

# Differenz-Thermoanalyse (DTA)

---

Anleitung für das F-Praktikum

**Fachbereich Physik  
Physikalisches Institut  
Goethe Universität Frankfurt**

Betreuer: Prof. Dr. Cornelius Krellner  
Email: [krellner@physik.uni-frankfurt.de](mailto:krellner@physik.uni-frankfurt.de)  
Tel.: 069 – 798 47295  
Stand: Oktober 2022

Versuch findet im Labor \_0.418 (Bauteil 4, 1. UG) der AG Krellner statt. Treffpunkt Raum \_0.403.

# Differenz-Thermoanalyse (DTA)

---

## Worum geht's?

- Bestimmung von fest-flüssig-Phasendiagrammen
- Identifikation von Phasenumwandlungen
- Bestimmung von Umwandlungsenthalpien

## Was wird gemacht?

Mittels einer Apparatur zur Differenz-Thermoanalyse werden für verschiedene Proben Singularitäten im Temperaturverlauf der spezifischen Wärmekapazität bestimmt und damit das Schmelz- und Erstarrungsverhaltens der Probe analysiert.

## Was wird gelernt?

- Typische Merkmale von Phasendiagrammen
- Thermodynamische Grundlagen zur Beschreibung und Klassifizierung von Phasenübergängen
- Verständnis von DTA-Messdaten
- Thermometrie bis 1500°C
- Umgang mit Vakuumpumpen

## Wofür ist das interessant?

- Bestimmung von Phasendiagrammen
- Kristallzüchtung
- Materialentwicklung und Charakterisierung
- Temperaturmesstechnik
- Arbeit unter Schutzatmosphäre

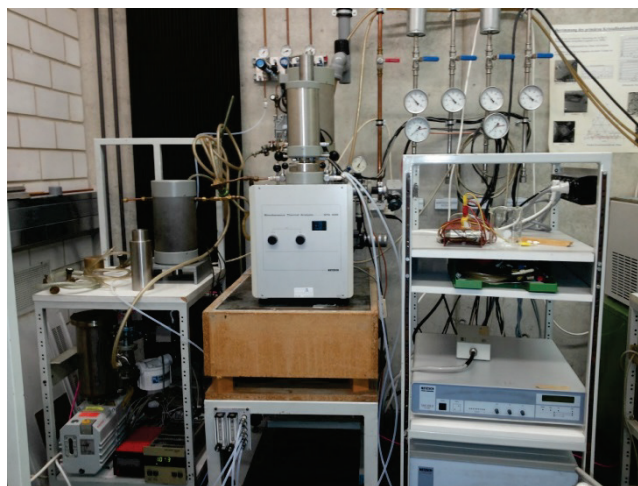


Abbildung 1: Messapparatur STA 409 der Firma Netzsch für DTA/TG Messungen

## 1. Aufgabenstellung

Aufnahme und Interpretation kombinierter Differenz-Thermoanalyse (DTA) und Thermogravimetrie (TG) Messkurven für Schmelzen und Erstarren eines Einstoffsystems (Gold) und eines Zweistoffsystems  $\text{AuIn}_2$ .

## 2. Versuchsaufbau

Im Rahmen des Praktikums werden kombinierte DTA/TG-Messungen mit der Messapparatur STA 409 der Firma Netzsch durchgeführt (Abb. 1). Das Gerät ist mit einem Hochtemperatur-Rohröfen mit SiC-Heizelementen ausgestattet und erlaubt Messungen von Raumtemperatur aufwärts bis zu einer Maximaltemperatur von  $1450^\circ\text{C}$ . Der Ofen ist mit einem Schutzrohr für Gasdurchleitung ausgerüstet, das bis ca.  $10^{-3}$  mbar vakuumdicht ist. Als Tiegelmaterialien für Probe und Referenz werden entweder Korund oder Platin verwendet. Je nach Versuchsführung können statische oder dynamische Probengasatmosphären (inert:  $\text{N}_2$ , Ar; reaktiv: Luft,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ) mit definierten Sauerstoff-Partialdrücken eingestellt werden. Die Temperaturdifferenz zwischen Proben- und Referenzsubstanz als Funktion der Zeit wird mittels einer Differenzschaltung zweier Pt /Pt10%Rh-Thermoelemente gemessen.

## 3. Durchführung

1. Bestimmung der Probenmasse (möglichst genau!).
2. Bestimmung der Tiegelmasse von Probentiegel und Referenztiegel (sollten möglichst gleich sein). Tiegelmaterial ist  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Korund).
3. Einbau des Probentiegels und des Referenztiegels in die Apparatur.
4. Schutzatmosphäre (Argon) in der Apparatur einstellen.
5. Temperatur-Programm eingeben: Heizen und Kühlen mit  $10\text{ K/min}$ , Maximaltemperatur ca.  $100\text{ K}$  über Schmelzpunkt.
6. Messung.
7. Ausbau der Tiegel.

## 4. Auswertung und Diskussion

1. Auswertung und Analyse der Messkurven. Diskussion der beobachteten Anomalien.
2. Bestimmung der Schmelztemperaturen und Vergleich mit Literaturwerten.
3. Bestimmung der Schmelzenthalpie und Bestimmung des Kalibrierungsfaktors mithilfe von Literaturwerten

## 5. Fragen zur Vorbereitung auf den Versuch

Informieren Sie sich vor dem Versuch über die Methodik der Auswertung von DTA- und TG-Kurven (siehe Anhang). Folgende Fragen sollten vor dem Versuch beantwortet werden können:

- (1) Thermodynamische Potentiale, Gibbs Enthalpie
- (2) Erklären Sie den thermodynamischen Unterschied zwischen Phasenumwandlungen 1. und 2. Ordnung (Ehrenfest Klassifikation).
- (3) Was ist ein kongruent schmelzendes System. Wie sieht das entsprechende Temperatur-Zusammensetzung Phasendiagramm für ein Zweistoffsystem aus.
- (4) Erläutern Sie die Gibbssche Phasenregel.
- (5) Berechnen Sie die Masse von dem benötigten Indium, wenn sie die Verbindung  $\text{AuIn}_2$  herstellen möchten und die Masse von Gold mit  $100\text{ mg}$  festgelegt ist ( $M_{\text{In}} = 114.82\text{ g/mol}$ ,  $M_{\text{Au}} = 196.97\text{ g/mol}$ ).
- (6) Erklären Sie Aufbau und Wirkungsweise eines Thermoelements (Seebeck-Effekt)

- (7) Differenzthermoanalyse: Aufbau und Messmethode, Analyse der Signale (Schmelzpeak), Energiebilanz.
- (8) Durch welche thermoanalytische Methode kann zwischen einem Schmelz- und einem Zersetzungsprozess (mit Gasbildung) unterschieden werden?
- (9) Erklären Sie die Entstehung von Auftriebseffekten in der TG-Kurve beim Aufheizen einer Probe! Wie groß ist die scheinbare Massenänderung in Luft unter Normaldruck ( $p_0 = 101325$  Pa), wenn ein Feststoff (Volumen  $V = 1 \text{ cm}^3$ ) von  $T_0 = 273 \text{ K}$  auf  $T = 1273 \text{ K}$  erwärmt wird (Dichte der Luft unter Normbedingungen:  $\rho(T_0, p_0) = 1.293 \text{ kg m}^{-3}$ )?
- (10) Welche proben- und apparaturbedingten Parameter beeinflussen die gemessenen Signale bei thermischen Analysen?

## 6. Literatur

- Lehrbuch zur Thermodynamik: z.B. W. Nolting, Grundkurs Theoretische Physik, Band 4 Thermodynamik
- Lehrbuch zu Phasendiagrammen: z.B. Wilke-Bohm, Kristallzüchtung, Kap. 1.2.1
- Grundlagen zur DTA im Anhang dieser Anleitung.

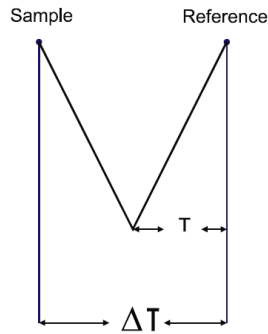
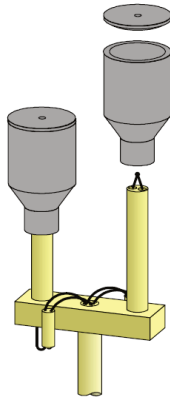
## 7. Grundlagen zur DTA

### 7.1. Einführung in die Thermische Analyse

„Thermische Analyse“ bezeichnet als Oberbegriff eine Vielzahl unterschiedlicher Messverfahren, mit denen eine physikalische oder chemische Eigenschaft einer reinen Substanz oder eines Substanzgemisches in Abhängigkeit von der Temperatur oder der Zeit gemessen wird. Hierbei wird die Probe einem kontrollierten Temperaturprogramm unterworfen. Die Thermische Analyse besitzt in den Materialwissenschaften eine Vielzahl von Anwendungen und wird routinemäßig eingesetzt, um Materialien wie Metalle, Legierungen, Keramiken, Gläser, Polymere, Komposite usw. zu charakterisieren. Die wichtigsten Methoden der Thermischen Analyse sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Besonders hervorzuheben sind die *DTA* (*Differenzthermoanalyse*), die *TG* (*Thermogravimetrie*) und die *DSC* (*Differential Scanning Calorimetry*). Auf diese drei Methoden und ihre speziellen Anwendungsbereiche wird in den Abschnitten 7.2 - 7.5 genauer eingegangen.

Methoden	Symbol	Messgröße
Differenz-Thermoanalyse	DTA	Temperaturdifferenz zwischen Probe und Vergleichsprobe
Thermogravimetrie (engl.: Thermogravimetric Analysis)	TG	Masseänderung
Simultane Thermische Analyse (= Kombination aus DTA und TG)	STA	(siehe DTA und TG)
Dynamische Differenzkalorimetrie (engl.: Differential Scanning Calorimetry)	DSC	Wärmestromdifferenz zwischen Probe und Vergleichsprobe
Thermische Gasanalyse (engl.: Evolved Gas Analysis)	EGA	Art und Menge der abgegebenen Gase

**Tabelle 1:** Methoden der Thermischen Analyse



**Abbildung 2:** DTA Probenhalter mit 2 Thermoelementen am Proben- und Referenztiegel. Damit wird die Temperaturdifferenz  $\Delta T$  zwischen Probe und Referenz direkt bestimmt. Aus Netzsch – Application Notes von E. Kaisersberger.

## 7.2. DTA (Differenz-Thermoanalyse)

Bei der DTA wird die Temperatur der zu untersuchenden Probe im Vergleich zur Temperatur einer Referenzsubstanz aufgenommen, wobei beide innerhalb der DTA-Apparatur mit einer konstanten Rate aufgeheizt oder abgekühlt werden (siehe Abb. 1, 2). Das *Referenzmaterial* soll gegenüber der Umgebung chemisch inert und im gesamten Temperaturmessbereich stabil sein. Als Referenz für keramische Proben wird zwischen Raumtemperatur und 1200°C meist  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Korund) eingesetzt; für metallische Proben kann auch ein Stück reines festes Metall (z.B. Molybdän) verwendet werden, das eine ähnliche Masse wie die Probensubstanz aufweisen sollte. DTA-Messungen werden üblicherweise unter einer Inertgas-Atmosphäre (Ar, He,  $\text{N}_2$ ) durchgeführt; es können jedoch auch chemische Reaktionen der Probe mit einem reaktiven Gas untersucht werden (z.B. Oxidation / Reduktion). Durch zwei entgegengesetzt geschaltete Thermoelemente (eines befindet sich bei oder in der Probe, das andere bei oder in der Referenzprobe) wird die Temperaturdifferenz gemessen, die in der Messkurve als Funktion der Zeit angezeigt wird (Abb. 2). Die Messkurve gibt Auskunft über Reaktionstemperatur, Reaktionswärme (qualitativ-halbquantitativ) und gegebenenfalls Reaktionsablauf. Wird bei der Reaktion Wärme verbraucht, erhält man einen *endothermen* Wärmeeffekt, falls Wärme freigesetzt wird, einen *exothermen* Wärmeeffekt. Die Messkurve des leeren Gerätes, d.h. ohne Probe und Probenbehälter, wird *Nulllinie* genannt. Als *Grundlinie* wird oftmals die Messkurve des Geräts mit leeren Probenbehältern bezeichnet. Die *Basislinie* ist derjenige Teil der Messkurve, in dem keine Probenreaktion stattfindet. DTA-Messapparaturen sind kommerziell für Temperaturen bis etwa 2000°C erhältlich.

## 7.3. TG (Thermogravimetrie)

Die Thermogravimetrie charakterisiert die *Masseänderung* einer Probe, die einer bestimmten Aufheiz- oder Abkühlrate unterworfen wird. Die Messung erfolgt unter definierten Gasatmosphären (inert / reaktiv) und Gasströmungsbedingungen (statisch / dynamisch) oder unter Vakuum. Oft wird die TG in Kombination mit der DTA eingesetzt (STA, siehe Abschnitt 7.4). Zur Bestimmung von Masseänderungen werden in den TG-Apparaturen (*Thermowaagen*, engl. „thermobalance“) verschiedene Waagenkonstruktionen mit unterschiedlichen Empfindlichkeiten verwendet (z.B. analytische Waage mit Schneidenaufgabe der Probe; Elektrowaage), wobei die Massekalibrierung über eine Referenzsubstanz oder einen Standard erfolgt. Zusätzlich zur TG-Kurve wird oft die DTG-Kurve  $dm(T)/dt$  aufgezeichnet, die aus dem Messsignal elektronisch gewonnen wird. Die DTG-Kurve ermöglicht eine bessere Trennung von Einzelschritten komplexer Reaktionen. Kleine oder schwer erkennbare Stufen in der TG-Kurve werden in der DTG-Kurve als Peaks abgebildet, aus denen die

Anfangs- und Endtemperatur einer Stufe ermittelt werden kann. Die Temperatur des DTG-Peakmaximums entspricht der Temperatur des maximalen Reaktionsumsatzes  $(dm/dt)_{\max}$ .

Die Änderung der Auftriebskraft während der Aufheizens oder Abkühlens verursacht in der TG-Kurve geringe Masseänderungen, die sich in einem Blindversuch mit der Referenzprobe erfassen lassen. Eine feste Probe mit dem Volumen  $V$  erfährt in einem Gas der Dichte  $\rho$  die Auftriebskraft

$$F_A = V \rho g \quad (1)$$

Für die isobare Temperaturabhängigkeit der Dichte eines idealen Gases gilt

$$\rho(T_0) \cdot T_0 = \rho(T) \cdot T \quad (2)$$

Aus (1) und (2) folgt für die Masseänderung  $\Delta m$  bei einer Temperaturänderung von  $T_0$  nach  $T$ :

$$\Delta m = m(T_0) - m(T) = V \rho(T_0) [1 - (T_0/T)] \quad (3)$$

Die Thermogravimetrie wird insbesondere verwendet für:

- Feuchtigkeitsbestimmung, Untersuchung von Trocknungs- und Verdampfungsvorgängen
- Untersuchung der thermischen Stabilität und sowie der thermischen Zersetzung von Stoffen
- Untersuchung des Abbindeverhaltens von Baustoffen (Zement, Gips)
- Untersuchung von Brennprozessen in der Ton- und Porzellanindustrie
- Untersuchungen zur thermischen Alterung z.B. von Gläsern oder Polymeren
- Gravimetrische Analyse (Bestimmung chemischer Formeln von Verbindungen)

#### 7.4. STA (Simultane Thermische Analyse)

Unter dem Begriff Simultane Thermische Analyse versteht man eine Kombination aus DTA und TG. Diese Methode erlaubt die gleichzeitige Messung von Temperatureffekten (mittels DTA) und Masseänderungen (mittels TG) und gibt somit wertvolle Hinweise auf die Art der in der Probe ablaufenden Reaktionen. Die kontinuierliche Erfassung der Masseänderung ermöglicht eine genaue Bestimmung von Enthalpieänderungen. Desweiteren kompensiert die STA die bei separaten DTA- und TG-Experimenten auftretenden Messunsicherheiten, verursacht durch z.B. Probengeometrie, Probeninhomogenitäten sowie Temperaturungenauigkeiten. Wenn bei thermoanalytischen Messungen (DTA, TG, STA) eine chemische Reaktion der Probe unter Gasbildung stattfindet, lassen sich Zusammensetzung und Menge der abdampfenden Gase durch Ankopplung eines *Massenspektrometers* oder eines *Gaschromatographen* charakterisieren.

Die Anwendungsbereiche der DTA- bzw. der STA-Methode in Forschung und Industrie sind außerordentlich vielfältig. Die wichtigsten seien im Folgenden genannt:

- Charakterisierung thermischer Umwandlungen (Schmelzen, Kristallisation, Phasen- und Glasübergänge,...) und damit Bestimmung von Phasendiagrammen (z.B. Messung der Temperatur von invarianten Gleichgewichten und Liquiduslinien)
- Charakterisierung des thermischen Verhaltens von Stoffen (Zersetzung, Oxidation, Reduktion, Korrosion), Reinheitsprüfung
- Analyse der Kinetik chemischer Reaktionen
- Optimierung von Reaktionsabläufen (Synthesen, Verbrennungen, Wärmebehandlungen)
- Bestimmung von Komponenten in Stoffgemischen

Tabelle 2 enthält eine Auswahl wichtiger physikalischer bzw. chemischer Vorgänge, die sich mit DTA- bzw. STA-Messungen erfassen lassen.

Prozess	Ursache	exotherm	endotherm
Schmelzen	P		+
Kristallisation	P	+	
Verdampfen	P		+
Sublimation	P		+
Glasübergang	P	kein Peak, nur Stufe in der DTA-Kurve	
Adsorption	P	+	
Desorption	P		+
Chemisorption	C	+	
Desolvatation, Deydratation	C		+
Redoxreaktionen	C	+	+
Katalytische Reaktionen	C	+	

**Tabelle 2:** Ursachen für DTA-Peaks (P = Physikalischer Prozess; C = Chemischer Prozess)

## 7.5. DSC (Differential Scanning Calorimetry)

Die DSC-Methode stellt eine Weiterentwicklung der DTA-Methode dar. Gemessen wird die Differenz der Wärmeströme vom Ofen (Heizelement) zur Probe bzw. vom Ofen zur (chemisch inerten) Referenzprobe als Funktion der Temperatur oder der Zeit. Das gemessene Signal, d.h. die Fläche unter einem Peak der Messkurve (Wärmestromdifferenz als Funktion der Zeit), ist direkt proportional zur aufgenommenen oder abgegebenen Wärme. Die DSC ist demnach eine Methode zur quantitativen Messung von Wärmeeffekten (Enthalpien) und deren zugehöriger Temperaturen. Besonders wichtig ist daher eine exakte *Temperatur- und Wärmeflusskalibration* der verwendeten DSC-Apparatur. Man unterscheidet zwei verschiedene Messanordnungen: *leistungskompensierte DSC* (engl. „power compensation DSC“) und *Wärmefluss-DSC* (engl. „heat flow DSC“). Entsprechend der Anordnung der Thermoelemente wird die Wärmefluss-DSC weiter unterteilt in „klassische“ DSC und *Tian-Calvet-Wärmefluss-DSC*.

Die Anwendungsbereiche der DSC-Methode überschneiden sich z.T. mit denjenigen der DTA bzw. STA-Methode (siehe Abschnitt 7.4). Zu nennen sind insbesondere:

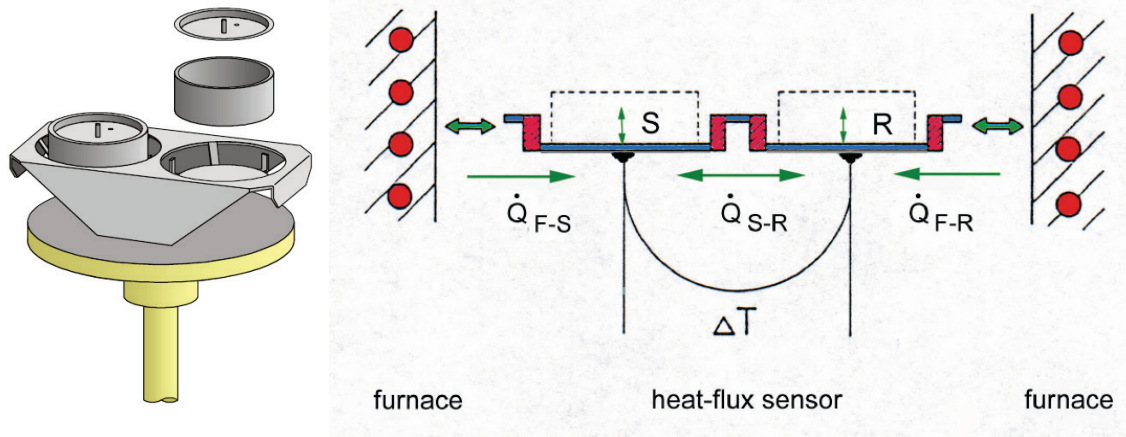
- Messung thermodynamischer Daten (z.B. Mischungs-, Reaktions-, Umwandlungs- und Verdampfungsenthalpien; spezifische Wärmekapazitäten und deren Temperaturabhängigkeit)
- Analyse der Kinetik und des Ablaufs chemischer Reaktionen; Reinheitsbestimmung

## 7.6. Wärmefluss-DSC

Die Wärmefluss-DSC ist dadurch gekennzeichnet, dass sich Proben- und Referenzzelle in symmetrischer Anordnung innerhalb eines kalorimetrischen Blocks befinden, der von einem einzigen Ofen umgeben wird (siehe Abb. 3). Der Ofen wird mit einer konstanten Heizrate aufgeheizt. Im Falle des weitverbreiteten *Scheibenmesssystems* (Boersma-Typ) sind die Probe und die inaktive Vergleichsprobe symmetrisch zum Ofenmittelpunkt auf einer wärmeleitenden Scheibe positioniert. Vom Ofen fließen Wärmeströme in die Probe und in die Vergleichsprobe. Die Temperaturdifferenz zwischen Referenz und Probe wird durch entgegengesetzt geschaltete Thermoelemente gemessen.

Ein in der Probenzelle auftretender Wärmeeffekt bestimmt die Temperaturdifferenz, die direkt proportional der Wärmeflussdifferenz ist (Abb. 3).

Bei der aus der DTA hervorgegangenen „klassischen“ DSC misst man die Temperaturdifferenz mit Hilfe von einzelnen punkt- oder plattenförmigen Thermoelementen, die sich jeweils direkt unterhalb der Proben- bzw. Referenzzelle befinden. Als Behälter für die Proben werden flache pfannenartige oder zylindrische Tiegelformen verwendet.



**Abbildung 3:** DSC Probenhalter (links) und Wärmefluss-Schema entlang eines metallischen DSC Sensors (rechts). Aus Netzsch – Application Notes von E. Kaisersberger.

## 7.7. Einflüsse von Probe und Messapparatur auf die Messkurve

Die in thermischen Analysen registrierten Messeffekte werden grundsätzlich von einer Vielzahl verschiedener Parameter beeinflusst. Die wichtigsten sind im Folgenden aufgelistet.

Einflüsse der Probe:

- Chemische Reinheit bzw. Phasenreinheit der Probe (Verunreinigungen)
- Abhängigkeit eines Wärmeeffekts von der Korngröße und Packungsdichte der Probe (chemische Reaktivität !) und von der Probenform
- Thermische Vorgeschichte der Probe (z.B. bei Gläsern)
- Sinterreaktionen und sogenannte „premelting“-Effekte beim Aufheizen der Probe
- Kinetische Effekte (z.B. extrem langsame Gleichgewichtseinstellung)

Einflüsse der Messapparatur:

- Abhängigkeit des Messsignals von der Probenmasse und der Heizrate
- Einfluss der Gasatmosphäre und der Gasflussrate auf das Messsignal (Wärmeleitfähigkeit des Gases !)
- Wärmeübertragung durch Leitung, Konvektion und Strahlung (insbesondere bei hohen Temperaturen)
- Nicht-linearer Temperaturanstieg

Mögliche (vermeidbare !) Fehlerquellen des Experimentators:

- Fehlende oder ungenügende Kalibration für den jeweiligen Temperaturbereich
- Verunreinigung der Messapparatur durch zuvor gemessene Substanzen

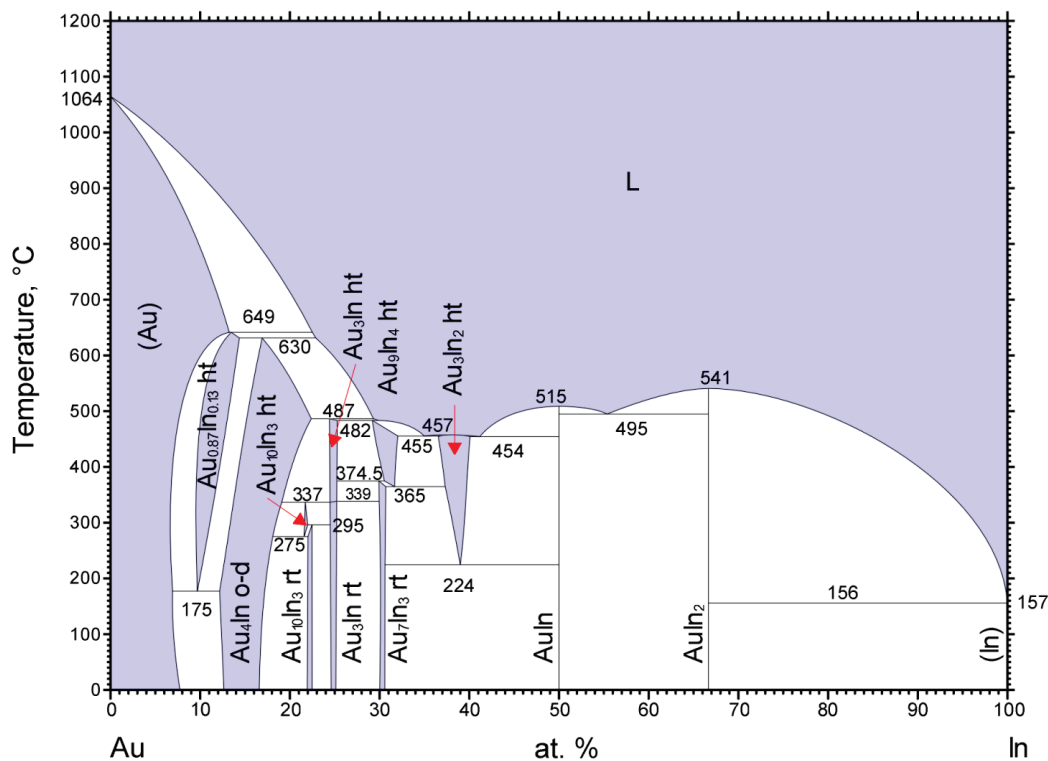


- Asymmetrische Anordnung der Messzellen; ungenügender Kontakt zwischen Probe und Tiegel
- Chemische Reaktionen der Probe mit dem Tiegelmaterial oder mit der umgebenden Atmosphäre (z.B. bei Gasen ungenügender Reinheit oder bei Ofenlecks)

Bei TG-Messungen können darüber hinaus temperatur- bzw. reaktionsbedingte Auftriebseffekte auftreten, die Pseudo-Signale in der Messkurve hervorrufen. Zu beachten ist ferner, dass jedes kommerzielle Thermoelement eine (temperaturabhängige) zulässige Abweichung aufweisen kann, die z.B. für Pt/Pt-Rh bei max.  $\pm 5$  K für eine Temperatur von 1000°C liegt (DIN-Norm).

## 7.8. Phasendiagramm Gold-Indium

Temperatur(T)-Zusammensetzung(x)-Phasendiagramme für binäre Stoffsysteme existieren für eine Vielzahl möglicher Elementkombinationen und sind in Datenbanken zusammengefasst (z.B. in der ASM Alloy Phase diagram Datenbank oder im Landolt-Börnstein). In Abb. 4 ist das binäre T-x-Phasendiagramm für Au-In dargestellt. Für  $x = 0$  (links) kann man direkt die Schmelztemperatur von Gold ( $T_{M,Au} = 1064^\circ\text{C}$ ) ablesen; für  $x = 1$  oder 100 % Indium ( $T_{M,In} = 157^\circ\text{C}$ ). Die binäre Verbindung  $\text{AuIn}_2$  schmilzt kongruent bei  $541^\circ\text{C}$ .



© ASM International 2006. Diagram No. 981023

**Abbildung 4:** Phasendiagramm von Au-In. Auf der Ordinate ist die Temperatur aufgetragen, auf der Abszisse der Indium-Gehalt in Prozent (H. Okamoto; J. Phase Equilib. **14**, 532 (1993), aus der ASM Alloy Phase diagram Datenbank).