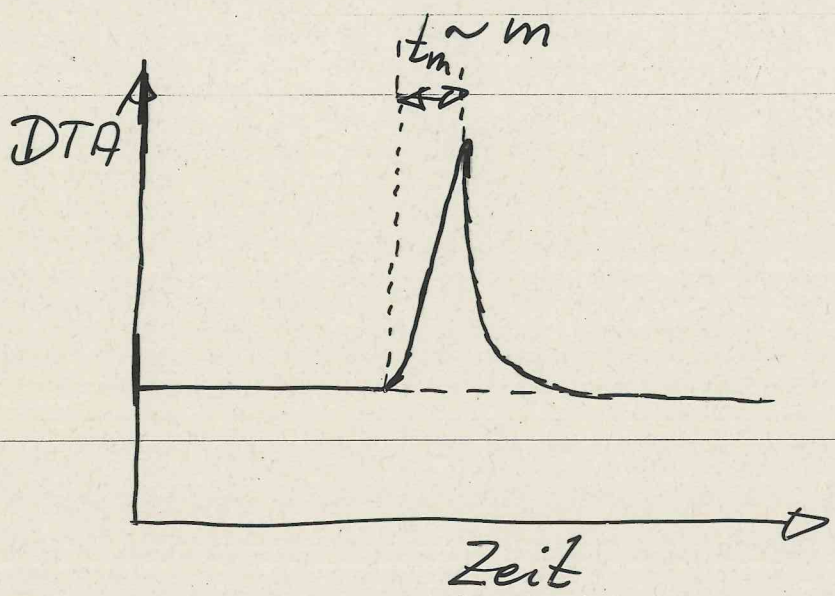


# Zustandekommen des DTA-Signals:

- Die Temperaturdifferenz zwischen beiden Tiegeln bewirkt entsprechend unterschiedliche Wärmeströme.
- Die Fläche unter den Extrema kann folglich als Energiebetrag interpretiert werden.
- Die Breite der Anstiegsflanke ist der Substanzmenge proportional

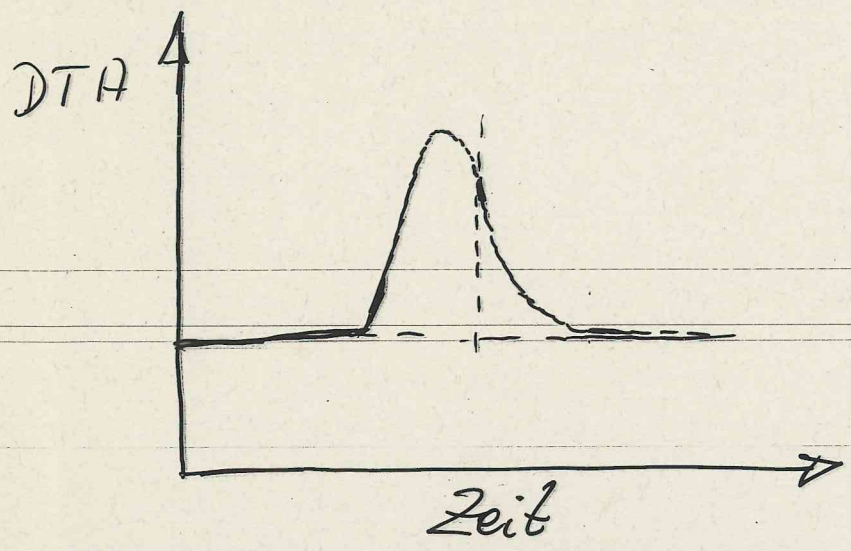
## Typische DTA-Signale

Einstoffsystem oder kongruent schmelzendes System.



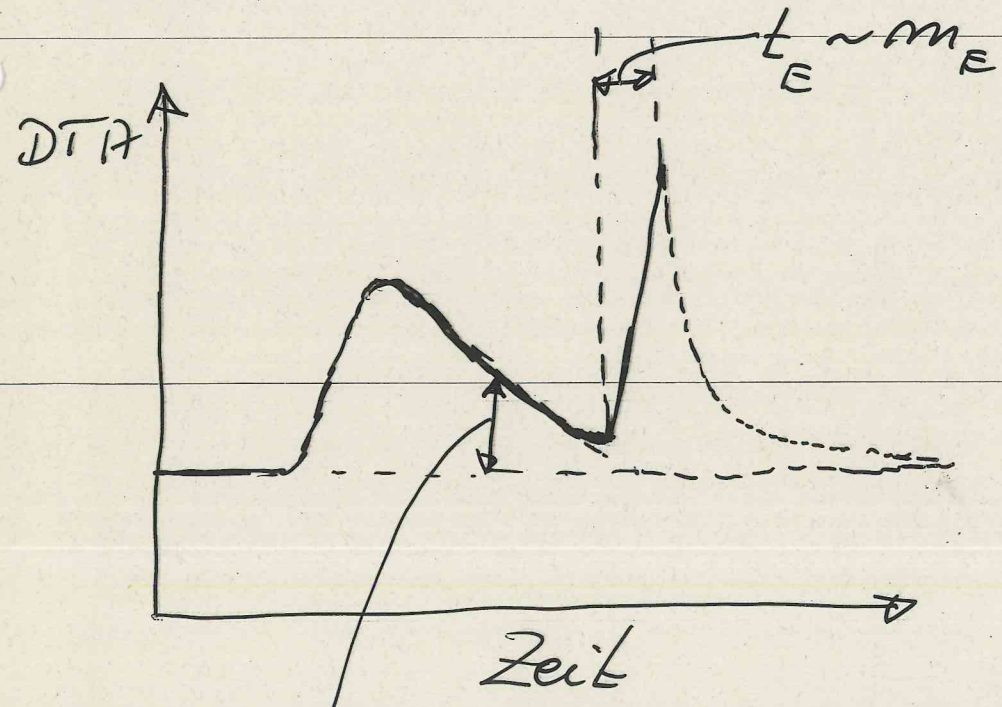
Schmale "Peaks" mit steiler Anstiegsflanke u. exponentiellem Abfall zurück auf die Grundlinie.

# System mit geneigter Liquidus-Linie (Fläche)



Gegenüber Einstoffsystem Peak verbreitert.  
 Beginn des exponentiellen Abfalls markiert  
 das Ende des Aufschmelzvorgangs.

## System mit geneigter L.-Linie u. Eirilaufen in ein Eutektikum.

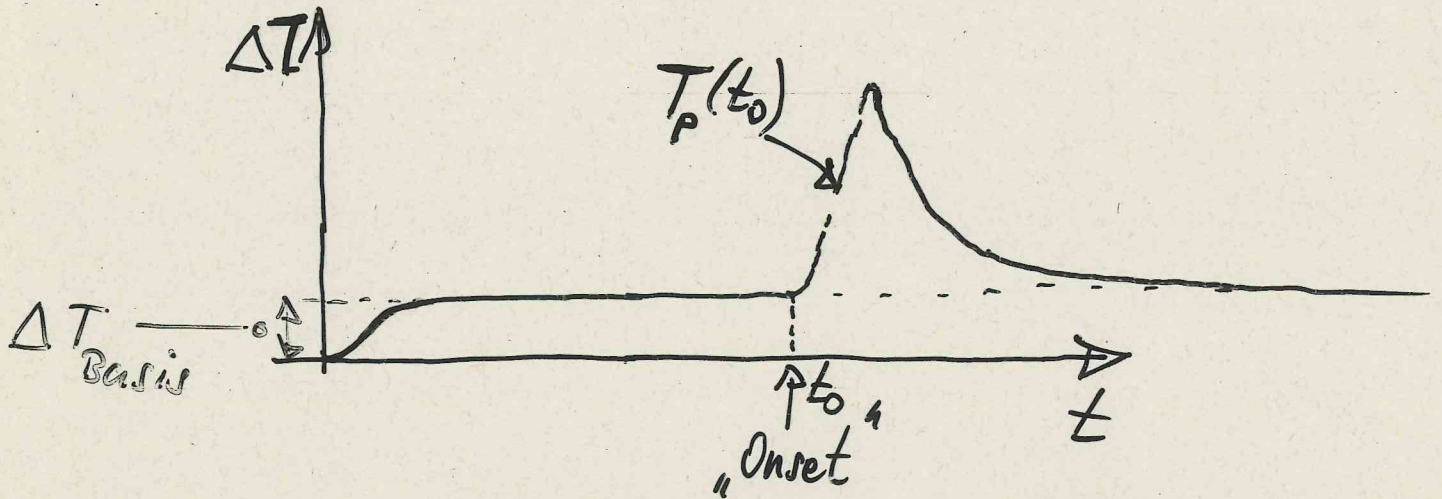


$\Delta T \sim$  der pro Zeiteinheit umgesetzter  
 Substanzmenge.

# Der DTA-Peak für Schmelz- u. Erst.-Vorg.

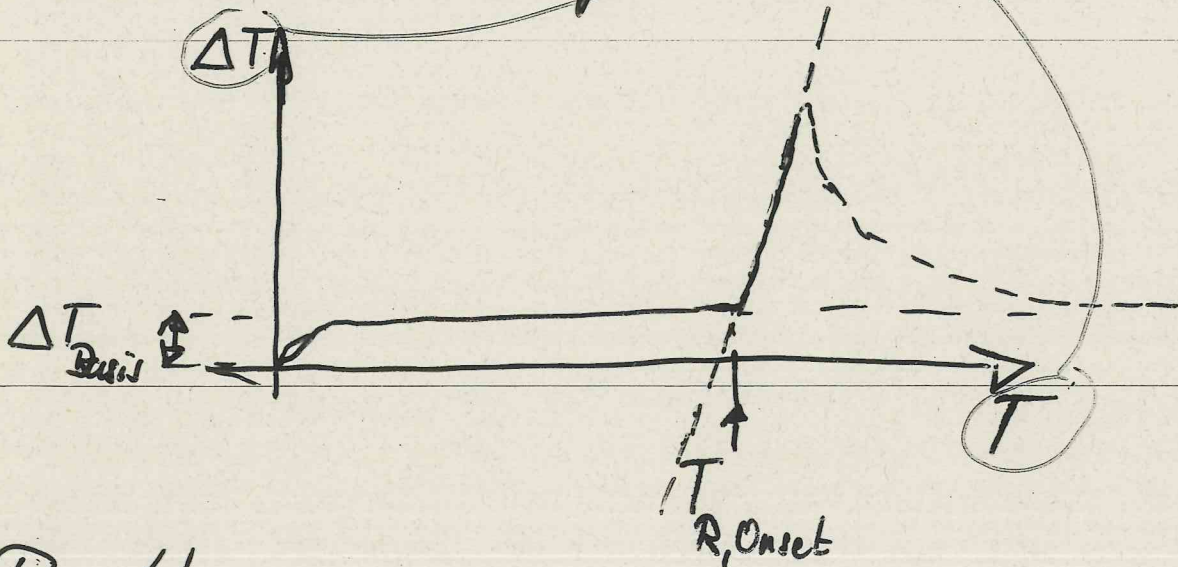
## Charakt. Merkmale

Idealfall: Schmelzen eines Einstoffsystems. (z.B. Gold)



bzw. nach Kurvenumwandlung:

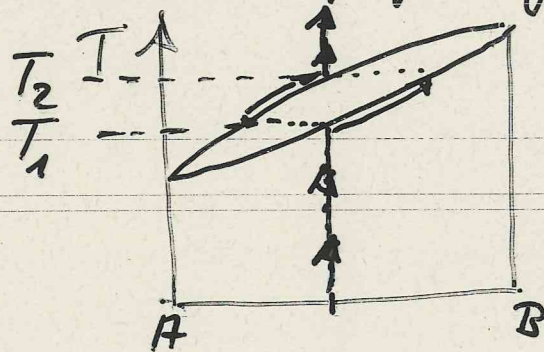
Bei gleicher Skalierung der Achsen wäre dies die Winkelhalbierende



Beachte: Angezeigt wird stets die Temp. der Ref.-Probe

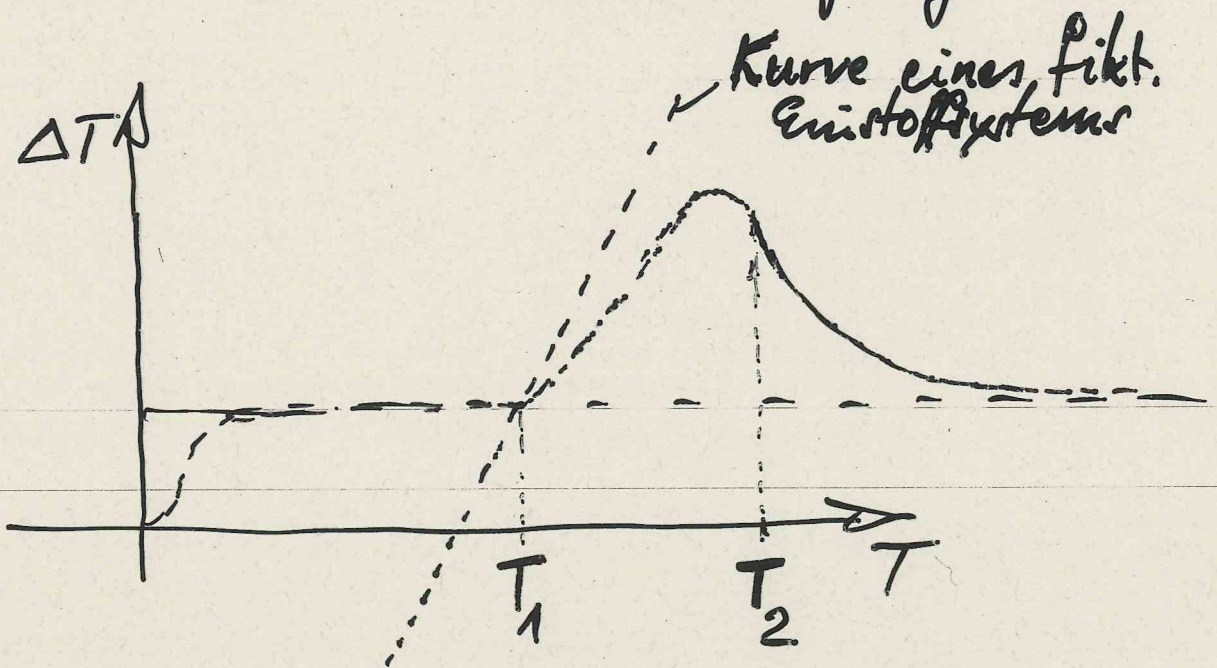
$$\Rightarrow T_{Sm} = T_{p, Onset} = T_{R, Onset} - \Delta T_{Basis}$$

Zweistoffsystem  
 (Mischkristallbildung, geneigte Liquidus-Linie)



"Zustandswege"  
 "markiert im  
 Ph.-Diagramm"

DTA - Signal f. Schmelzvorgang

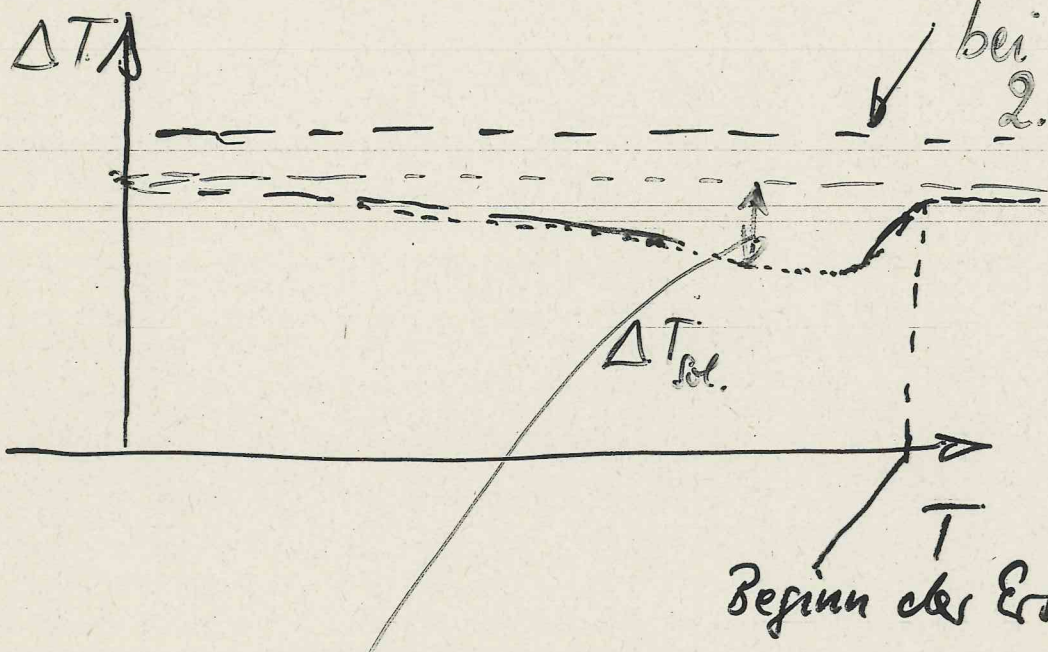


Bei "hinreichend langsamer" Prozessführung  
 markieren  $T_1$  u.  $T_2$  das Durchstoßen durch  
 die Liquidus- u. die Solidus-Linie.

↳ DTA-Prinzip

Zweistoffsystem mit stark geneigter Liquidus - Linie:

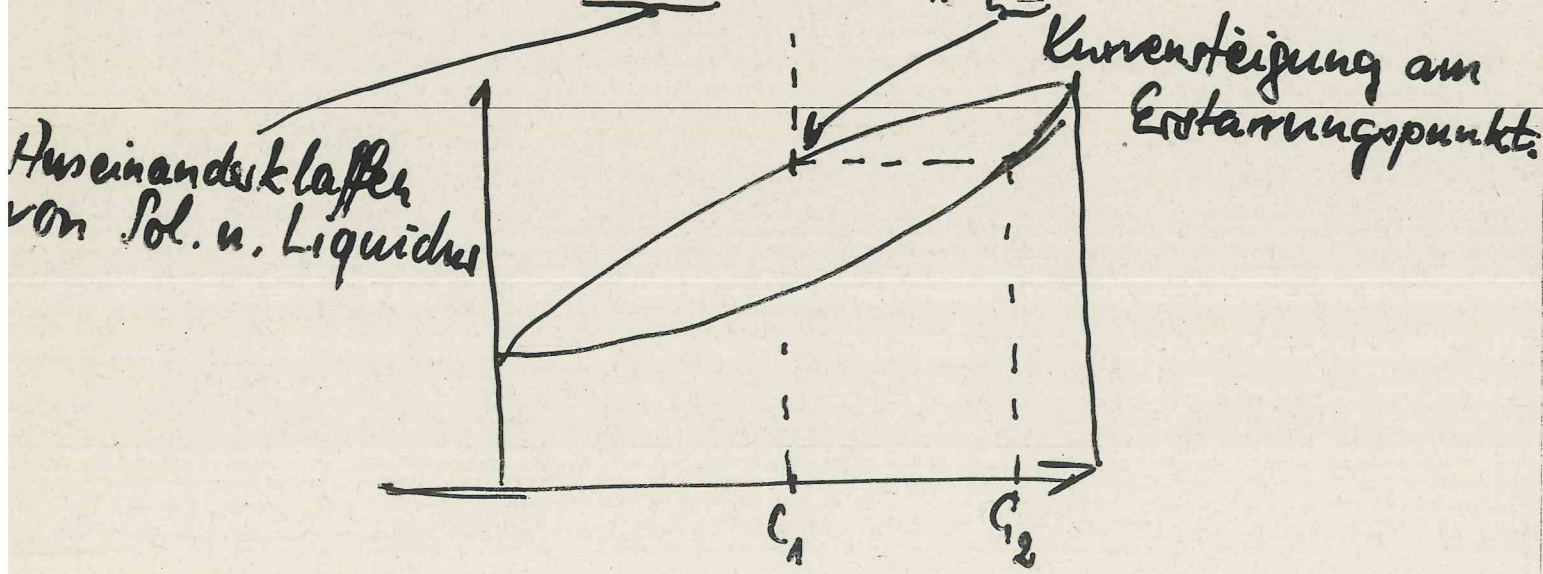
Ähnlich wie bei Überg. 2. Ordnung



scheinbar erhöhte spez. Wärmekap.  $\frac{\Delta H_{\text{Erst}}}{\Delta T}$

Der während der Erstarrung erkennbare Abstand zur Grundlinie weist auf die Anordnung von Solidus u. Liquidus hin

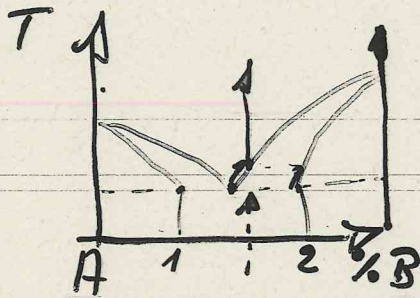
$$\Delta T_{\text{sol}} \sim \frac{\Delta H_{\text{Erst}}}{\Delta T} \sim \frac{M}{(c_2 - c_1) + (\Delta c_L - c_L) \cdot \frac{\Delta T}{T}}$$



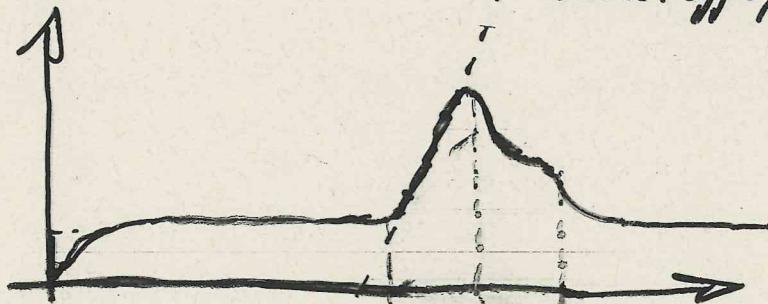


Weitere, interessante Spezialfälle:

Schmelzen eines eutekt. Systems



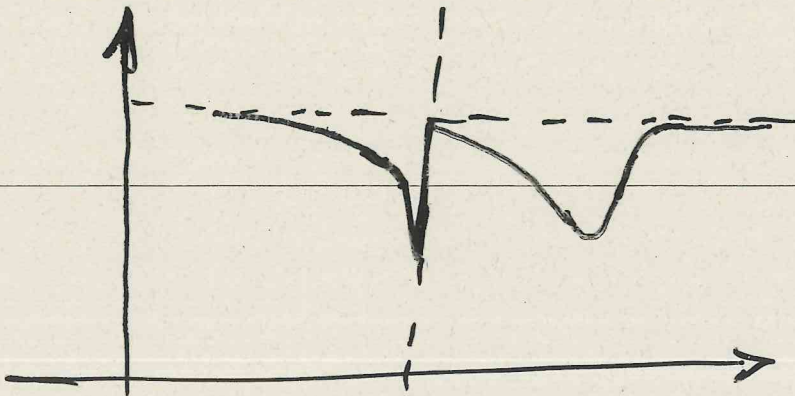
Peaksteigung für  
Einstoffsystem



Eutekt.  
Grenzschmelz

feste Phase  
2. Schmelzst.

umgekehrte Richtung (Erstarrung)



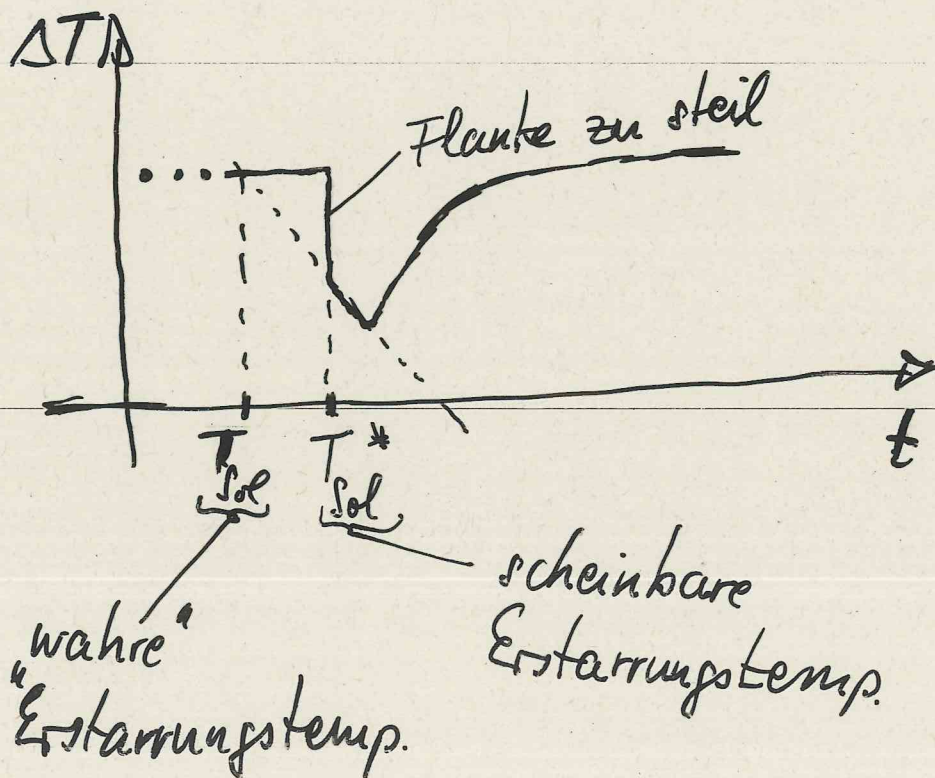
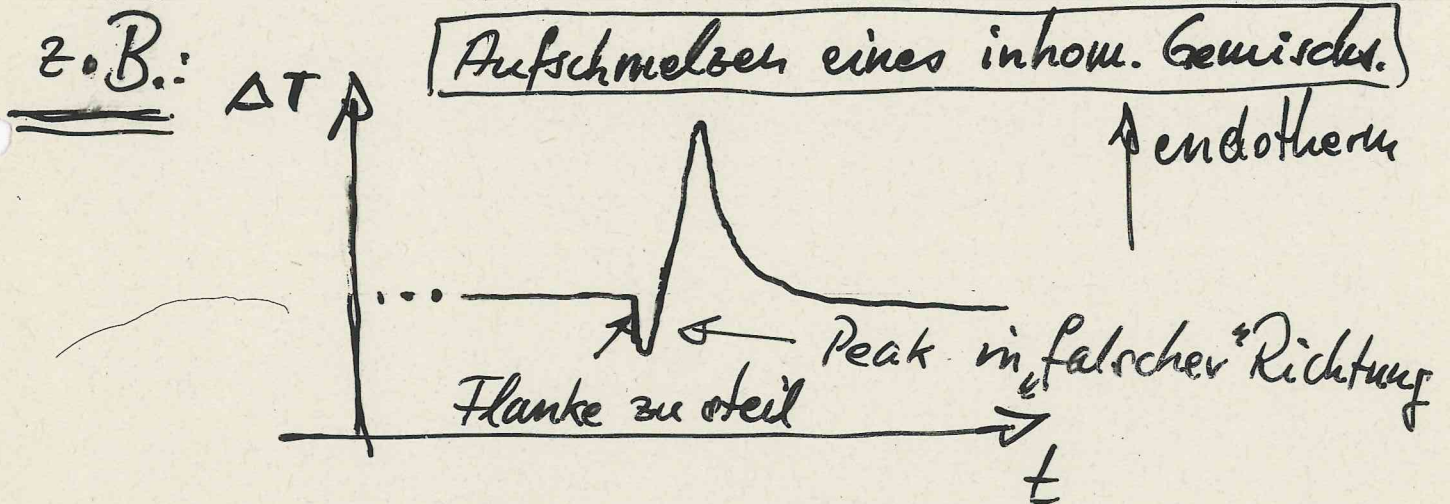
Peaksteigung  
f. Einstoffsystem

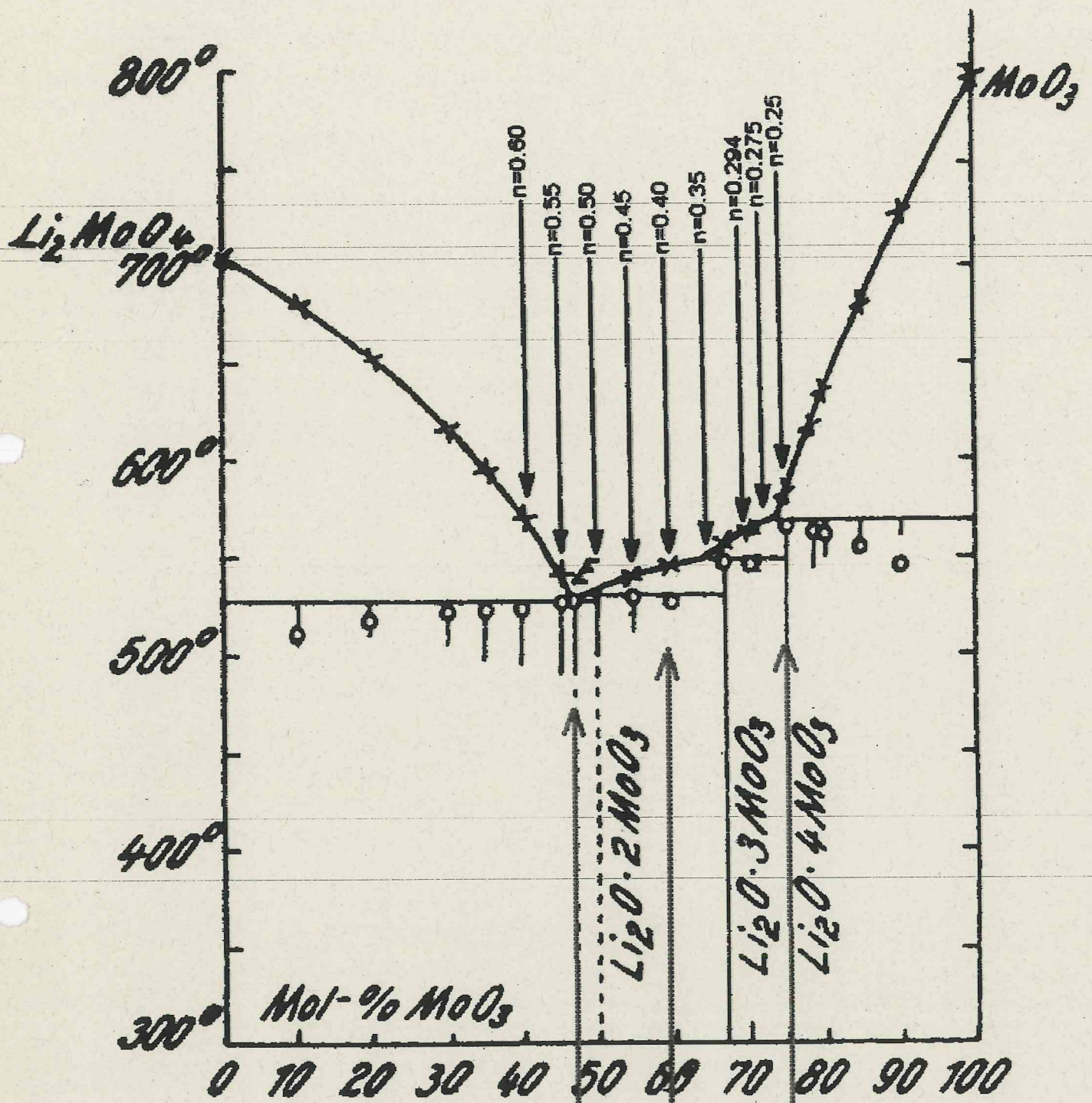
Ähnlich, aber schwieriger wegen kin. Hemmung: Peritektika

Unterkühlungen, Reaktionen...

Allgem.: Abläufe fern vom Gleichgewicht

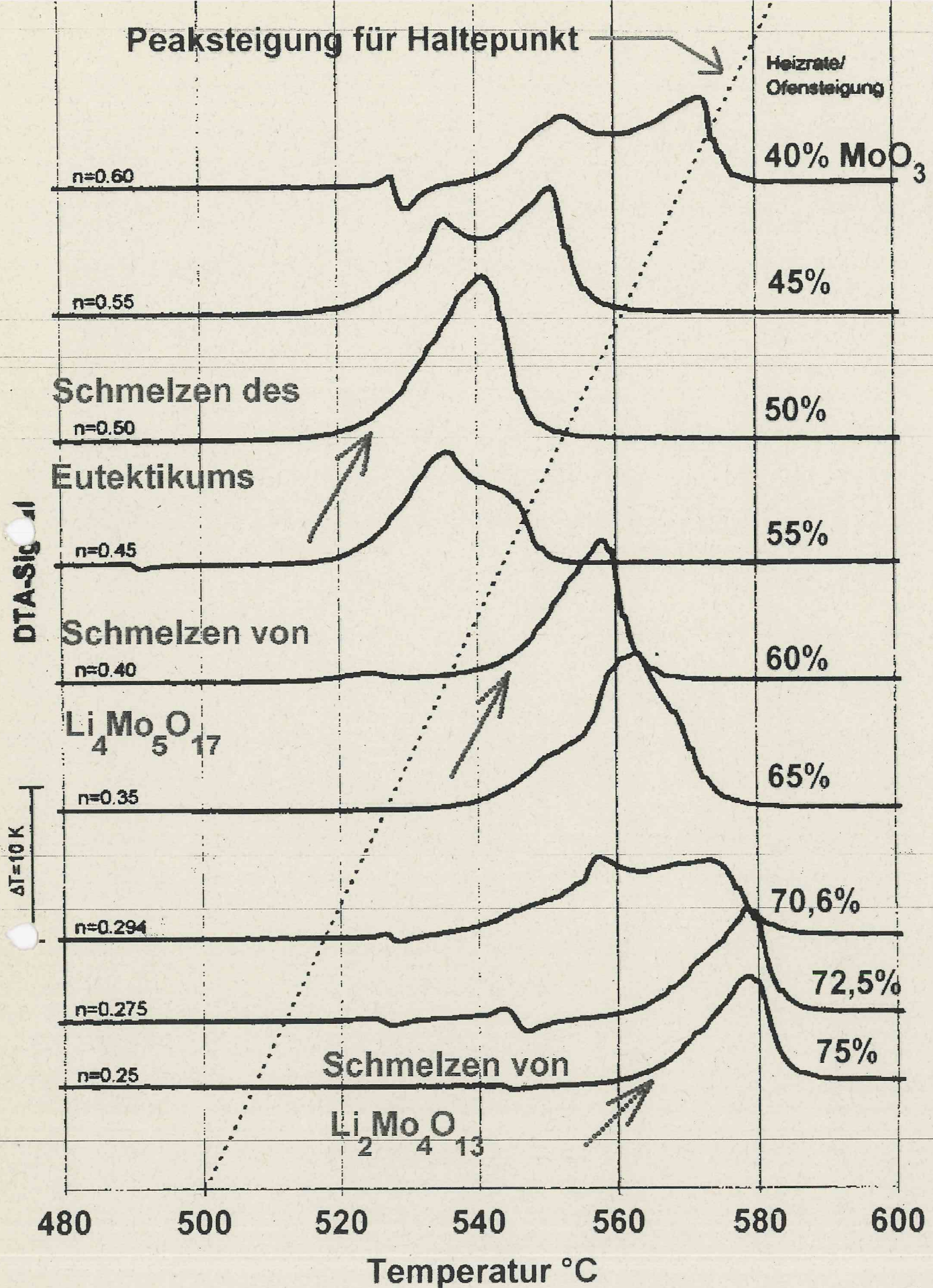
Allgemein erkennbar an  
"unerlaubten" Kurvenmerkmalen:





Das System  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ - $\text{MoO}_3$

Eutektikum  $\text{Li}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$   $\text{Li}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$



DTA-Signale, Aufheizvorgang

Signal - Entstehung bei der DTA  
 bzw. von DTA zu DSC (genauer)

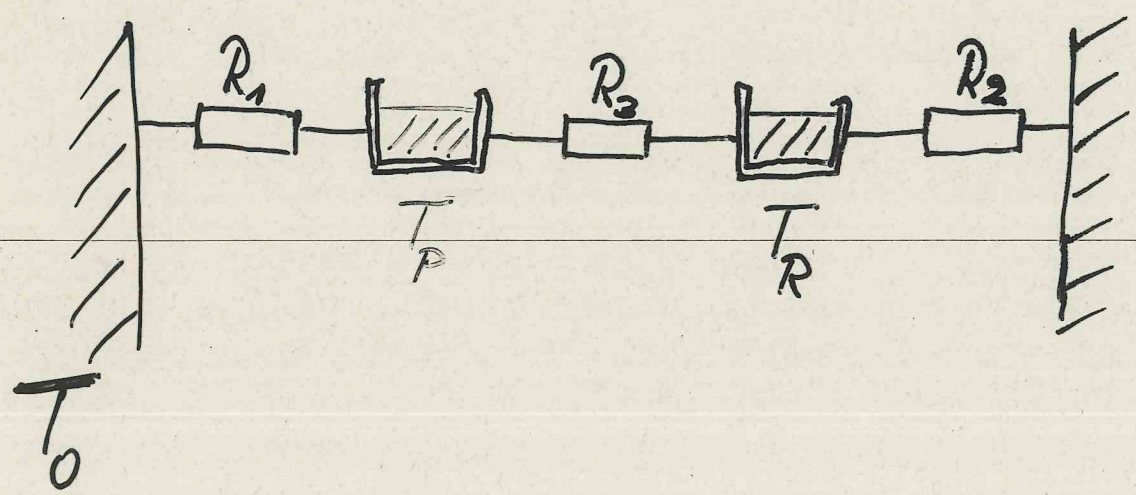
Nützlich sind die Modellvorstellungen:

Lineare Wärmeleitungs-Gleichung:

$$\Delta T = R \cdot \dot{Q} \quad \left( \begin{array}{l} \text{in Analogie} \\ \text{zu } U = R \cdot I \end{array} \right)$$

/                      \  
 Wärme-                      Wärmestrom  
 Übertragungs-  
 Widerstand

Wärmefluss - Schema für Ofen



mit  $R_1 = R_2$

Damit ergibt sich für die Wärmeflüsse  
zu Probe und Referenz:  
 (Annahme  $T_0 > T_R > T_P$ , also Aufheizen)

$$\Phi_R = \frac{T_0 - T_R}{R_1} - \frac{T_R - T_P}{R_3}$$

Zufluß  
von Ofenwand
Abfluß zur  
Probe

$$\Phi_P = \frac{T_0 - T_R + T_R - T_P}{R_1} + \frac{T_R - T_P}{R_3}$$

$$\Rightarrow \boxed{\Phi_P = \Phi_R + \Delta T_{RP} \cdot \frac{1}{\tilde{R}}} \quad \text{mit } \frac{1}{\tilde{R}} = \frac{1}{R_1} + \frac{2}{R_3}$$

„Extra-Wärmefluß“  
zur Probe

⇒ Bei reproduzierbaren Übertragungs-  
Widerständen

$R_1$  (Probe ↔ Ofen)

und  $R_3$  (Probe ↔ Referenz)

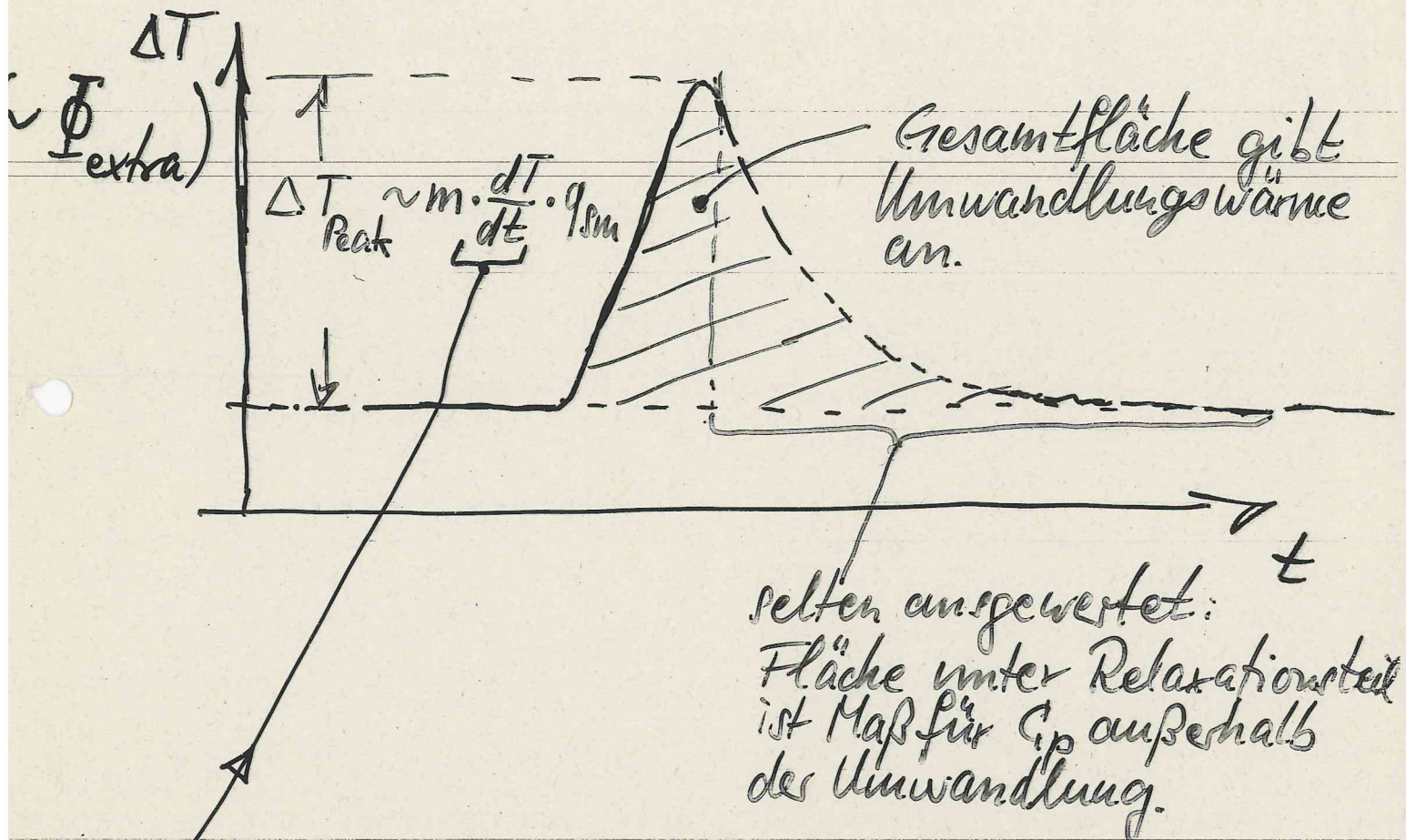
ist der Zusammenhang zwischen Wärmestrom  
und  $\Delta T_{RP}$  (DTA-Meßsignal) durch Eichung  
bestimmbar.

⇒ Möglichkeit zur Kalorimetrie

⇒ (Wärmestrom-) „DSC“

# Der DTA-Peak

## Abmessung und Energiebeträge



Charakt. Schwäche der DTA-Methode:  
DTA ist dyn. Meßmethode  
Signal wird schwach ausgeprägt für  
langsame Prozeßführung.

⇒ alternative Methoden  
manchmal wünschenswert

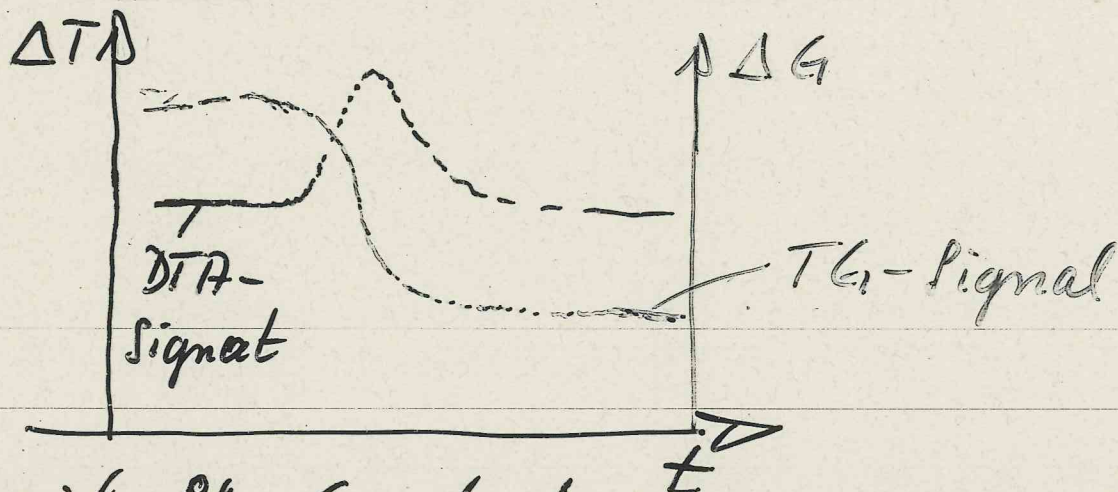
Kombination von DTA mit TG

→ "STA" "Thermogravimetrie"

Prinzip einfach:

Probe wird während DTA-Exp. gewogen

→ Verdampfungen, Gasabgabe, Oxidationsvorg. ...  
werden aufgedeckt



Beispiel für Gasabgabe (z.B. High  $T_g$  nahe Schmelzpkt.)



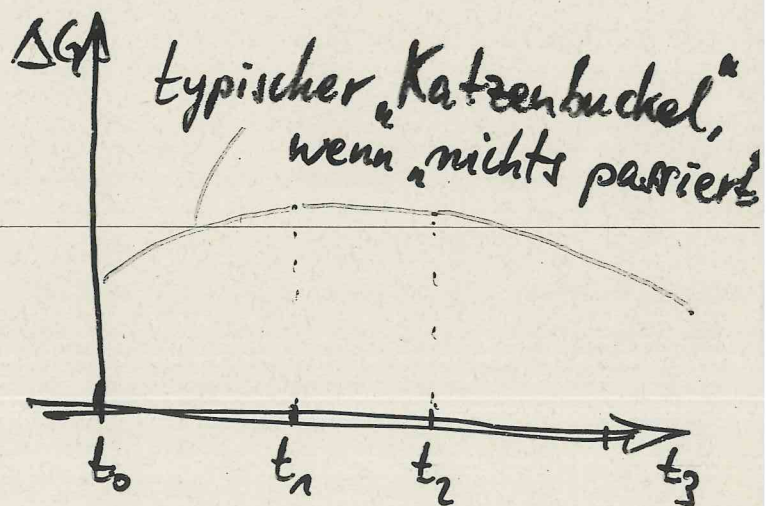
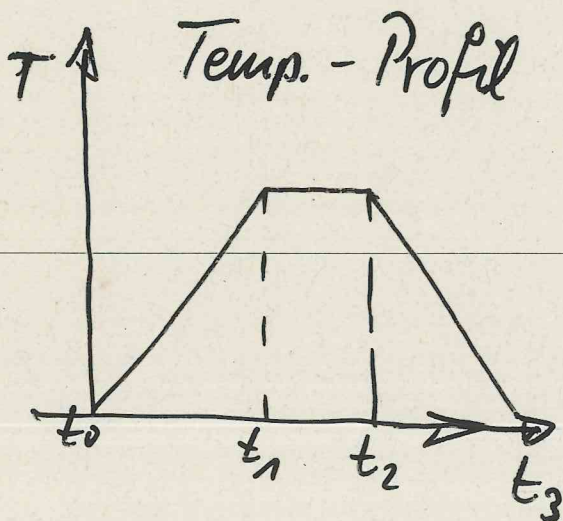
# Besonderheiten des TG-Signals bei der STA:

- 1.) Um die Relation zum DTA-Signal herzustellen ist die Differenzierung des TG-Signals empfehlenswert

→ DTG

TG-Signal fällt bei Messung "eine Ordnung niedriger" an, als das DTA-Signal.

- 2.) Das TG-S. wird rel. stark durch den Auftrieb der Tiegel und der Probenträger-Teile beeinflusst.



Besonderheiten, Empfehlungen, ...  
beim Betrieb der (Netzsch-) STA-Anlage:

? Betrieb evakuiert oder mit Schutzgas?

→ Betrieb unter Schutzgas gibt  
wegen stabilerer Wärmeübertragung  
wesentlich bessere Kurven.

Therm. "Koppelgas" ist nützlich.

→ bei "tiefen" Temperaturen ist  
Gasdruck zu vermindern, um  
nichtstationäre Konvektion zu  
verhindern.

Evtl. müssen Regelparameter (P I D)  
eingestellt werden.

"Adaptive" Regelung und DTA  
vertragen sich nicht.

Aktuelle Software erfordert  
gelegentlich Überlistung