BORIS WILTHAN

Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität von Stoffen mittels dynamischer Differenzkalorimetrie

DIPLOMARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades Diplomingenieur der Studienrichtung Technische Physik eingereicht an der

Technischen Universität Graz

BETREUER:

Ao.Univ.-Prof. Dr. Gernot Pottlacher Institut für Experimentalphysik Technische Universität Graz Meiner Familie gewidmet.

Inhaltsverzeichnis

1	Einl	eitung	6
	1.1	Zielsetzung dieser Arbeit	6
2	Gru	ndlagen	7
	2.1	Differenzthermoanalyse und Dynamische Differenz-Kalorimetrie	7
	2.2	Bauformen	8
		2.2.1 Dynamische Wärmestrom-Differenz-Kalorimetrie	8
		2.2.2 Dynamische Leistungskompensierte-Differenz-Kalorimetrie	9
	2.3	Thermodynamik der DSC	9
	2.4	Untersuchbare Eigenschaften	10
	2.5	Messablauf	11
	2.6	Phasendiagramme der gemessenen Proben	12
3	Μοσ	saufhau	14
5	3.1	Experimenteller Aufbau	14
	0.1	3.1.1 Netzsch DSC-404	14
		3.1.2 Vakuum	15
		3.1.3 Gasspülung	15
	3.2	Steuerung, Datenspeicher	16
л	Dro	han	17
4	/ 1	Prohonnräparation	17
	42	Referenzproben /-standards	18
	4.3	Tiegelwahl	18
	1.0	1080	10
5	Kali	bration	20
	5.1	Mechanische Justierung des Probenhalters	20
	5.2	Temperaturkalibrierung	20
	5.3	Wärmekalibrierung	21
6	Mes	sungen	23
-	6.1	Fe-Ni	23
	6.2	Chromnickelstahl	27
	6.3	Zr	30
		6.3.1 Wiederholbarkeit der Messung	31
		6.3.2 Abhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität von der Reinheit der	
		Probe	32
		6.3.3 Ergänzung mit ohmscher Pulsheizung	32

	6.4	Keramische Proben	34
		6.4.1 Auswertung der Messsignale	34
		6.4.2 Einfluss der Heizrate 3	86
		6.4.3 Messung an rohgebrannter Probe	86
7	Ung	enauigkeitsbetrachtung	9
	7.1	c_p - Bestimmung ohne Referenzmessung	39
	7.2	c_p -Bestimmung mit Referenzmessung	\$9
8	Auf	getretene Komplikationen 4	1
	8.1	Durchgebrannte Ofenwendel	1
	8.2	Abgebrochener Probenhalter	2
	8.3	Temperaturschwankungen im Raum	2
	8.4	Eutektikum mit Platintiegel	2
	8.5	Thermoelemente mit Berührpunkt	12
	8.6	Defekte Spannungsversorgung auf der Controller-Platine	2
9	Aus	blick	4
Ar	hang	g A Durchflussmesser 4	5
An	hang	g B Zertifizierte Referenzmaterialien/Kalibrierset	7
	Lite	raturverzeichnis	.9

Zusammenfassung

Zur Untersuchung thermophysikalischer Eigenschaften von Stoffen steht für den Temperaturbereich von 450 K bis 1750 K am Institut für Experimentalphysik der Technischen Universität Graz ein dynamisches Differenzkalorimeter (Differential Scanning Calorimeter, DSC) zur Verfügung. Die Inbetriebnahme und Bestätigung einer erreichbaren Genauigkeit von $\pm 3\%$ waren ein Teil dieser Arbeit. Darüber hinaus wurden die spezifischen Wärmekapazitäten $c_p(T)$ von Eisen-Nickel Legierungen, Zirkon, einem Chromnickelstahl und die Umwandlungtemperaturen verschiedener keramischer Werkstoffe bestimmt.

Weiters konnte an Messdaten, die mittels ohmscher Pulsheizung von Metallen und Legierungen bestimmt wurden, über die Berechnung der Enthalpie $(H_{298}(T))$, innerhalb der Messgenauigkeit angeschlossen werden. Damit ist realisiert thermophysiklische Daten von Metallen von 450 K bis weit in die flüssige Phase experimentell ermitteln zu können.

Abstract

For measuring thermophysical properties of materials in the range from $450 \,\mathrm{K}$ to $1750 \,\mathrm{K}$ at the Institute for Experimental Physics at the Technical University of Graz a Differential Scanning Calorimeter (DSC) is installed. The implementing and confirming of an uncertainty of $\pm 3 \,\%$ was one part of this work. Further the thermal heat capacity of iron-nickel-alloys, zirconium, a special kind of steel and different ceramic materials have been measured. Using these data and those of an ohmic pulse heating experiment we are now in the position to measure thermophysical data for metals and alloys in the temperature range from $450 \,\mathrm{K}$ up to the liquid phase.

1 Einleitung

1.1 Zielsetzung dieser Arbeit

Am Institut für Experimentalphysik der TU-Graz beschäftigt sich die Arbeitsgruppe Thermophysikalische Daten seit 1979 mit der Bestimmung thermophysikalischer Daten metallischer Elemente.

Mittels ohmscher Pulsheizung [1] können aus der flüssigen Phase des Metalls unter anderem die Wärmeleitfähigkeit, die Temperaturleitfähigkeit, die Enthalpie und daraus auch die spezifische Wärmekapazität ermittelt werden. Da die Temperaturmessung durch die verwendeten Pyrometer auf eine untere Einsatztemperatur von $T_{\min} = 1300 - 1600$ K beschränkt ist, konnten bis dato keine Angaben über tiefere Bereiche gemacht werden.

Diese Arbeit ist mit der Anschaffung einer DSC (Differential Scanning Calorimeter) im September 2000 ermöglicht worden. Ziel und Aufgabe war es, die Messeinheit aufzubauen sowie erste Erfahrungen im Umgang mit dieser am Institut noch neuen Messmethode zu sammeln. Besonders die notwendige Interpretation der erhaltenen Kurven bedarf einiger Erfahrung und Wissen über Vorgänge im Material.

Nach dem Auspacken aus Schachteln und Anschließen des notwendigen Zubehörs lag ein Hauptaugenmerk auf einer ersten Kalibration und Vermessung von Proben einer Eisen-Nickel-Legierung. Es folgte die Teilnahme an einer durch die GEFTA (Gesellschaft für Thermische Analyse)- "Arbeitskreis Thermophysik" organisierten Vergleichsmessung.

Das Einbeziehen von keramischen Proben soll das Spektrum der beobachteten Umwandlungen erweitern und Einblick in andere Materialeigenschaften vermitteln.

Die Bestimmung der Daten von Zirkon erfolgte parallel mit DSC und ohmscher Pulsheizung, um so erstmals den Messbereich für die spezifische Wärmekapazität bis 600 K zu erweitern.

Ergebnisse sollen weiters belegen, dass die Daten aus der Pulsheizung, welche durch Messzeiten im μ s-Bereich erhalten werden, mit Werten aus einer langsamen Methode, die sehr nahe dem thermodynamische Gleichgewicht arbeitet, übereinstimmen.

2 Grundlagen

2.1 Differenzthermoanalyse und Dynamische Differenz-Kalorimetrie

Different thermoanalyse (DTA) ist

"eine Technik, bei der die Temperaturdifferenz zwischen einer Substanz und einem Referenzmaterial als Funktion der Temperatur gemessen wird, während die Substanz und das Referenzmaterial einem geregelten Temperatur–Programm unterworfen werden." (ICTA–Definition, 1980)

Dynamische Differenz-Kalorimetrie, engl. Differential Scanning Calorimetry (DSC) ist

"eine Technik, bei der die Differenz der Energiezufuhr zu einer Substanz und einem Referenzmaterial als Funktion der Temperatur gemessen wird, während die Substanz und das Referenzmaterial einem geregelten Temperatur–Programm unterworfen werden.

Zwei Arten, die leistungskompensiertene Differenz–Scanning–Kalorimetrie und die Wärmestrom–Differenz–Kalorimetrie können unterschieden werden." (ICTA–Definition, 1980)

Abbildung 2.1 zeigt einen typischen Aufbau im DTA-Design. Die Anlage misst die Temperaturdifferenz zwischen einer zu untersuchenden Probe P und einem Referenzmaterial R. Dieses zeichnet sich dadurch aus, dass im untersuchten Bereich keine Umwandlungsvorgänge stattfinden. Beide Teile sind dem selben Temperaturprogramm unterworfen und im Heizofen symmetrisch angeordnet.

Bei Umwandlungen wird in der Probe Energie frei oder benötigt. Betrachtet man einen Schmelzprozess, so muss dazu Wärme absorbiert werden. Die zur Detektion eingesetzten Thermoelemente sind in Differenz geschaltet und liefern ohne Umwandlung zwischen den Messpunkten A-C kein Signal. Wird die über den Ofen zugeführte Energie in einem Tiegel für das Schmelzen der Probe aufgebracht, bleibt die Temperatur konstant, während sich die Referenzprobe weiter aufheizt. Die entstehende Differenz wird über die Zeit aufgetragen und zeigt die Umwandlungen als Peak in der Kurve.

Der Begriff DSC ist eigentlich für so eine Anordnung, wenn man die obige Definition betrachtet, nicht zulässig. Einzig die Dynamisch Leistungskompensierte DSC ermöglicht eine direkte Messung der zugeführten Energie. Bei allen anderen Geräten handelt es sich um



Abbildung 2.1: Prinzipskizze einer DTA.

P — Probenbehälter; R — Referenzbehälter; A-C — Abgreifbare Thermospannung bei Temperaturdifferenz; Ofen im Aussenbereich.

Aufbauten nach dem Schema der DTA, wobei die Wiederholbarkeit und Stabilität der Ergebnisse eine Kalibrierung zulassen. Somit kann dem Signal der Thermoelemente wieder ein Wärmestrom zugeordnet werden.

2.2 Bauformen

Die Beschreibung soll sich hier auf Bauformen beschränken, bei denen die Probe einem geregelten Temperatur-Zeit-Programm unterworfen werden kann. Die Betriebsart bezeichnet man als dynamisch (scanning).

Weiters möchte ich nur auf Kalorimeter in Zwillingsbauweisen eingehen. Dabei werden zwei gleichartige Messsysteme in Differenz geschaltet. Eines enthält die Probe, das andere die inaktive Vergleichsprobe. Diese Kalorimeter werden als "Dynamische Differenz-Kalorimeter" bezeichnet.

Die gesuchte Wärmemenge, die von der Probe aufgenommen bzw. abgegeben wurde, ergibt sich durch Integration der Wärmestromdifferenzkurve über die Zeit.

Zur Ermittlung werden zwei verschiedene Prinzipien verwendet:

- die "Dynamische Wärmestrom-Differenz-Kalorimetrie" oder
- die "Dynamische Leistungskompensierte-Differenz-Kalorimetrie"

2.2.1 Dynamische Wärmestrom-Differenz-Kalorimetrie

Der Ofen wird mit einer konstanten Heizrate aufgeheizt und die Probenbehälter sind symmetrisch zum Mittelpunkt positioniert. Die Tiegel werden bei Scheibenmesssystemen auf einer gut wärmeleitenden Scheibe aufgesetzt, in der auch die Thermoelemente integriert sind. Der in Abbildung 2.2 gezeigte Messkopf ist für eine Hochtemperatur-DSC der Fa. Netzsch. Die kreisrunde Auflagefläche für die Probenbehälter ist nur über schmale Stege mit der übrigen Scheibe verbunden. Scheibe und Auflage sind aus einem Stück Platin gefertigt um einen optimalen Wärmefluss zu gewährleisten. Für die Bestimmung der Temperaturdifferenz sind unter den Auflageflächen die Pt-Rh Thermoelemente angeschweisst.



Abbildung 2.2: Kopf eines scheibenförmigen Probenhalters mit Tiegel und Deckel (aus [2]).

Bei einer anderen weit verbreiteten Bauform, dem Zylindermesssystem, bilden die massiven Drähte der Thermosäule den Wärmeleitpfad vom Ofen zu den Proben. Dabei erfolgt die Bestimmung der Temperaturdifferenz über die selben in Differenz geschaltenen Thermodrähte.

Das Zylindermesssystem ermöglicht das Einbringen größerer Volumina in die Messzelle wobei dadurch auch die Trägheit des Systems deutlich ansteigt.

2.2.2 Dynamische Leistungskompensierte-Differenz-Kalorimetrie

Den idealen dynamischen Leistungskompensations-Differenz-Kalorimetern liegt ein anderes Messprinzip als den Wärmestrom-Differenz-Kalorimetern zugrunde. Die Tiegel für Probe und Referenzmaterial können hier einzeln beheizt, die Temperaturen ebenfalls separat gemessen werden. Der Regelkreis für die Heizung stellt hier die Heizleistung für die Behälter so ein, dass die vorgewählte Heizrate eingehalten wird.

Bei Ablauf einer Phasenumwandlung wird dieses Gleichgewicht gestört und es muss die Wärmezufuhr verändert werden, um wieder die gleiche Temperatur in den beiden Tiegeln zu erreichen. Die Temperaturdifferenz ist also im ausgeregelten Fall Null und die Reaktionsenergie ist gleich der Differenz der Heizenergien.

Bei systembedingter thermischer Unsymmetrie entsteht eine ständige Heizleistungsdifferenz. Dieser Anteil kann bei einer Messung mit leeren Tiegeln erfasst, und die Kurven in weiterer Folge entsprechend korrigiert werden.

2.3 Thermodynamik der DSC

Durch Kalibration mit Materialien, deren thermophysikalische Daten schon sehr genau bestimmt wurden, kann der gemessenen Temperaturdifferenz ein Wärmestrom $\left(\frac{dQ}{dt}\right)$ zugeordnet werden. Die während einer Reaktion von der Probe aufgenommene/abgegebene Wärme (Q)entspricht die Fläche unter der Kurve.

$$Q = \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}t}\right) \mathrm{d}t \tag{2.1}$$

Nach dem ersten Hauptsatz der Wärmelehre steht diese latente Wärme in Beziehung zur inneren Energie (U). Dabei spielen die Umgebungsbedingungen eine entscheidende Rolle.

$$\mathrm{d}U = \mathrm{d}Q - \mathrm{d}W \tag{2.2}$$

$$\mathrm{d}W = F\mathrm{d}x = \frac{F}{A}\mathrm{d}xA = p\mathrm{d}V \tag{2.3}$$

$$\mathrm{d}U = \mathrm{d}Q - p\mathrm{d}V \tag{2.4}$$

Bei Verwendung eines offenen Messtiegels (Tiegel mit Loch im Deckel) ist der Druck (p) im Inneren konstant. Die Thermodynamik führt den Begriff der "Enthalpie"(H) ein, die für diesen Fall konstruiert und wie folgt definiert ist:

$$H = U + pV \tag{2.5}$$

Dabei hat das totale Differential die Form:

$$dH = dU + p \, dV + V \, dp \tag{2.6}$$

Den Ausdruck für dU eingesetzt:

$$dH = dQ - p \, dV + p \, dV + V \, dp = dQ + V \, dp \tag{2.7}$$

Damit ergibt sich unter den zuvor angenommenen Randbedingungen (konstanter Druck) dH = dQ oder $\Delta H = Q$.

Es resultiert daraus der Ausdruck "Wärmekapazität", der Eigenschaft einer Substanz, thermische Energie aufzunehmen. Bei konstantem Druck folgt:

$$c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \frac{\mathrm{d}Q_p}{\mathrm{d}T} \tag{2.8}$$

Die Enthalpie der Proben ist durch Integration der c_p -Kurve über Temperaturintervalle von 1 K berechnet.

Da $H(T)_{298} = 0$ gesetzt werden kann, wird für den Bereich von Raumtemperatur $T_{\rm RT} = 298 \,\mathrm{K}$ bis zum ersten Messpunkt bei 500 K der c_p -Wert als konstant angenommen und das Produkt $c_p \cdot \Delta T$ addiert.

$$H(T)_{298} = \int_{298}^{T_{\text{max}}} c_p \cdot dT = \int_{T_{\text{min}}}^{T_{\text{max}}} c_p \cdot dT + \Delta T \cdot c_{p,T_{\text{min}}}$$
(2.9)

2.4 Untersuchbare Eigenschaften

Die Differenzthermoanalyse bzw. "Scanning Kalorimetrie" ermöglicht die Untersuchung von Vorgängen, die mit Reaktionswärme oder Veränderung der spezifischen Wärmekapazität verbunden sind.

Dabei ist zwischen reversiblen und irreversiblen Umwandlungen zu unterscheiden. Während ein Übergang von der ferro- zur paramagnetischen Erscheinungsform von Eisen oder Nickel sowohl in der Aufheizkurve als auch beim Abkühlen zu beobachten ist, kann eine erfolgte Verglasung einer Keramik oder das Auflösen eines Kunststoffes nur beim Heizen detektiert werden. Für diese Unterscheidung genügt es, die Probe mit definierter Heiz- und Kühlrate zu messen.

Die Kurven geben weiter Aufschluss über die ungefähre Reaktionstemperatur und Art der Reaktion (exotherm, endotherm). Durch den Vergleich mit Kurven bekannter Stoffe ist auch die Identifizierung oder Reinheitsbestimmung einer nicht genau bekannten Probe möglich. Bei der Aufstellung von Phasendiagrammen ist die DSC bis heute eine unverzichtbare Untersuchungsmethode.

2.5 Messablauf

Nach der Temperatur- und Wärmekalibrierung, die in Kapitel 5 näher erläutert wird, besteht die Messung zur Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität aus drei Einzelmessungen. Der erste Durchlauf der Heizkurve dient zur Bestimmung der Leerkurve. Alle Abweichungen von der theoretischen Nulllinie, verursacht durch unsymmetrische Tiegelmassen oder Plazierung sowie gerätespezifische Eigenheiten, werden damit erfasst und es ist dadurch eine Korrektion der nachfolgenden Messdaten möglich. Die Wiederholbarkeit dieser Messung ist somit in hohem Maße für die erreichbare Genauigkeit verantwortlich.

Im Gegensatz zu der beim grundsätzlichen Aufbau beschriebenen Vorgangsweise, die Probe und das Referenzmaterial gleichzeitig in den beiden Tiegeln zu messen, wird aus Gründen der erreichbaren Genauigkeit jede Messung einzeln mit leerem Referenztiegel durchgeführt.

Neben den DSC-Daten geht auch noch die Masse der Probe m_{Probe} sowie des Standardmaterials m_{Standard} in die Berechnungsformel für die spezifische Wärmekapazität ein.

Die Gleichung zur Berechnung der spezifischen Wärmekapazität $c_{p, \text{Probe}}$ der Probe ist gegeben durch:

$$c_{p, \text{ Probe}} = \frac{m_{\text{Standard}}}{m_{\text{Probe}}} \cdot \frac{(\Phi_{\text{Probe}} + \Delta\Phi_{\text{Probe}}) - (\Phi_{\text{leer}} + \Delta\Phi_{\text{leer}})}{(\Phi_{\text{Standard}} + \Delta\Phi_{\text{Standard}}) - (\Phi_{\text{leer}} + \Delta\Phi_{\text{leer}})} \cdot c_{p, \text{ Standard}}$$
(2.10)

Der Quotient aus dem Messsignal der Probe (Φ_{Probe}) und dem des Standardmaterials ($\Phi_{Standard}$), jeweils vermindert um die bei der Leermessung abgespeicherte Kurve ergibt, nach Wichtung mit den Probenmassen, einen Multiplikationsfaktor. Dieser bestimmt zusammen mit der bekannten spezifischen Wärmekapazität des Standards das gesuchte $c_{p, Probe}$. Die Ungenauigkeiten ($\Delta \Phi_{\text{leer}}$), ($\Delta \Phi_{\text{Standard}}$) resultieren einerseits aus der Wiederholbarkeit der Leermessung und andererseits aus der Unsicherheit der Temperatur, die durch die Kalibration deutlich verringert wird.

Für die Ermittlung der Umwandlungsenthalpien wird die Fläche unter der Messkurve durch Integration über die Zeit bestimmt. Die dabei auftretende Problematik, die Festlegung der Basislinie zur Integration, wird in [3] detailliert behandelt.

2.6 Phasendiagramme der gemessenen Proben

Das Softwarepaket Tapp [4] enthält spezifische thermophysikalische Daten und Phasendiagramme verschiedener Elemente und teilweise auch von binären Legierungen. Diese Informationen dienten zur Planung der Messungen bezüglich maximaler Temperatur und möglicher Legierungsbildung mit den Platintiegeln.



Abbildung 2.3: Phasendiagramm von Zirkon (Zr) aus [4]. Umwandlungsvorgänge in Abhängigkeit vom Druck (p) und der Temperatur (T). HCP — hexagonales Gitter; BCC — kubisch raumzentriertes Gitter.



Abbildung 2.4: Phasendiagramm von Eisen (Fe) aus [4]. Umwandlungsvorgänge in Abhängigkeit vom Druck (p) und der Temperatur (T).

 $\rm HCP$ — hexagonales Gitter; $\rm BCC$ — kubisch raumzentriertes Gitter; FCC — kubisch flächenzentriertes Gitter.

3 Messaufbau

3.1 Experimenteller Aufbau

3.1.1 Netzsch DSC-404



Abbildung 3.1: Hochtemperatur-DSC 404, Fa. Netzsch.

Die Hochtemperatur-DSC 404 setzt sich aus folgenden Hauptkomponenten zusammen [2]:

- Basiseinheit (siehe Abbildung 3.1), bestehend aus Konsole, justierbarer Halterung für den Probenträger, Rohrofen mit Pt10%Rh-Pt-Heizelement; Anschlüsse für Gaseinleitung und Evakuiereinrichtung, elektrische Anschlusskabel.
- Controller-Einheit.
- Leistungseinheit mit Trafo für den Rohrofen.
- PC mit Steckkarte und Proteus-Software zur Steuerung und Datenspeicherung.

Die Hochtemperatur-DSC 404 ermöglicht sowohl quantitative DSC-Messungen im Temperaturbereich von $523 \text{ K} (250 \,^{\circ}\text{C})$ bis $1673 \text{ K} (1400 \,^{\circ}\text{C})$ als auch die Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität in diesem Temperaturbereich.

Die Messung kann sowohl in Luft als auch im Vakuum oder unter definierter Gasatmosphäre erfolgen. Im verwendeten Aufbau wird mit Argon (Standardqualität) mit einer Durchflussrate von 6 l/h gespült.

Weitere technische Details sind der Betriebsanleitung [2] zu entnehmen.

3.1.2 Vakuum

Der gesamte Ofenraum wird mit einer Drehschieberpumpe evakuiert und anschließend mit Spülgas, in unserem Fall Argon, wieder gefüllt. Um eine ausreichend reine Argonumgebung zu schaffen, wird drei mal hintereinander evakuiert und gefüllt.



Abbildung 3.2: Vakuumaufbau mit DSC-404 (DSC), Manometer (M), Ventilen (V) und Drehschieberpumpe (D).

3.1.3 Gasspülung

Da die zur Verfügung stehende DSC noch über keine automatisierte Spülgassteuerung verfügt, wurde sie zumindest um eine automatische Abschaltung, die auch über den PC gesteuert werden kann, ergänzt. Die Abbildungen 3.3 und 3.4 zeigen den Schaltungsaufbau.

Durchflussmesser

Als Durchflussmesser wird ein Produkt der Firma Brooks verwendet. Im Anhang sind die Kalibrationsdaten der verwendeten Kugel angegeben.



Abbildung 3.3: Schaltung zur Ansteuerung des Magnetventils via RS232.



Abbildung 3.4: 230 V-Teil zur Schaltung des Magnetventils via RS232.

3.2 Steuerung, Datenspeicher

Die gesamte Steuerung wurde mit der Hardware mitgeliefert und erfolgt softwaremäßig. Die Netzsch Proteus Software (Version 4.0 Beta) beinhaltet die Temperatursteuerung und ermöglicht die Kalibration von Temperatur und Wärmefluss sowie die Auswertung der gespeicherten Messwerte.

Einzig die Regelparameter, welche das Schwingverhalten des Messsignals beeinflussen, müssen händisch mit den drei Drehreglern an der Controller-Einheit eingestellt werden. Die Werte, die sich als optimal erwiesen haben, stimmen mit der Empfehlung der Herstellerfirma überein ($x_p = 2,5$ $T_n = 6,5$ $T_v = 1,0$).

4 Proben

4.1 Probenpräparation

Die Präparation der metallischen Proben wurde in der Institutswerkstätte durchgeführt. Die jeweils vorliegenden Metallstücke wurden auf Zylinder mit einem Durchmesser von 5,2 mm abgedreht. Dies entspricht dem maximal möglichen Durchmesser, der mit unseren Tiegeln (Pt mit Korundeinsatz) verwendet werden kann. Daraus wurden Scheiben mit Höhen zwischen 0,5 mm und 2,5 mm abgedreht und die Flächen plan geschliffen, um einen optimalen Wärmeübergang zu gewährleisten.

Die Masse der Proben liegt damit bei den Fe-Ni-Legierungen im Bereich von 100 mg, bei Zirkon um 60 mg bei einer Höhe von 0,5 mm. Die Keramikproben wiegen dagegen nur zwischen 20 mg und 30 mg.

Fe-Ni Legierung: Die Herstellung dieser Legierungen erfolgte im Zuge einer früheren Diplomarbeit [1] und die verbliebenen Gussstücke wurden wie oben beschrieben verarbeitet.

Tabelle 4.1: Zusammensetzung der Fe-Ni-Proben in Gewichtsprozenten. Werte entnommen aus [1]. Genauigkeit der Analyse: $\Delta m = \pm 0.2\%$ (absolut).

Legierung	% Fe	% Ni	% Al, Ca, C
Fe90 Ni10	89,0	11,0	< 1
Fe80 Ni20	79,9	20,1	< 1
Fe50 Ni50	48,5	$51,\!5$	< 1
Fe40 Ni60	41,7	58,3	< 1
Fe20 Ni80	$18,\! 6$	81,4	< 1

Fe: Reineisen mit 99,99%

- Ni: Ein Stab mit 99,99+ Ni wurde von der Fa. Aldrich zugekauft und daraus Proben gefertigt. Die Probe ist spezifiziert mit: Ni - 99,99+ %, Ca - 10 ppm, Mg - 0,3 ppm.
- **Chromnickelstahl:** Diese Probe ist Teil einer Vergleichsmessung im Rahmen des "Arbeitskreises Thermophysik" (der Gesellschaft für Thermische Analyse e.V. (GEFTA) angegliedert), welche die Messergebnisse ihrer Mitglieder untereinander vergleicht. Um den gleichen Ausgangszustand für diese Messungen zu haben, müssen die Proben, die aus einem angelieferten dickeren Zylinder gedreht wurden, anschließend noch getempert werden. Die auf 1323 K (1050 °C) erhitzten Scheiben wurden nach 35 min Haltezeit in Aqua dest. abgeschreckt und anschließend händisch abgeschliffen.

- Zr-Draht: Der 0,5 mm dicke Draht wurde mittels Zange spiralförmig zusammengerollt und mechanisch flach gedrückt (Hammer). Der Draht ist von der Fa. Goodfellow mit einer angegebenen Reinheit von 99,2 % zugekauft worden.
- **Zr-Schwamm:** Von dem sehr porösen schwammartigen Zr wurden kompakte Kristalle abgenommen und flachgeschliffen. Diese Probe war am Institut verfügbar und ist charakterisiert mit: Reaktorqualität, Schwamm mit $\geq 99,5\%$ Reinheit, Hf < 0.02%.
- Keramiken: Aus den keramischen Proben wurden kleine Kugeln geformt und diese anschließend bis zu einer Höhe von ca. 0,5 mm flachgedrückt. Ein Teil wurde nur luftgetrocknet, einzelne Proben aber auch bei 1233 K (960 °C) in einem elektrisch beheizten keramischen Brennofen rohgebrannt. Bei den vermessenen Gussmassen wurde ein Tropfen auf geeigneter Unterlage getrocknet. Diese konnten anschließend ohne weitere Nachbehandlung verwendet werden.

Tabelle 4.2: Daten der Keramikproben mit maximal zulässiger Brenntemperatur T_{max} .

Probennr.	Bezeichnung	T_{\max}	Erläuterung
Keramik 1	Limoges	1623 K (1350 °C)	Porzellan, plastisch, aus Frankreich
Keramik 2	Limoges	$1623 \mathrm{K} (1350 ^{\circ}\mathrm{C})$	Porzellan, Gussmasse, aus Frankreich
Keramik 3	Vitrous China	$1533 \mathrm{K} (1260 ^{\circ}\mathrm{C})$	Porzellan (Sanitärporzellan), Fa. Laufen
Keramik 4	WWM W 0,2/25	1573 K (1300 °C)	Drehton, Westerwälder Massen
Keramik 5	WWM W 2,0/40	1573 K (1300 °C)	Aufbauton, Westerwälder Massen
Keramik 6	WWM R $0,2/25$	1473 K (1200 °C)	Drehton, Westerwälder Massen
Keramik 7	116 sf 0-0,2;	1573 K (1300 °C)	Ton nass aufbereitet
	anthrazit; 25%		
Keramik 8	11 szf weiß	1573 K (1300 °C)	Steinzeug, rohgebrannt
Keramik 9	Steinzeug	1373 K (1100 °C)	Bastelton, sehr plastisch

4.2 Referenzproben /-standards

Als Referenzproben werden zwei Materialien verwendet.

Der von der Firma Netzsch mitgelieferte "Standard-Probensatz für c_p -Kalibrierung" (Anhang: B) mit Saphirscheiben von mindestens 99,99% iger Reinheit kann über den gesamten Temperaturbereich und mit jedem Tiegel verwendet werden.

Als zweites Standardmaterial sind Scheiben aus hochreinem Platin verfügbar.

4.3 Tiegelwahl

Die Wahl der Tiegel beschränkt sich auf grundsätzlich 2 Materialien: Platin und Korund (Al_2O_3) -Tiegel. Da bei manchen metallischen Proben die Bildung eines Eutektikums vorhersehbar ist, muss der reine Platintiegel ausgeschlossen werden. Andererseits wird Korund ab einer Temperatur von ca. 1273 K (1000 °C) optisch transparent und das Ergebnis auf Grund der abgestrahlten Wärme signifikant verfälscht.

Die Lösung sind Platintiegel mit Korundeinsatz, welche für alle Messungen von metallischen Proben verwendet wurden.

Bei den Keramiken stellte die Verwendung von Platintiegel kein Risiko dar. Für Untersuchungen im Temperaturbereich bis 850 K wären Aluminiumtiegel wünschenswert um auch eine preiswerte Alternative (für sich unter Umständen zersetzende Materialien) zur Verfügung zu haben.

Bei allen Messungen wurde vor der Korrekturmessung der Referenztiegel und der Probentiegel vom Probenhalter gelöst und neu aufgesetzt, um ein Verschweißen mit dem Probenhalter zu verhindern. Zwischen der Korrekturmessung, der Saphirmessung und der Messung der Probe wurde danach getrachtet, nur den Deckel des Probentiegels abzuheben, um eine minimale Änderung des Wärmeübergangs zu verursachen.

5 Kalibration

5.1 Mechanische Justierung des Probenhalters

Bei der DSC 404 wird der Probenhalter (siehe Abbildung 5.1) mittels 3 Zentrierschrauben, die um 120° versetzt um den Halter angeordnet sind, justiert. Das Messsignal muss dabei mit leeren Tiegeln minimal, d. h. die Asymmetrie im Ofen möglichst gering gehalten werden.

Ist der Probenhalter aus irgendeinem Grund zu entfernen oder zu wechseln, ist es mit diesem System nicht möglich, die Position des Probenträgers präzise zu reproduzieren. Bei neueren Modellen wurde dieses Manko durch Verwendung von Mikrometerschrauben behoben.



Abbildung 5.1: Mit Schrauben justierbarer Probenhalter der DSC 404, Fa. Netzsch.

Praktische Vorgangsweise: Der Ofen wird bis wenige Millimeter oberhalb des Probenträgers abgesenkt. Durch wechselseitiges Anziehen der Zentrierschrauben wird der Kopf des Halters unter dem Schutzrohr des Ofens zentriert.

Während der ersten Korrekturmessung kann durch vorsichtiges Nachjustieren an den Schrauben die Basislinie korrigiert werden, dass das Signal (μ V) über den gesamten Temperaturbereich möglichst wenig von Null abweicht.

5.2 Temperaturkalibrierung

Die zur Temperaturmessung verwendeten Thermoelemente ermöglichen zwar eine hohe Wiederholbarkeit des Messergebnisses, sind aber für die absolute Messung ungenügend genau. Man versucht daher auf die Stoffe zurückzugreifen, die die Basis der Internationalen Praktischen Temperaturskala bilden [5].

Für die DTA/DSC–Kalibration kann die angegebene Gleichgewichtstemperatur der metallischen Substanzen (Erstarrungspunkt) mit ihrer Schmelztemperatur im Aufheizbetrieb gleichgesetzt werden. Die aus der Messkurve entnommene Onsettemperatur $T_{\rm e}$, die der Probentemperatur gleichgesetzt wird, kann somit an vorhandene Standards angeschlossen werden.

Da $T_{\rm e}$ heizratenabhängig ist, muss das System entweder für jede verwendete Heizrate separat kalibriert werden, oder die Kalibration wird in mehreren Messungen mit abnehmender Heizrate vorgenommen und die für die Heizrate "0" extrapolierte Temperatur der Schmelztemperatur des Kalibriermaterials zugeordnet. Eine ausführliche Erläuterung dieser Problematik ist von der PTB (Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Deutschland) publiziert [6], [7].

Die Temperaturkalibration wurde auf die Verwendung des zertifizierten Kalibriersets der Fa. Netzsch mit 8 Substanzen über einen Temperaturbereich von 429,75 K (In) bis 1726 K (Ni) mit bekannten Umwandlungstemperaturen und Umwandlungswärmen beschränkt. Die Kalibration erfolge durch Bestimmung der Onsettemperaturen $T_{\rm e}$ von In, Bi, Zn, Au, Ni bei einer Heizrate von 20 K/min.

Nach dem einmaligen Eintragen der $T_{\rm e}$ in das entsprechende Formular der Software werden die Temperaturen automatisch korrigiert und es werden bei jeder folgenden Messung kalibrierte Temperaturwerte angezeigt.

5.3 Wärmekalibrierung

Die Enthalpiekalibrierung wird benötigt, um dem Messsignal (Peakfläche) eine wahre Reaktionswärme (Reaktionswärmestrom) zuordnen zu können. Dafür müssen verschiedene Voraussetzungen erfüllt sein. Kurz zusammenfasst muss folgendes sichergestellt sein:

- gleichbleibende Geometrie des Messgerätes,
- nur von der Temperatur abhängige thermophysikalische Eigenschaften,
- präzise Temperaturmessung,
- möglichst weitgehende Unabhängigkeit des Messsignals von Probenparametern.

Es stehen mehrere Methoden zur Verfügung:

- Kalibrierung mittels elektrischer Widerstandsheizung,
- Kalibrierung mit Umwandlungswärmen,
- Kalibrierung mit Substanzen bekannter Wärmekapazität,

• Kalibrierung mit radioaktiven Substanzen.

Eine Kalibrierung mittels elektrischer Widerstandsheizung ist bei der verwendeten Bauform ohne bauliche Veränderungen der DSC nicht möglich und auch nicht vorgesehen. Auch die Verwendung radioaktiver Substanzen ist nicht in Erwägung gezogen worden.

Das vorhandene Kalibrierset inkludiert zertifizierte Angaben über die Umwandlungswärmen der enthaltenen Materialien, aber die Kalibrierung mit bekannter Wärmekapazität ist die schnellste Methode. Die Genauigkeit ist bei Verwendung von synthetischem Saphir ausreichend, da dessen c_p -Verlauf mit Unsicherheiten im 0,1-%-Bereich gemessen ist.

Bei leerem Vergleichsmesssystem ergibt sich der Kalibrierfaktor K zu:

$$K = -c_p \cdot \frac{\beta}{\Delta T} \tag{5.1}$$

Ist die Wärmekapazität der Probensubstanz bekannt, so resultiert K aus der Heizrate und dem Messsignal. Die gerätespezifischen Asymmetrien müssen zuerst mit einer Leermessung ermittelt und berücksichtigt werden.

Die praktische Arbeit beschränkt sich auf die Messung einer Saphirscheibe mit vorheriger Leermessung. Die mitgelieferte Software unterstützt diese Kalibrationsmethode und übernimmt die Berechnung und Speicherung in einem Kalibrationsfile. Die Daten sind für weitere Messungen dann automatisch verfügbar. Messwerte werden unter Berücksichtigung dieses Files umgerechnet und in mW oder mW/mg skaliert.

6 Messungen

Die Messungen erfolgten, sofern nicht gesondert angegeben, mit einer Heizrate von 20 K/min und unter Argonatmosphäre mit 61/h Durchfluss.

Ein typischer Messablauf besteht aus drei Einzelmessungen: Nulllinie, Standard und Probe.

Bei der Bestimmung der Nulllinie sind beide Tiegel der DSC leer und die gerätespezifische Abweichung des Messsignals von Null wird ermittelt. In Folge wird diese Kurve den weiteren Messwerten abgezogen, um den Offset zu korrigieren.

Die Messung mit dem Referenzmaterial, in diesem Fall Saphir (Anhang B), erfolgt vor der Probe, um eine mögliche Kontermination zu vermeiden. Die Software subtrahiert automatisch die Basislinie und speichert die Daten ab.

Die Wahl des Temperaturverlaufes richtet sich nach den schon bekannten Eigenschaften der Probe, wie Schmelzpunkt oder zu bestimmenden Umwandlungspunkten. Alle Messungen wurden mit einer Isothermphase von 20 min bei 313 K (40 °C) gestartet und meistens zwei Temperaturrampen mit einer dazwischenliegenden Isothermphase von ca. 40 min gefahren.

	Tem	peratur	Heizrate / Isothermzeit
	$313\mathrm{K}$	$(40^{\circ}{\rm C})$	$20\mathrm{min}$
↑	$1473\mathrm{K}$	$(1200 ^{\circ}{\rm C})$	$20\mathrm{K/min}$
↓↓	$313\mathrm{K}$	$(40 ^{\circ}\mathrm{C})$	$20\mathrm{K/min}$
—	$313\mathrm{K}$	$(40 ^{\circ}\mathrm{C})$	$45\mathrm{min}$
1	$1473\mathrm{K}$	$(1200 ^{\circ}{\rm C})$	$20\mathrm{K/min}$
↓	$313\mathrm{K}$	$(40 ^{\circ}{\rm C})$	$20\mathrm{K/min}$

Tabelle 6.1: Typische Einstellung für die Heizkurve eine DSC-Messung. Waagrechte Striche — Isothermphase; Pfeile — Aufheiz- bzw. Abkühlphasen.

In allen dargestellten Kurven repräsentieren Peaks in Richtung der positiven y-Achse endotherme Reaktionsverläufe.

6.1 Fe-Ni

Die Proben wurden sowohl mit einer DSC als auch mit der Methode der ohmschen Pulsheizung schon einmal vermessen [1]. Die damals erzielten Messfiles der DSC-Messung konnten zum Vergleich herangezogen werden. Wie Abbildung 6.1 verdeutlicht, ist die Abweichung der Ergebnisse bezüglich der Umwandlungstemperaturen und Kurvenform nicht signifikant.



Abbildung 6.1: Spezifische Wärmekapazität c_p von Fe-Ni-Legierungen als Funktion der Temperatur *T*. Peaks von links nach rechts: Fe50Ni50, Fe80Ni20, Fe90Ni10. Diese Arbeit — Kompakt; Kaschnitz (1996, aus [1]) — Striche.

Außer den Fe-Ni Legierungen wurden auch die beiden Legierungspartner in höchster Reinheit gemessen. Abbildung 6.2 zeigt die spezifische Wärmekapazität von hochreinem Eisen. Die dabei auftretenden Umwandlungen bei (1044 ± 2) K und (1195 ± 2) K sind anhand des Phasendiagramms (Abbildungen 2.4 und 6.5) eindeutig zuzuordnen. Das erste Maximum resultiert aus der magnetischen Umwandlung am Curiepunkt, der zweite zeigt die $\alpha \to \gamma$ Umwandlung.

Die mit dieser Messung bestimmte Curietemperatur T_C stimmt innerhalb der Messgenauigkeit mit dem in der Literatur angegebenen Wert von $T_C = 1043$ K überein. Die Temperatur der Phasenumwandlung weicht aber von diesem Wert $T_{\alpha \to \gamma, \text{ Lit.}} = 1185$ K geringfügig ab.

Auch in reinem Nickel zeigt sich deutlich eine Umwandlung bei $T = (631 \pm 2)$ K, die, wie bei reinem Eisen, die magnetische Umwandlungstemperatur charakterisiert (siehe Abbildung 6.3). Der in Abbildung 6.5 angegebene Wert von $T_C = 627$ K liegt nur knapp unter dem hier bestimmten.

In Abbildung 6.4 sind die $c_p(T)$ -Werte aller gemessenen Fe-Ni-Legierungen gemeinsam aufgetragen. Die Verschiebung der magnetischen Umwandlungstemperaturen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung ist deutlich zu erkennen.

Bei der Probe Fe50Ni50 ist eine deutliche Abweichung der Umwandlungstemperatur von den sonst zufriedenstellend übereinstimmenden Ergebnissen festzustellen. Dieser Messwert ist reproduzierbar und nicht auf eine fehlerhafte Bedienung der Apparatur zurückzuführen.



Abbildung 6.2: Die spezifische Wärmekapazität $c_p(T)$ von Fe99,99+ in Abhängigkeit von der Temperatur T.



Abbildung 6.3: Die spezifische Wärmekapazität $c_p(T)$ von Ni
99,99+ in Abhängigkeit von der Temperatur T.

Die Temperatur von 631 K ist der magnetischen Umwandlung zuzuordnen.



Abbildung 6.4: Die spezifische Wärmekapazität $c_p(T)$ der Fe-Ni-Legierungen in Abhängigkeit von der Temperatur T.

Fe 99,99+ — Kompakt; Fe90Ni10 — Striche; Fe80Ni20 — Strich-Punkt; Fe50Ni50 — Punkte; Fe20Ni80 — Striche kurz; Ni99,99+ — Punkte kurz.

Tabelle 6.2: Magnetische Umwandlungstemperaturen T_C und Phasenumwandlungen $\alpha \to \gamma$ der Fe-Ni-Legierungen aus Abbildung 6.4. ($\Delta T = \pm 2 \text{ K}$).

Probe	T_C (K)	$\alpha \to \gamma (\mathbf{K})$
Fe 99,99+	1044	1195
Fe90Ni10	988	
Fe80Ni20	863	
Fe50Ni50	725	
Fe40Ni60	851	
Fe20Ni80	831	
Ni 99,00+	631	



Abbildung 6.5: Gemessene Umwandlungstemperaturen der Fe-Ni-Legierungen (siehe Tabelle 6.2) in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis in Gew.-%, siehe obere Skala. Diagramm aus [8].

Um weitere Schlüsse auf die Ursache ziehen zu können, müsste in einem nächsten Schritt die Zusammensetzung der Probe kontrolliert werden.

Zusammenfassend sind die in Tabelle 6.2 angeführten Messwerte in ein Fe-Ni-Phasendiagramm, Abbildung 6.5, eingetragen.

Der in der Einleitung erwähnte Anschluss der Messwerte der ohmschen Pulsheizung an die DSC-Messungen ist in den Abbildungen 6.6 bis 6.8 visualisiert.

Die Enthalpiekurven treffen im Rahmen der Messgenauigkeit der beiden Methoden zusammen und ermöglichen damit eine Erweiterung der $H(T)_{298}$ -Kurve bis hinunter zu 470 K. Im besonderen stellt die Güte der Ergebnisse aber auch fest, dass die Pyrometer der ohmschen Pulsheizung, die zur Temperaturmessung verwendet werden, kalibriert sind.

6.2 Chromnickelstahl

Der gemessene Verlauf der spezifischen Wärmekapazität ist mit den ungeglätteten Rohdaten in Abbildung 6.10 dargestellt. Die eigene Messung zeigt sowohl die erste als auch die zweite Aufheizkurve. Die Kurven mit einem relativen Minimum bei ca. 820 K sind die Werte der jeweils ersten Analyse von Probe 1 und Probe 2. Es ist eine signifikante Übereinstimmung, sowohl mit den gemittelten und empfohlenen Ergebnissen der Vergleichsmessung aus dem Jahre 1989 als auch mit den Werten der PTB zu erkennen. Bei den weiteren Teilnehmern,



Abbildung 6.6: Die spezifische Enthalpie $H(T)_{298}$ von Fe40Ni60 in Abhängigkeit von der Temperatur T.

 $\operatorname{DSC-Messung}$ (eigene Messung) — Kompakt; Pulsheizung ([1]) — Striche.



Abbildung 6.7: Die spezifische Enthalpie $H(T)_{298}$ von Fe50Ni50 in Abhängigkeit von der Temperatur T. DSC-Messung (eigene Messung) — Kompakt; Pulsheizung ([1]) — Striche.



Abbildung 6.8: Die spezifische Enthalpie $H(T)_{298}$ von Fe80Ni20 in Abhängigkeit von der Temperatur T.

DSC-Messung (eigene Messung) — Kompakt; Pulsheizung ([1]) — Striche.



Abbildung 6.9: Die spezifische Enthalpie $H(T)_{298}$ von Ni 99,99+ in Abhängigkeit von der Temperatur T.

DSC-Messung (eigene Messung) — Kompakt; Linearer Fit der DSC-Messung — Punkte; Pulsheizung ([9])— Striche.

deren Ergebnisse hier nur anonymisiert weitergegeben werden können, ist es nicht möglich die Veränderung im Material, die durch einen Knick in der c_p -Kurve angezeigt wird, zu erkennen.

Für diese Arbeit zeigt das Ergebnis, dass die mit der verwendeten DSC gemessenen Werte im internationalen Vergleich auf hohem Niveau Anschluss finden.



Abbildung 6.10: Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität $c_p(T)$ eines Chromnickelstahls im Rahmen einer Vergleichsmessung des "Arbeitskreises Thermophysik" (angegliedert and die GEFTA).

Ringvergleich 1989 — Kompakt dick; PTB-Braunschweig
 $(\pm\,2\,\%)$ — Strich-Punkt; eigene Messungen (Rohdaten,
 $\pm\,3\,\%)$ — Kompakt dünn, Messungen weiterer Teilnehmer — Hell-grau.

Bild mit freundlicher Genehmigung vom "Arbeitskreis Thermophysik".

6.3 Zr

Entsprechend den Erwartungen aus dem Phasendiagramm (Abbildung 2.3) zeigt sich bei der Messung von Zirkon eine $\alpha - \beta$ Phasenumwandlung. Bei einer Peaktemperatur von (1155 ± 3) K wandelt sich das Kristallgitter von hexagonal (Magnesiumtyp, hcp) nach kubisch raumzentriert (bcc) um (siehe Abbildung 6.11).

6.3.1 Wiederholbarkeit der Messung

Die Wiederholung der Messung zeigt deutlich, dass sich die Struktur der Probe verändert; dies wird ebenfalls in Abbildung 6.11 veranschaulicht. Mit jedem Aufheizvorgang wird die



Abbildung 6.11: Drei zeitlich versetzte Messungen derselben Probe (Zr-Schwamm, > 99,5%), jeweils 2 Temperaturrampen.

Aufheizen 1-1 — Kompakt; Aufheizen 1-2 — Striche; Aufheizen 2-1 (5 h später) — Punkte; Aufheizen 2-2 — Strich-Punkt; Aufheizen 3-1 (~48 h später) — Striche kurz; Aufheizen 3-2 — Strich-Punkt-Punkt.

Kurve niedriger und die Halbwertsbreite vergrößert sich. Die Umwandlung erfolgt also langsamer. Dem Peak bei ca. 985 K konnte keine Umwandlung zugeordnet werden. Es kann aber bei dieser Probe ein Effekt von nicht näher bestimmten Verunreinigungen nicht ausgeschlossen werden.

Bei Betrachtung der von den Kurven eingeschlossenen Flächen erkennt man, dass auch weniger Energie umgesetzt wird, je öfter die Probe vermessen wird (Abbildung 6.12).

Zurückzuführen ist dieses Verhalten auf die starke Getterwirkung von Zirkon. Durch die Einlagerung von Fremdatomen in die Gitterstruktur (hexagonal) und somit der Bildung eines Einlagerungsmischkristalls, ändert sich die Beweglichkeit des Gitters. Die Umwandlung wird dadurch erschwert. In [10] wird angegeben, dass Zircon bei 1120 K bis zu 50 Atom-% Wasserstoff oder 20 % N aufnehmen kann. Trotz Messung unter Schutzgas sind im Spülgas noch genügend Verunreinigungen, um diesen Effekt deutlich zu erkennen.

Für die weiteren Messungen an Zirkon wurde aus diesem Grund nur die erste Messung zur Auswertung herangezogen. Dabei konnte aber nicht berücksichtigt bzw. ermittelt werden, inwieweit die Probe schon vor der ersten Messung verunreinigt war. Einzig die Breite des Peaks lässt eine qualitative Abschätzung zu: Je schmäler der Peak ist, desto reiner ist



Abbildung 6.12: Änderung der Umwandlungswärme von Zr bei wiederholter Messung derselben Probe (Abbildung 6.11).

die Probe.

6.3.2 Abhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität von der Reinheit der Probe

In Abbildung 6.13 ist deutlich zu erkennen, dass die Peaks des reineren Materials eine signifikant geringere Halbwertsbreite aufweisen. Die Probe wurde wieder jeweils in zwei gleichen Temperaturprogrammen gemessen.

Dabei ist, genauso wie in 6.3.1, eine Veränderung der Probe bei wiederholtem Messen erkennbar. Gleichzeitig zeigt sich der anfängliche Reinheitsunterschied von 0,3% in den Kurven deutlich. Es ist damit durch Interpolation in diesem Bereich eine Reinheitsbestimmung von Zirkon mit unbekannter Reinheit möglich.

6.3.3 Ergänzung mit ohmscher Pulsheizung

Der Anschluss der Ergebnisse aus den DSC-Messungen an die H(T)-Kurve aus einem Pulsexperiment zeigt eine deutliche Übereinstimmung innerhalb der Messgenauigkeit (Abbildung 6.14).

Ein signifikanter Unterschied zwischen den Proben unterschiedlicher Reinheit bleibt aber zu erkennen.



Abbildung 6.13: c_p in Abhängigkeit von der Temperatur T von 99,5% reinem Zirkonschwamm im Vergleich zu 99,2% igem Zr-Draht. Schwamm 1-1 — Kompakt; Schwamm 1-2 — Strich-Punkt; Draht 1-1 — Stiche kurz; Draht 1-2 — Strich-Punkt-Punkt.



Abbildung 6.14: Enthalpie *H* von Zr-Draht (99,2%) und Zr-Schwamm (99,5%) in Abhängigkeit von der Temperatur *T*, angeschlossen an Ergebnisse aus ohmscher Pulsheizung. Pulsheizung (Draht) — Strich-Punkt; DSC, Draht 1-1 — Kompakt; DSC, Draht 1-2 — Striche; DSC, Schwamm 1-1 — Strich-Punkt; DSC, Schwamm 1-2 — Strich kurz-Punkt.

6.4 Keramische Proben

Bei diesen Messungen ist im Gegensatz zur Bestimmung der Daten von Metallen eine viel geringere Genauigkeit ausreichend. Durch die Inhomogenität des Materials und die Brennroutinen im keramischen Alltag genügt eine Aussage über Umwandlungstemperaturen im 10 K-Bereich. Auch ist die Berechnung der spezifischen Wärmekapazität nur bedingt notwendig.

Aus diesem Grund wurde auf die Messung der Referenzprobe verzichtet und nur das Messsignal der Probe in Bezug auf die Temperatur der Umwandlungspunkte ausgewertet.

6.4.1 Auswertung der Messsignale



Abbildung 6.15: DSC-Signal in Abhängigkeit von der Temperatur T der Keramikproben 2, 3, 5.

Keramik 2 — Kompakt; Keramik 3 — Striche; Keramik 5 — Punkte; Keramik 5 (Abkühlkurve) — Striche kurz.

Abbildung 6.15 zeigt deutlich die Ähnlichkeit der Materialien, obwohl es sich bei Keramik 2 und 3 um Gussmassen und bei Keramik 5 um einen Aufbauton handelt.

Der charakteristische erste Peak bei ca. 800 K zeigt den Zerfall der Tonminerale und den Abgang des chemisch gebundenen Wassers aus dem Kristallgefüge.

In Abbildung 6.16 wird deutlich, dass durch diesen ersten Peak ein weiterer verdeckt wird, der mit einem Pfeil markiert ist. Es handelt sich dabei um die charakteristische $\alpha - \beta$ -Umwandlung des Quarzes, der zwischen 25 und 40 Gew.-% des Materials ausmachen kann. Bei Raumtemperatur ist der Tief-Quarz (triagonal) die stabile Modifikation und kommt deshalb auch meist in dieser Form in der Natur vor.



Abbildung 6.16: DSC-Signal in Abhängigkeit von der Temperatur T der Keramikproben 4, 6, 7.

Keramik 4 — Kompakt; Keramik 6 — Punkte; Keramik 7 — Striche.

Die hier gemessenen Peaktemperaturen zwischen 844 K und 848 K stimmen mit der in [11] angegebenen Temperatur von 846 K innerhalb der Messgenauigkeit überein. Der Hochquarz verbleibt bis auf einen kleinen Anteil beim Abkühlen in seiner hexagonalen Struktur, wie in der Abkühlkurve von Keramik 5 in Abbildung 6.15 leicht zu erkennen ist.

Bei der Probe Keramik 6 fällt auf, dass das physikalisch gebundene Wasser schon deutlich früher (586 K) aus der Probe ausdampft. Da die Entwässerungstemperatur nach [12] durch Mahlung stark erniedrigt werden kann, könnte das ein Hinweis auf die Vorbehandlung des Materials sein.

Die einzige auftretende stabile binäre Verbindung im wichtigsten Zweistoffsystem der Keramik (Al₂O₃-SiO₂), ist der Mullit. Dieses natürliche Aluminiumsilikat ist strukturell sehr nahe mit dem ebenfalls in der Natur vorkommenden Sillimanit, Andalusit und Kyanit verwandt. Das Kristallgitter ist orthorhombisch, die Zusammensetzung aber nicht konstant. Sie schwankt zwar zwischen $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ und $2Al_2O_3 \cdot SiO_3$, aber die Mischkristallreihe zwischen den Mulliten ist lückenlos geschlossen. Die Struktur wird von Oktaederketten aus [AlO₆] und Tetraedern aus [SiO₄] gebildet. Ein Teil der Si-Ionen ist in diesen Ketten durch Al-Ionen ersetzt. Der Schmelzpunkt liegt nach [11] bei ~ 2080 K an der SiO₂-reichen Seite des Systems.

Diese Mullitbildung erfolgt bei dieser Probe schon bei 1193 K. Im Gegensatz dazu liegt diese Temperatur bei allen anderen Keramiken zwischen 1260 K und 1280 K. Am deutlichsten sind die Umwandlungen bei Keramik 9 zu erkennen.

Die in Abbildung 6.17 dargestellte Messkurve zeigt eindrucksvoll den Unterschied zweier Proben. Während der erste Peak, der den Gitterzerfall anzeigt, noch keine Besonderheiten aufweist, fällt die Umwandlungstemperatur für den Quarz mit 890 K deutlich aus der Reihe.



Abbildung 6.17: DSC-Signal in Abhängigkeit von der Temperatur T der Keramikproben 1, 9. Keramik 1 — Kompakt; Keramik 9 — Striche.

Dabei ist diese $\alpha - \beta$ -Umwandlung in der Kurve von Keramik 9 deutlich getrennt vom ersten Peak zu erkennen.

6.4.2 Einfluss der Heizrate

Der in Abbildung 6.15 fast zur Gänze überdeckte Peak der Quarzumwandlung in Keramik 3 ist mit einer Heizrate von 20 K/min gemessen.

Eine Reduzierung der Heizrate auf 10 K/min ermöglicht eine geringfügige Verbesserung des Ergebnisses (Abbildung 6.18). Um die Reaktionspeaks noch weiter von einander zu trennen, sind offensichtlich Aufheizraten unter 5 K/min notwendig.

6.4.3 Messung an rohgebrannter Probe

Ein typischer keramischer Brand verläuft in zwei Teilen, dem Rohbrand und dem Glasurbrand. Der luftgetrocknete Scherben wird bei Heizraten von ca. 120 K/h bis 873 K (600 °C) und dann weiter mit 150 K/h bis 1233 K (960 °C) erhitzt. Die zur Kontrolle der erreichten Temperatur verwendeten Segerkegel sind ebenfalls für eine Heizrate von 150 K/h eingestellt und genormt. In diesem ersten Brand müssen alle mit Volumenänderung verbundenen Umwandlungen abgeschlossen sein um im nachfolgenden Aufheizvorgang keine Spannungen mehr im Material zu haben.

Beim Glasurbrand heizt man mit bis zu 240 K/h bis auf eine Maximaltemperatur T_{max} von bis zu 1553 K (1280 °C) mit Haltezeiten bei T_{max} bis 30 min. Der Abkühlvorgang wird von dem Isolationsvermögen des Ofens bestimmt und nur durch Öffnen von Luftklappen im niederen Temperaturbereich forciert.



Abbildung 6.18: DSC-Signal in Abhängigkeit von der Temperatur T. Auflösung des Umwandlungsvorganges mittels verschiedener Heizraten. Keramik 3; 20 K — Kompakt; 10 K (unkalibriert) — Punkte.

Nach den Ergebnissen der bisherigen Messungen würde man vermuten, dass nach einem Rohbrand bei 1233 K (960 °C) die Mullitbildung noch nicht abgeschlossen ist. Damit wäre das Ziel, die mit den Phasenumwandlungen verbundenen Volumenänderungen mit dem Rohbrand abzuschließen, verfehlt.

Uberraschenderweise zeigt Abbildung 6.19 ein ganz anderes Bild. Es ist nur noch jener Anteil an Quarzumwandlung zu detektieren, der auch in der Abkühlkurve in Abbildung 6.15 zu erkennen ist.

Eine mögliche Erklärung liegt in der Umkehr der Heizrate nahe dem Umwandlungspunkt von Mullit. Durch die plötzliche Änderung von Heizen auf Kühlen entstehen offenbar spontan Keime im Scherben und ermöglichen die Mullitbildung zu Beginn der Abkühlphase.

Damit ist bewiesen, dass bei einem typischen keramischen Rohbrand bis zu einer Temperatur von 1233 K (960 °C) sämtliche Vorgänge im Material, die eine starke Volumenänderung bewirken, abgeschlossen sind.



Abbildung 6.19: DSC-Signal in Abhängigkeit von der Temperatur T für Keramik 2 als luftgetrocknete und rohgebrannte Probe. rohgebrannt — Kompakt; luftgetrocknet — Striche.

7 Ungenauigkeitsbetrachtung

Am einfachsten sind jene Faktoren, welche die Genauigkeit der Messungen beeinflussen, aus Gleichung 2.10 abzulesen.

Als einzige direkte Einflüsse schlagen sich die Genauigkeit der Massebestimmung und jene des Referenzmaterials in der Gleichung nieder. Die Messsignale werden hauptsächlich von zwei Einflüssen dominiert, der Genauigkeit der Temperaturmessung und der Wiederholbarkeit der Messungen, worauf in [13] genauestens eingegangen wird.

Die in unserem Institut zur Verfügung stehende Waage erreicht eine Genauigkeit von $\pm 1 \text{ mg}$, was bei einer Probenmasse zwischen 20 mg und 200 mg um eine Größenordnung zu wenig ist.

Die Wägungen erfolgten somit auswärts mit $\Delta m = \pm 0.1$ mg. Der Beitrag zur Ungenauigkeit durch die Massebestimmung ist damit < 0.5 %.

Die Werte für das Standardmaterial Saphir (siehe auch Kapitel 4.2), die in der Software mitgeliefert werden, stammen vom "National Bureau of Standards" (NBS) und enthalten keine genauen Angaben zur Unsicherheit.

In [13] wird dieser Wert mit 0,2% angenommen und dies ist auch in diesem Fall passend.

7.1 *c*_p - Bestimmung ohne Referenzmessung

Benötigt man in kurzer Zeit eine Abschätzung des c_p -Verlaufes einer Probe, kann auf die Leermessung wie auch auf die Messung des Standardmaterials verzichtet werden.

Bei dieser Verfahrensweise ist die für die Unsicherheit ausschlaggebende Größe die Wiederholbarkeit der Messungen über einen langen Zeitraum (Monate). Es muss bei der verwendeten DSC dann mit Ungenauigkeiten von $\pm 10\%$ bei einem Signifikanzniveau von 95% (k=2) gerechnet werden.

7.2 *c*_p - Bestimmung mit Referenzmessung

Bei diesem Procedere, dem nach einer Leermessung die Messung des Standardmaterials vor der Probe folgt, erweist sich die Wiederholbarkeit innerhalb dieses kurzen Zeitraumes (bis zu 24 h) als wesentlich. Weiters ist der Einfluss der Unsicherheit der Temperatur auf das Signal zu beachten.

Da die Temperatur durch Einbindung der Schmelzpunkte von 5 Materialien kalibriert ist, verringert sich die Ungenauigkeit theoretisch auf < 0.45 K, wie in [13] bestimmt wurde.

Da aber angenommen werden muss, dass die Kalibrierung nicht immer über den gesamten Verwendungszeitraum exakt gültig ist, wird hier von einer Unsicherheit der Temperatur von $\Delta T = \pm 2 \text{ K}$ ausgegangen.

Insgesamt führt das, unter Einbeziehung des Einflusses der Ungenauigkeit von Masse, Signal-Probe, Signal-Standard und c_p -Standard zu einer Unsicherheit bei der Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität von $\Delta c_p = \pm 3\%$ (mit einem Vertrauensniveau von 95%).

8 Aufgetretene Komplikationen

Im Laufe der ersten Betriebsmonate sind teils erhebliche, teils lästige Probleme aufgetreten, deren Lösung nicht immer ohne größere Reparatur möglich war.

8.1 Durchgebrannte Ofenwendel

Das offensichtlichste Merkmal war die Kurve der Korrekturmessung bei leeren Probentiegeln, siehe Abbildung 8.1. Das Signal unterschied sich plötzlich von der vorhergehenden Messung um Größenordnungen.



Abbildung 8.1: Messsignal der DSC bei einer Korrekturmessung mit leeren Tiegeln in Abhängigkeit von der Temperatur.

funktionierender Ofen — Kompakt; kaputte Heizwendel — Striche.

Die eindeutige Zuordnung war durch Messung des Widerstandes der Heizwicklungen, gemäß Mitarbeiter der Fa. Netzsch, möglich. Misst man an den beiden breiten Anschlusslippen des Multisteckers am Netzteil einen Widerstand von 2Ω , ist die Wicklung fehlerfrei. Bei Werten um 4Ω ist einer der beiden Drähte defekt. Der von mir gemessene Widerstand betrug $5,2\Omega$.

Die Ofenwendeln wurde von der Herstellerfirma neu gewickelt und funktionieren seither problemlos.

8.2 Abgebrochener Probenhalter

Durch zu spätes Zudrehen des Argon-Einlassventils wurde der Druck im Ofenraum zu groß. Der Ofen hat sich darauf aus der durch die Überwurfmutter angepressten Gummidichtung gelöst und schoss mit viel Schwung in die Höhe. Zwei neben den Probenhalter zusätzlich eingelegte Edelstahlteile, die ein Hineinfallen von Kleinteilen (z. B. Tiegeldeckel) in den Bereich unter der Dichtung verhindern sollten, brachen dabei das Keramikrohr des Probenhalters in mittlerer Höhe.

Da beim Hantieren mit der DSC noch nie Teile in diesen Bereich gefallen sind, wurden die Edelstahlteile kurzerhand entfernt, um eine weitere kostspielige Reparatur zu vermeiden.

8.3 Temperaturschwankungen im Raum

Speziell in den Übergangsmonaten zwischen Sommer und Winter kann die sich stark ändernde Umgebungstemperatur zu Problemen führen. Schon das Öffnen des Fensters bei laufender Messung hinterlässt einen deutlichen Sprung im aufgezeichneten Signal. Eine Klimatisierung des Messplatzes ist aus diesem Grund empfehlenswert.

8.4 Eutektikum mit Platintiegel

Bei einer metallischen Probe war nur bekannt, dass eine Phasenumwandlung zu beobachten ist. Die erste Messung endete mit einem ansteigenden Messsignal, das als beginnende Umwandlung gedeutet wurde. Es war aber genau die Schmelztemperatur des Eutektikums von Platin und Probe und führte zu einem verschmolzenen Tiegeldeckel. Der Boden des Platinbehälters und somit der Probenhalter blieben glücklicherweise verschont.

In Folge wurden alle metallischen Proben nur noch in Platintiegeln mit Al_2O_3 -Einsatz gemessen, um diese Missgeschicke zu vermeiden.

8.5 Thermoelemente mit Berührpunkt

Eine der letzten Schrecksekunden brachte die in Abbildung 8.2 wiedergegebenen Messkurve.

Durch Berührung der Drähte der Thermoelemente bei einer bestimmten Temperatur kommt es in der Kurve zu plötzlichen Sprüngen. Da die Wärmeausdehnung reversibel ist, kann der Effekt auch in der Abkühlkurve beobachtet werden.

Die Lösung des Problems war leichtes Ziehen mit einer Pinzette an den entsprechenden Drähten.

8.6 Defekte Spannungsversorgung auf der Controller-Platine

Die Controllereinheit versagte von einem Tag auf den anderen mit der Fehlermeldung "External Reset" ihren Dienst. Auch die erste Vermutung der Serviceabteilung der Firma Netzsch,



Abbildung 8.2: Messsignal der DSC bei einer Korrekturmessung mit leeren Tiegeln in Abhängigkeit von der Temperatur. Einbrüche in der Kurve sind die Folge der sich berührenden Drähte der Thermoelemente.

Aufheizkurve — Kompakt; Abkühlkurve — Striche.

ein defektes Regelelement für die Temperatur, konnte mit einer Widerstandsmessung am Multipolstecker (Pin 3 und 4) ausgeschlossen werden (3 - 8Ω , was im Normalbereich liegt).

Mit telefonischer Hilfe der Serviceabteilung und tatkräftiger Unterstützung unserer Elektronikgruppe wurde der Ausfall der -15 V Spannungsversorgung als Fehlerquelle ausfindig gemacht. Nach dem Tauschen der Bauteile U2, C27 und C26 im Juni 2001 (gemäß Schaltplan "Platine Controller" in [2]) war der Fehler behoben.

9 Ausblick

Ein wesentlicher Einfluss auf die Genauigkeit der Messungen kommt von der Wägung der Probenmassen. Das derzeit verfügbare Instrumentarium erfüllt dafür nicht die notwendigen Kriterien; die Ungenauigkeit der Messungen muss mindestens ± 0.1 mg betragen um die Möglichkeiten des Kalorimeters auszunützen.

Auch sollte über eine Erweiterung des Tiegelsortiments nachgedacht werden um auch Stoffe, die z. B. den Probenbehälter verunreinigen, messen zu können. Eine Untersuchung solcher sich zersetzender Materialien ist in Aluminiumbehältern kostengünstig möglich.

Auf längere Sicht ist die Anschaffung eines Probenhalters, der speziell zur Bestimmung von Wärmekapazitäten entwickelt wurde, anzustreben um die erreichbare Genauigkeit noch zu verbessern.

Auch darf auf die dringend notwendige Aktualisierung der inzwischen veralteten Software nicht vergessen werden, um die Einsatzbereitschaft auf aktuellen EDV-Systemen gewährleisten zu können.

Anhang A Durchflussmesser

Durchflussmesser der Firma Brooks

Modell	:	GT1355
Rohr-Typ	:	R-2-15-AAA
Messkugel	:	345-C-067-BMA (rostfreier Stahl)
Medium	:	Argon
max. Durchfluss	:	0,680 l/h
Genauigkeit	:	5,0%des Maximalausschlag

Tabelle A.1: Durchfluss von Argon in l/h bei 20 °C
und 1013 mbar. Werte aus dem der Messkugel beigelegten Datenblatt (QA-90-A-02/B).

Durchfluss	Kugelhöhe	Durchfluss	Kugelhöhe	Durchfluss	Kugelhöhe
(l/h)	(mm)	(l/h)	(mm)	(l/h)	(mm)
0,7	22,59	2,9	87,26	5,1	125,78
0,8	$26,\!55$	3,0	89,36	5,2	127,28
0,9	$30,\!50$	3,1	91,42	5,3	128,77
1,0	34,41	3,2	93,44	5,4	130,26
1,1	38,25	3,3	95,42	5,5	131,73
1,2	42,00	3,4	97,36	5,6	133,20
1,3	$45,\!63$	3,5	99,27	5,7	134,66
1,4	49,10	3,6	101,14	5,8	136, 12
1,5	52,40	3,7	102,97	5,9	$137,\!57$
1,6	$55,\!53$	3,8	104,77	6,0	139,02
1,7	58,50	3,9	$106{,}53$	6,1	140,46
1,8	61,33	4,0	108,26	6,2	141,89
1,9	64,03	4,1	109,96	6,3	143,33
2,0	66,62	4,2	111,64	6,4	144,76
2,1	69,12	4,3	113,29	6,5	146, 19
2,2	71,55	4,4	114,91	6,6	147,62
2,3	73,91	4,5	116,52	6,7	149,04
2,4	76,23	4,6	118,10	6,8	150,47
2,5	78,51	4,7	119,67	6,9	151,90
2,6	80,75	4,8	121,21		
2,7	82,96	4,9	122,75		
2,8	85,13	5,0	124,27		

Anhang B Zertifizierte Referenzmaterialien/Kalibrierset

Standard-Probensatz für c_p-Kalibrierung: Fa. Netzsch-Gerätebau, Bestell-Nr. 6.235.1-91.2

Saphirscheiben von mindestens 99,99% Reinheit. Sie genügen den in DIN 51 007 (Differenzthermoanalyse), DIN 53 765 (Thermische Analyse von Polymeren) und ASTM 968 (Heat Flow Calibration of Differential Scanning Calorimeters) definierten Anforderungen.

Polykristalline Al_2O_3 -Scheiben mit einer Reinheit von mindestens 99,8%. Sie entsprechen den in ASTM D 4816 (Specific Heat of Aircraft Turbine Fuels by Thermal Analysis) geforderten Anforderungen.

DTA/DSC-Kalibrierset für Al₂**O**₃**-Tiegel:** Fa. Netzsch-Gerätebau, Bestell-Nr. 6.223.5-91.3, Raumtemperatur bis 1773 K (1500 °C)

Indium, Zinn, Wismut, Zink, Aluminium, Silber, Gold, Nickel

Bestellnummern der verwendeten Tiegel:

- Probenschälchen aus Pt/Rh, Bodendurchmesser aussen 6,8 mm; $85 \,\mu l 399.205$
- Deckel aus Pt/Rh (für Schälchen 399.205) 399.860
- Probenschälchen aus Al₂O₃, Bodendurchmesser aussen $6.8 \,\mathrm{mm}$; $85 \,\mu l 399.972$
- Deckel aus Al_2O_3 (für Schälchen 399.972) 399.973
- Tiegeleinsatz aus Al_2O_3 für Tiegel 399.205 6.225.6-93.1
- Tiegelset, Tiegel 399.205 mit Deckel 399.860 und Einsatz 6.225.6-93.1 — 6.225.6-93.2

$T(^{\circ}\mathrm{C})$	$c_p\left(\frac{J}{g\cdot K}\right)$	$T(^{\circ}C)$	$c_p\left(\frac{J}{g\cdot K}\right)$	$T(^{\circ}C)$	$c_p\left(\frac{J}{g\cdot K}\right)$
100	0,90652	420	1,14425	1350	1,31022
110	0,92045	440	1,15143	1400	1,31486
120	0,93368	460	1,15818	1450	1,31919
130	0,94625	480	1,16457	1500	1,32324
140	0,95821	500	1,17061	1550	1,32702
150	0,96958	550	1,18447	1600	1,33056
160	0,98040	600	1,19687		
170	0,99071	650	1,20812]	
180	1,00054	700	1,21846		
190	1,00991	750	1,22808		
200	1,01884	800	1,23710		
220	1,03553	850	1,24560		
240	1,05077	900	1,25367		
260	1,06473	950	1,26134		
280	1,07756	1000	1,26863		
300	1,08936	1050	1,27558		
320	1,10027	1100	1,28218		
340	1,11036	1150	1,28845		
360	1,11974	1200	1,29439		
380	1,12847	1250	1,29999		
400	1,13662	1300	1,30527		

Tabelle B.1: Spezifische Wärmekapazität der Saphir-Referenzscheiben. Angaben aus dem mitgelieferten und verwendeten Kalibrationsfile der Fa. Netzsch.

Tabelle B.2: Spezifische Wärmekapazität der Platin-Referenzscheiben. Werte nach PTB-Braunschweig.

$T(^{\circ}C)$	$c_p\left(\frac{J}{g\cdot K}\right)$	$T(^{\circ}\mathrm{C})$	$c_p\left(\frac{J}{g\cdot K}\right)$	$T(^{\circ}C)$	$c_p\left(\frac{J}{g\cdot K}\right)$
20	0,13189	350	0,14171	700	0,15108
50	0,13294	400	0,14307	750	0,15240
100	0,13456	450	0,14442	800	$0,\!15372$
150	0,13608	500	$0,\!14576$	850	$0,\!15504$
200	0,13753	550	0,14709	900	$0,\!15636$
250	0,13895	600	0,14843	950	0,15768
300	0,14034	650	0,14975	1000	0,15800

Literaturverzeichnis

- SEIFTER, ACHIM: Bestimmung thermophysikalischer Daten von Eisen-Nickel-Legierungen im flüssigen Zustand mittels ohmscher Pulsaufheizung. Diplomarbeit, Institut für Experimentalphysik, TU-Graz, 1996.
- [2] NETZSCH-GERÄTEBAU GMBH: Bedienungsanweisung Hochtemperatur-DSC 404. NETZSCH-Gerätebau GmbH, 1988.
- [3] HEMMINGER und SARGE: The baseline construction and its influence on the measurement of heat with differential scanning calorimeters. Journal of Thermal Analysis, 37:1455–1477, 1991.
- [4] E.S.MICROWARE INC.: Software: TAPP (Version 2.2), 1990. ESMicro@aol.com.
- [5] PRESTON-THOMAS, H.: The international temperature scale of 1990. 27:3–10, 1990.
- [6] HÖHNE, G.W.H., H.K. CAMMENGA, W. EYSEL, E. GMELIN und W. HEMMINGER: The temperature calibration of scanning calorimeters. Part 2. Calibration substances. Thermochimica Acta, 219:333–342, 1993.
- [7] HÖHNE, G.W.H., H.K. CAMMENGA, W. EYSEL, E. GMELIN und W. HEMMINGER: The temperature calibration of scanning calorimeters. Thermochimica Acta, 160:1–12, 1990.
- [8] LANDOLT und BÖRNSTEIN: Landolt Börnstein. New Series IV/5e. Springer-Verlag, 1995.
- [9] OBENDRAUF, W., E. KASCHNITZ, G. POTTLACHER und H. JÄGER: *Measurements* of thermophysical properties of nickel with a new highly sensitive pyrometer, Band 14. Plenum publishing corporation, 1993.
- [10] WEISSMANTEL, CH. und C. HAMANN: Grundlagen der Festkörperphysik. Johann Ambrosius Barth Verlag, Hüthig GmbH, 1995.
- [11] SALMANG, H. und H. SCHOLZE: Keramik Allgemeine Grundlagen und wichtige Eigenschaften, Band 1. Springer Verlag, 6. Auflage, 1982.
- [12] SCHOLZE, H.: Keramik Keramische Werkstoffe, Band 2. Springer Verlag, 6. Auflage, 1983.
- [13] RUDTSCH, S.: Uncertainty of heat capacity measurements with differential scanning calorimeters. Thermochimica Acta, 382:17–25, 2002.

[14] MASSALSKI, OKAMOTO, SUBRAMANIAN und KACPRZAK: *Binary alloy phase diagrams*, Band 2. ASM International, 1990.

Abbildungsverzeichnis

2.1 2.2 2.3	Prinzipskizze eines DTA-Aufbaus	8 9 12 13
2.4 3.1	Hochtemperatur-DSC 404, Fa. Netzsch. Netzsch.	13 14
3.2	Vakuumaufbau mit DSC-404	15
3.3	Schaltung zur Ansteuerung des Magnetventils via RS232	16
3.4	230 V-Teil zur Schaltung des Magnetventils via RS232.	16
5.1	Justierbarer Probenhalter der DSC 404.	20
6.1	c_p -Vergleich mit früherer Messung, Fe50Ni50, Fe80Ni20, Fe90Ni10	24
6.2	Spezifische Wärmekapazität $c_n(T)$ von Fe 99.99+	25
6.3	Spezifische Wärmekapazität $c_n(T)$ von Ni 99,99+	25
6.4	Spezifische Wärmekapazität $c_n(T)$ aller Fe-Ni-Legierungen	26
6.5	FeNi-Phasendiagramm mit Messwerten.	27
6.6	$H(T_{208})$ von Fe40Ni60.	28
6.7	$H(T_{298})$ von Fe50Ni50	28
6.8	H(T) von Fe80Ni20.	29
6.9	H(T) von Ni 99,99+	29
6.10	Vergleichsmessung eines Chromnickelstahls.	30
6.11	Wiederholte Messung derselben Zr-Probe.	31
6.12	Umwandlungswärme der Zr-Probe bei mehreren Messungen.	32
6.13	c_n in Abhängigkeit von der Temperatur T und Reinheit von Zr	33
6.14	Enthalpie H von Zr, angeschlossen an Ergebnisse aus ohmscher Pulsheizung.	33
6.15	DSC-Signal(T) von den Keramikproben 2, 3, 5	34
6.16	DSC-Signal(T) von den Keramikproben 4, 6, 7	35
6.17	DSC-Signal(T) von den Keramikproben 1, 9	36
6.18	Auflösung in Abhängigkeit von der Heizrate.	37
6.19	Vergleich mit rohgebrannter Probe.	38
8.1	Messsignal bei defektem Röhrenofen.	41
8.2	Messsignal bei berührenden Thermoelementen	43

Tabellenverzeichnis

$4.1 \\ 4.2$	Genaue Zusammensetzung der Fe-Ni-Legierungen	17 18
$\begin{array}{c} 6.1 \\ 6.2 \end{array}$	Typische Einstellung für die Heizkurve eine DSC-Messung	23 26
A.1	Kalibrationstabelle für Durchflussmesser (Argon).	46
B.1 B.2	Spezifische Wärmekapazität der Saphir-Referenzscheiben	48 48

Danksagung

Diese Arbeit wurde am Institut für Experimentalphysik der Technischen Universität Graz unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Gernot Pottlacher durchgeführt. Ihm sei herzlich gedankt für die Bereitstellung der apparativen Mittel und seine kritische Durchsicht dieser Arbeit. Die immerwährende Gesprächsbereitschaft und der persönliche Einsatz schafften eine freundliche Atmosphäre, die unsere Arbeitsgruppe zusammenhält.

Ebenso zu Dank verpflichtet bin ich der Institutswerkstätte für die Präparation der Proben und die tatkräftige Mithilfe beim Aufbau der DSC sowie der Elektronikgruppe, im speziellen DI Neureiter, für die kompetente Unterstützung bei allen aufgetretenen elektronischen Problemen.

Herzlich bedanke ich mich bei Herrn Dr. Erhard Kaschnitz (ÖGI), Herrn J. Blumm (Fa. Netzsch) sowie Herrn Dr. Steffen Rudtsch (PTB), Herrn Widhalm Andreas (Fa. Schauer) für die zahlreichen Tipps, ihre Beratung und Unterstützung bei dieser Arbeit.

Während meiner Studienzeit wurde ich von einigen Kollegen begleitet, bei denen ich stolz bin, sie meine Freunde nennen zu können. Danke, Daria, Michi, Claus für eure fortwährende Unterstützung und die Gewissheit auf euch zählen zu können, wenn es notwendig ist.

Dir, lieber Arno, danke ich besonders für die Bereitstellung der keramischen Proben und die informativen Gespräche über deinen Brennofen. Ohne dir wäre mir der Einblick in diesen Bereich nicht so leicht gefallen.

Bei allen Höhen und Tiefen der letzten Jahre war meine WG wohl am intensivsten mit eingebunden. An euch all, Gabi, Lisi, Uschi, Ute und Hti ein herzliches Dankeschön für eure Unterstützung, die unzähligen geselligen Küchenrunden und die Bereitschaft immer ein Ohr für mich zu haben. Ohne deiner Unterstützung Hti wären meine EDV-Kenntnisse wohl nie über Descent hinausgekommen - danke auch dafür.

Mein ganz besonderer Dank gilt aber meiner Familie, meinen Eltern, meinen Geschwistern und auch dir lieber Ernst. Hätte ich nicht diesen Rückhalt, wäre vieles in meiner Studienzeit schwerer gefallen. Auf diesem Weg ein von Herzen kommendes Danke für alles was ihr mir mitgegeben habt.