

Miniaturisiertes Dynamisches Differenzkalorimeter in Mehrlagenkeramiktechnologie

Der Fakultät für Ingenieurwissenschaften
der Universität Bayreuth
zur Erlangung der Würde eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Ing. Wjatscheslaw Missal

aus

Ljubino

Erstgutachter:	Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos
Zweitgutachter:	Prof. Dr.-Ing. Gerhard Fischerauer
Tag der mündlichen Prüfung:	30.11.2015

Lehrstuhl für Funktionsmaterialien
Universität Bayreuth
2015

Bayreuther Beiträge zur Sensorik und Messtechnik

Band 15

Wjatscheslaw Missal

**Miniaturisiertes Dynamisches Differenzkalorimeter
in Mehrlagenkeramiktechnologie**

Shaker Verlag
Aachen 2016

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Zugl.: Bayreuth, Univ., Diss., 2015

Copyright Shaker Verlag 2016

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-4182-8

ISSN 1862-9466

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

Für Aleksandra

Fliegen ist ganz einfach: Man wirft sich auf den Boden ...und verfehlt ihn.

Frei nach Douglas Adams'
„*Life, the Universe and Everything*“

Vorwort der Herausgeber

Dieser Beitrag befasst sich mit einem neuartigen, stark miniaturisierten dynamischen Differenzkalorimeter (engl. Differential Scanning Calorimeter, DSC), welches sich aufgrund seiner geringen Größe und seines geringen Leistungsbedarfs für den mobilen Einsatz und aufgrund seiner geringen Kosten in bestimmten Bereichen sogar für den Einmalgebrauch eignet.

Übliche DSC-Geräte bestehen aus Ofen, Messzelle, Tiegel und Elektronik. Der hier beschriebene DSC-Chip ist Ofen und Messzelle zugleich. In einer Ausführungsform ist auch bereits der Tiegel enthalten. Heizer (Ofen) und Temperatursensoren befinden sich innerhalb einer Mehrlagenkeramik. Der im Rahmen der Arbeit entwickelte DSC-Chip hat das Potential, so günstig hergestellt werden zu können, dass damit ein völlig neues Marktsegment erschlossen werden kann. Ein so geringer Leistungsbedarf, dass der Betrieb an einer USB-Schnittstelle eines Laptops möglich ist, stellt ein Alleinstellungsmerkmal gegenüber konventionellen Geräten dar.

Der DSC-Chip folgt dem Prinzip des dynamischen Wärmestrom-Differenzkalorimeters. Dieses Prinzip wurde gewählt, da es im Vergleich zum Leistungskompensations-Differenzkalorimeter bei geringerem Energieverbrauch eine bessere Reproduzierbarkeit des Messsignals zeigte und das Potential einer kostengünstigeren Herstellung aufwies.

Wegen seines Designs und der verwendeten LTCC-Fertigungstechnologie ist der DSC-Chip so kostengünstig, dass er sich auch für den einmaligen Gebrauch anbietet. Dadurch werden kalorimetrische Untersuchungen möglich, die, falls man sie mit konventionellen DSC-Geräten durchführte, mit potentiell sehr hohen Kosten verbunden wären, da sie eine Reparatur oder sogar die Zerstörung der Ofenauskleidung des DSC-Geräts nach sich ziehen könnten. Da der miniaturisierte DSC-Chip alle Funktionen eines herkömmlichen DSC-Geräts in einem einzigen Mehrlagenkeramikchip von der Größe $1,5 \text{ mm} \times 11 \text{ mm} \times 39 \text{ mm}$ vereint, werden zusätzlich nur noch eine Elektronik, eine mechanische Halterung und ein Schutz gegen Luftzug benötigt.

Bayreuth im Dezember 2015

Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos, Prof. Dr.-Ing. Gerhard Fischerauer

Kurzfassung

Es wurde ein Konzept eines Dynamischen Wärmestrom-Differenzkalorimeter-Chips (Differential Scanning Calorimeter, DSC), der alle Funktionselemente eines konventionellen Dynamischen Wärmestrom-Differenzkalorimeters in einem Mehrlagenkeramik-Monolith der Größe $1,5 \text{ mm} \times 11 \text{ mm} \times 39 \text{ mm}$ beinhaltet, erfolgreich umgesetzt. Seine Modellierung, Herstellung und die Charakterisierung wurden beschrieben und Optimierungsmöglichkeiten aufgezeigt.

Der keramische DSC-Chip ist eine vollkommen neuartige Konstruktion, bei der das konventionelle Design eines DSC-Ofens, bildlich ausgedrückt, „auf links“ gezogen wurde. Dabei wird der die Proben umgebende Ofen zu einem planaren Heizer umgewandelt und in vertikaler Anordnung zwischen der Referenz auf der Unterseite und der Probe auf der Oberseite eingebettet. Die Referenz ist dabei ein integraler Bestandteil des DSC-Chips. Dieses ungewöhnliche Konzept wurde mit Hilfe eines einfachen zweidimensionalen rotationssymmetrischen Simulationsmodells in einer COMSOL-Umgebung auf seine Funktionsfähigkeit hin überprüft, bevor die Umsetzung in ein Funktionsmuster erfolgt ist. Das Modell erlaubte auch die geometrische Auslegung der ersten DSC-Chips.

Mehrere Varianten des DSC-Chips wurden in Low Temperature Co-Fired Ceramics-Technologie (LTCC) hergestellt und eingehend auf Abhängigkeiten der kalorimetrischen Kalibrierfunktion, sowie des Schmelzpunkts, der Signalzeit und der Trennschärfe von der Probenmasse, der Heizrate und der Temperatur untersucht. Als wichtigste Ergebnisse dieser Untersuchungen können die nur leichte lineare Abhängigkeit der kalorimetrischen Kalibrierfunktion von der Temperatur sowie deren Unabhängigkeit von der Heizrate und der Reaktionswärme genannt werden. Darüber hinaus sind mit dem DSC-Chip mit nur geringer Abweichung von Literaturwerten genaue Wärmekapazitätsmessungen möglich, was für die hohe kalorimetrische Empfindlichkeit des Chips spricht.

Die Signalzeit und die Trennschärfe, die durch das Peakhöhe/Halbwertsbreite-Verhältnis repräsentiert wird, sind denen aktueller DSC-Geräte ähnlich und übertreffen diese zum Teil sogar. Beide Parameter werden jedoch negativ von der Inhomogenität der Temperaturverteilung im Chip-Tiegel beeinflusst, die mit der Tiegeltemperatur ansteigt.

Das sehr einfache Simulationsmodell schätzt die Trennschärfe des DSC-Chips gut ab und kann darüber nach geringfügigen Anpassungen der Wärmeverteilung innerhalb des Heizers und des Probenkontaktes zum Chip-Tiegel an reale Verhältnisse genauere Prognosen liefern.

Die Schmelzpunktmessung hängt nicht von der Probenmasse ab. Eine Abhängigkeit von der Heizrate ist zwar festgestellt worden, kann jedoch aufgrund ihrer Temperaturinvarianz kompensiert werden, um heizratenunabhängige Schmelzpunktmessungen zu erhalten.

Der Energiebedarf des DSC-Chips ist so gering, dass mit einem Akku eines mobilen Computers als Energiequelle mehrere Messungen möglich sind, womit eine mobile Thermoanalyse mit Hilfe des DSC-Chips ermöglicht wird.

Die kompakte Bauweise mit den damit einhergehenden niedrigen Fertigungskosten, dem niedrigen Energieverbrauch und der hohen Dynamik bei gleichzeitig einfacher Handhabung verschaffen dem keramischen DSC-Chip eine herausragende Position unter den bekannten Kalorimeterkonzepten und eröffnen Möglichkeiten zur Erweiterung der typischen Anwendungen und der Anwenderzielgruppen.

Optimierungsbedarf besteht bei der Temperaturverteilung im Chip-Tiegel. Ein homogeneres Temperaturfeld würde eine weitere Erhöhung der Trennschärfe bewirken.

Abstract

A new concept for a differential scanning calorimeter (DSC) chip was implemented successfully. It incorporates all functional elements of a conventional heat flux differential scanning calorimeter in a multilayer ceramic monolith with the dimensions $1.5 \text{ mm} \times 11 \text{ mm} \times 39 \text{ mm}$. The modeling, manufacturing and characterization of the device are described and the optimization potential is identified.

The ceramic DSC chip is an entirely new construction which turns - metaphorically speaking - the conventional design of a DSC inside out. The furnace which surrounds the samples in the conventional design turns into a vertical structure wherein the planar heater is surrounded by the sample above and the reference below it. The reference is in this case a part of the chip. The functionality of this unusual concept was first assessed by a simple two-dimensional rotational symmetry model implemented in COMSOL, before the prototypes were manufactured. The model also was used to determine the geometric dimensions of the first samples.

Different versions of the DSC chip were manufactured in low temperature co-fired ceramics (LTCC) technology. The dependencies of the calorimetric calibration function, of the melting point, of the time constant, and of the thermal resolution on such parameters like the sample mass, the heating rate, and the temperature were thoroughly investigated. The most prominent results are the linearity of the calorimetric function regarding the temperature and its independence on both, the heating rate and the heat of reaction. Furthermore, the chip is capable of accurate measurements of specific heat capacities with only slight deviations from reference values, thus showing its high calorimetric sensitivity.

The time constant and the thermal resolution, the latter represented by the peak height-to-width ratio, are not only similar but also partly better than those of state-of-the-art commercial DSCs. However, both parameters are negatively influenced by an inhomogeneous temperature distribution within the crucible of the chip, which increases with temperature.

The very simple simulation model makes a good assessment of the thermal resolution of the chip and can be used for more accurate prediction of the thermal resolution after a better adaption

of both the distribution of heat generation within the heater and the thermal contact between the sample and the crucible to the real situation.

The measured melting temperatures do not depend on the sample masses. A dependence on the heating rate occurs; however, it can be compensated for due to its temperature invariance to obtain heating rate independent measurements of the melting point.

The energy demand of the chip is very low and can be covered by a usual battery of a mobile computer for at least several measurements, thus enabling mobile thermal analysis using the DSC chip.

The compact design leading to low manufacturing costs, low energy consumption and high dynamics accompanied by simple handling of the samples provide for a unique position of the ceramic DSC chip among the known calorimeter concepts, expanding the typical applications and the user target group within the thermal analysis.

Further optimization of the temperature distribution within the crucible of the chip is needed. A better homogeneity of the temperature field would lead to an even better thermal resolution.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort der Herausgeber	i
Kurzfassung	iii
Abstract	v
Inhaltsverzeichnis	x
Symbole & Abkürzungen	xi
1. Einleitung	1
2. Theoretischer Hintergrund	5
2.1. Innere Energie, Enthalpie und Wärmekapazität	5
2.2. Wärmetransportmechanismen	6
2.2.1. Wärmeleitung	7
2.2.2. Wärmestrahlung	8
2.3. Dynamische Differenzkalorimetrie	8
2.3.1. Messprinzip eines DSC-Geräts	9
2.3.1.1. Kalorimetergleichung eines konventionellen Dynamischen Wärmestrom-Differenzkalorimeters	10
2.3.2. Charakteristische Größen einer DSC-Messkurve	14
2.3.2.1. Temperaturverläufe in einem Dynamischen Differenzkalorimeter	14
2.3.2.2. Reaktionstemperatur	16
2.3.2.3. Signalzeitkonstante	17
2.3.2.4. Peakfläche	18
2.3.3. Kalorimetrische Kalibrierung von Wärmestrom-Kalorimetern	21
2.3.4. Direkte Methode der Wärmekapazitätsmessung	22
2.3.5. Trennschärfe	23
2.3.5.1. Indirekter Trennschärfetest	24
2.3.5.2. Direkter Trennschärfetest	26

2.4. Niedertemperatur-Mehrlagenkeramiktechnologie	28
3. Stand der Technik	33
3.1. Typen von Dynamischen Differenzkalorimetern	33
3.1.1. Konventionelle DDK	34
3.1.2. DDK als Mikrokalorimeter	37
4. Das Konzept eines neuartigen DSC-Chips	39
5. Modellierung	41
5.1. Nachbildung eines Schmelzpunktes im Simulator	41
5.2. Simulationsmodell	43
5.2.1. Geometrie	44
5.2.2. Modellparameter	45
5.3. Ergebnisse	47
5.4. Modellverhalten bei Parametervariation	49
5.4.1. Variation der Probenmasse	49
5.4.2. Variation des Sensorabstands	51
5.4.3. Variation der Wärmeleitfähigkeit des Chipmaterials	53
5.5. Zusammenfassung und Ausblick	55
6. Design und Herstellung	57
6.1. Anforderungen für die Umsetzung in ein Funktionsmuster	57
6.2. Design	59
6.3. Herstellung	62
6.3.1. Vorbereitende Arbeiten	62
6.3.2. Prozessablauf	63
6.3.3. Vergleich gefertigter Chipvarianten	65
7. Charakterisierung	69
7.1. Messaufbau	69
7.1.1. Elektrischer Anschluss des keramischen DSC-Chips	71
7.2. Thermische Kalibrierung	72
7.2.1. Kalibrierung der Temperatursensoren mittels eines 1-Punkt-Verfahrens	72
7.2.2. Kalibrierung der Temperatursensoren mittels eines 3-Punkt-Verfahrens	74
7.3. Entstehung des DTA-Messsignals	76
7.4. Vergleich mit einem kommerziellen DSC-Gerät	80

7.5. Messung der Wärmeverteilung	81
7.5.1. Messergebnisse	82
7.5.2. Schlussfolgerungen und Ausblick	88
7.6. Wiederholbarkeit	88
7.6.1. Definitionen	89
7.6.2. Messbedingungen	90
7.6.3. Ergebnisse	90
7.6.4. Fazit	95
7.7. Kalorische Kalibrierung des DSC-Chips	95
7.7.1. Abhängigkeit der Peakfläche von der Probenmasse	96
7.7.2. Abhängigkeit der Peakfläche von der Heizrate und der Temperatur	97
7.7.3. Ermittlung des Gerätefaktors	98
7.7.4. Fazit	101
7.8. Abhängigkeiten der charakteristischen Peakmerkmale von Messbedingungen	102
7.8.1. Auswirkung der Probenposition auf den gemessenen Schmelzpunkt und die Trennschärfe	103
7.8.1.1. Fazit	106
7.8.2. Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der Probenmasse und der Heizrate	106
7.8.2.1. Fazit	110
7.8.3. Abhängigkeit des Peakhöhe/Halbwertsbreite-Verhältnisses von der Probenmasse und der Heizrate	110
7.8.3.1. Peakhöhe/Halbwertsbreite-Verhältnis verschiedener Chipvarianten bei direkten und indirekten Thermoanalysen	114
7.8.3.2. Fazit	116
7.8.4. Abhängigkeit der Signalzeit von der Probenmasse, Heizrate und der Temperatur	116
7.8.4.1. Ermittlung der Signalzeitkonstante	117
7.8.4.2. Abhängigkeit von der Probenmasse	118
7.8.4.3. Abhängigkeit von der Heizrate	120
7.8.4.4. Abhängigkeit von der Temperatur	122
7.8.4.5. Fazit	123
7.9. Validierung des Simulationsmodells	123
7.10. Messung der Wärmekapazität	125
7.10.1. Versuchsbeschreibung	126
7.10.2. Leerkurvenkompensation	126
7.10.3. Ergebnisse	127

7.10.4. Fazit	130
7.11. Trennschärfebestimmung mittels des TAWN-Tests	130
7.11.1. Versuchsbedingungen des Trennschärfetests	130
7.11.2. Vergleich des DSC-Chips mit kommerziellem DSC	131
7.11.3. Vergleich der Tiegeltypen	133
7.11.4. Fazit	137
7.12. Anwendung eines Entschmierungsverfahrens auf Messkurven des DSC-Chips	137
7.12.1. Fazit	139
8. Zusammenfassung und Ausblick	141
Literaturverzeichnis	145
A. Halbwertsbreite einer Gaussglocke	153
B. Differenztemperaturkurven von Indium, Zinn und Zink bei unterschiedlichen Heizraten	155
Danksagung	159
Lebenslauf	161

Symbole & Abkürzungen

Abkürzungen

b.e.	Beliebige Einheit, dimensionslos
DDK	Dynamisches Differenzkalorimeter, bzw. Kalorimetrie
DSC	Differential Scanning Calorimeter/Calorimetry, s. a. DDK
FEM	Finite Elemente Methode
GEFTA	Gesellschaft für Thermische Analyse e.V.
GPIB	General Purpose Interface Bus
HF-DSC	Wärmestrom-DDK / Heat Flux DSC
ICTAC	International Confederation of Thermal Analysis and Calorimetry
LTCC	Low Temperature Co-Fired Ceramics
PAA	para-Azoxyanisol (auch 4,4'-Azoxydianisol)
PC-DSC	Leistungskompensations-DDK / Power Compensation DSC
RT	Raumtemperatur
TAWN	Thermische Analyse Werkgroep Nederland
TKR	Temperaturkoeffizient des Widerstands

Griechische Symbole

Symbol	Bedeutung	Einheit
α	Temperaturleitfähigkeit	m^2/s
α_{20}	Thermisches Längenausdehnungskoeffizient bei 20 °C	$1/^\circ\text{C}$

Symbole & Abkürzungen

α_0	Linearer TKR bei der Bezugstemperatur von 0 °C	1/°C
$\bar{\beta}$	Mittlere Heizrate im Reaktionsintervall	°C/min
β	Heizrate	°C/min
β_O	Heizrate des Ofens bzw. Heizers	°C/min
β_{PS}	Heizrate des Probensensors	°C/min
β_{RS}	Heizrate des Referenzsensors	°C/min
β_0	Quadratischer TKR bei der Bezugstemperatur von 0 °C	1/°C ²
$\Delta\vartheta_r$	Differenztemperatursignal im Reaktionsintervall	°C
Δt_A	Abtastintervall	s
$\Delta\vartheta_{ges}$	Differenztemperatur der DSC-Sensoren	°C
$\Delta_f H$	Schmelzenthalpie	J/g
$\Delta_{tr} H$	Enthalpie einer Phasenumwandlung	J/g
\dot{q}	Wärmequelle	W/m ³
Φ_{rad}	Strahlungswärmestrom	W
Φ_r	Reaktionswärmestrom einer Probe	W
ρ	Dichte	g/m ³
σ	Stefan-Boltzmann-Konstante: 5,670400 · 10 ⁻⁸	W/m ² ·°C ⁴
τ_d	Tot- oder Verzögerungszeit	s
τ_{sig}	Signalzeitkonstante	s
$\tilde{\delta}_X^M$	Relative Standardabweichung des Mittelwerts der Messgröße X	[X]
$\tilde{\sigma}_X^M$	Standardabweichung des Mittelwerts der Messgröße X	[X]
ε	Emissionsgrad	b.e.
φ	Wärmestromdichte	W/m ²

φ_{cond}	Wärmestromdichte (Wärmeleitung)	W/m ²
φ_{rad}	Wärmestromdichte (Strahlung)	W/m ²
ϑ	Temperatur	°C
ϑ_{O}	Temperatur des Ofens bzw. Heizers	°C
ϑ_{Probe}	Temperatur der Probe	°C
ϑ_{PS}	Temperatur des Probensensors	°C
ϑ_{Ref}	Temperatur des Referenz	°C
ϑ_{RS}	Temperatur des Referenzsensors	°C
ϑ_{r}	Reaktionstemperatur	°C
ϑ_{tr}	Phasenübergang	°C
ϑ_{E}	Extrapolierte Anfangstemperatur eines Peaks	°C
ϑ_m	Schmelzpunkt	°C

Lateinische Symbole

Symbol	Bedeutung	Einheit
A_{Peak}	Peakfläche	°C · s
C_{DSC}	Wärmekapazität des DSC=Sensors	J/°C
C_{Probe}	Wärmekapazität der Probe	J/°C
c_p	Spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck	J/g·°C
C_{Ref}	Wärmekapazität der Referenz	J/°C
$FWHM$	Full Width at Half Maximum (Halbwertsbreite)	°C
$h_{\text{Peak},\Phi}$	Peakhöhe	mW
h_{Peak}	Peakhöhe	°C
k	Wärmeleitfähigkeit	W/m·°C

Symbole & Abkürzungen

K_{cal}	Kalorischer Proportionalitätsfaktor, Gerätefaktor	W/°C
Q_{r}	Reaktionswärme	J
R_{DSC}	Wärmewiderstand zwischen Ofen und Probe bzw. Referenz	°C/W
$R_{0,\text{sq}}$	Schichtwiderstand bei der Bezugstemperatur von 0 °C	Ω
$R_{\text{sens,E}}$	Extrapolierter Anfangswiderstand eines Peaks (Analogon zu ϑ_{E})	Ω
$R_{\text{sens,Probe}}$	Widerstand des Proben temperatursensors	Ω
$R_{\text{sens,Ref}}$	Widerstand des Referenztemperatursensors	Ω
R_{sens}	Widerstand eines Temperatursensors	Ω
R_{sq}	Schichtwiderstand	Ω
R_X	Wiederholbarkeit einer Messgröße X	% oder $[X]$
$S_{\text{In-Peak}}^{\text{DTA}}$	Höhe/Breite-Verhältnis des Indium-Schmelzpeaks	b.e.
$S_{\text{Substanz-Peak}}^{\text{DTA}}$	Höhe/Breite-Verhältnis des Reaktionspeaks einer Substanz	b.e.
$S_{\text{In-Peak}}$	Höhe/Breite-Verhältnis des Indium-Schmelzpeaks	mW/°C
$S_{\text{Substanz-Peak}}$	Höhe/Breite-Verhältnis des Reaktionspeaks einer Substanz	mW/°C
T	Absoluttemperatur	K
T_{amb}	Absoluttemperatur der Umgebung	K
t_{f}	Ende des Reaktionsintervalls	s
$t_{\text{m,f}}$	Ende des Schmelzvorgangs	s
$t_{\text{m,s}}$	Anfang des Schmelzvorgangs	s
t_{max}	Zeitpunkt des Peakmaximums	s
t_{s}	Anfang des Reaktionsintervalls	s
t_{E}	Extrapolierte Anfangszeit eines Peaks	s
t_{i}	Diskreter Abtastzeitpunkt	s