



Robert Krisper, BSc

**Unsicherheitsbetrachtung an einem
dynamischen Differenzkalorimeter
zur simultanen thermischen Analyse**

MASTERARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades

Diplom-Ingenieur

Masterstudium Technische Physik

eingereicht an der

Technischen Universität Graz

Betreuer

Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Gernot Pottlacher

Institut für Experimentalphysik

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Das in TUGRAZonline hochgeladene Textdokument ist mit der vorliegenden Masterarbeit identisch.

Datum

Unterschrift

*An experiment is a question which science poses to nature,
and a measurement is the recording of nature's answer.*

- Max Planck

Abstract

The measurement uncertainties for temperature, heat of fusion and specific heat capacity are evaluated for an apparatus capable of simultaneous thermal analysis (a combination of dynamic differential calorimetry and thermogravimetry). Surrounding temperature conditions, sample holder configuration, positioning of the sample and flow rate of the inert purge gas are examined with respect to their influence upon the measurement signals.

During temperature calibrations at a heating rate of 20 K/min, adjustments of the measured values, deviating between -0.6°C and $+1.1^{\circ}\text{C}$ from the true melting points can be made, while the uncertainty in repeatability of these measurements is below 1.0°C . A sensitivity calibration factor K_E , ranging from $1.212\ \mu\text{V}/\text{mg}$ to $0.485\ \mu\text{V}/\text{mg}$ corrects DSC signals for calibration substances and their nominal heat of fusion with an accuracy between -2.15% and $+2.23\%$.

For the standard deviation of the repeatability regarding the DSC signal of a machined sapphire sample a value below 1% is reached, whereas the manual preparation of a $\text{Fe}_9\text{Cr}_{1.2}\text{W}_0$ specimen causes uncertainties of up to 5%. To reduce the influence of a constant signal offset to below 1.5%, an alternative signal correction method is suggested. Observations yield an expanded ($k = 2$) measurement uncertainty for c_p of 3.6% at 200°C , 2.6% at 400°C , 3.0% at 600°C , 5.3% at 800°C and 4.6% at 1000°C ; for the temperature step at 200°C a calculation of the total uncertainty budget is provided.

Kurzfassung

Die Messunsicherheiten für Temperatur, Enthalpie und spezifische Wärmekapazität werden für ein Differenzkalorimeter zur simultanen thermischen Analyse (Kombination von dynamischer Differenzkalorimetrie und Thermogravimetrie) betrachtet. Umgebungstemperatur, Konfiguration des Probenträgers, Positionierung der Probe und Rate des inerten Spülgases werden auf ihren Einfluss hinsichtlich der Messsignale untersucht.

Im Zuge von Temperaturkalibrierungen wird für eine Heizrate von 20 K/min eine Anpassung der Temperatur mit Abweichungen zwischen $-0,6^{\circ}\text{C}$ und $+1,1^{\circ}\text{C}$ vom wahren Wert erreicht, die Reproduzierbarkeit gelingt auf weniger als $1,0^{\circ}\text{C}$ genau. Der Kalibrierfaktor für die Empfindlichkeit K_E liegt zwischen $1,212 \mu\text{V}/\text{mg}$ und $0,485 \mu\text{V}/\text{mg}$ und korrigiert die Messkurven für gemessene Schmelzenthalpie der Kalibriersubstanzen auf $-2,15\%$ bis $+2,23\%$ Abweichung vom Nominalwert.

Die Standardabweichung für die Wiederholgenauigkeit des DSC-Signals einer maschinell präparierten Saphirprobe liegt unter 1%, während die händische Präparation einer Fe₉Cr_{1,2}Wo-Probe bis zu 5% Ungenauigkeit hervorruft. Es wird eine Korrekturmethode vorgeschlagen, mit welcher die Unsicherheit für das Probensignal auf unter 1,5% reduziert werden kann.

Für die spezifische Wärmekapazität werden erweiterte ($k = 2$) Messunsicherheiten von 3,6% bei 200°C , 2,6% bei 400°C , 3,0% bei 600°C , 5,3% bei 800°C und 4,6% bei 1000°C beobachtet; für 200°C ist die Berechnung des gesamten Unsicherheitsbudget exemplarisch dargelegt.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Bestimmung thermophysikalischer Kenngrößen	2
2.1	Differenzthermische Analyse	5
2.2	Differenzkalorimetrie	7
2.3	Thermogravimetrie	8
3	Messunsicherheiten	9
3.1	Unsicherheitsanalyse nach GUM und DIN V ENV 13005	9
3.1.1	Einfache Unsicherheitsanalyse, Typ A und Typ B	10
3.1.2	Kombinierte Unsicherheitsanalyse	11
3.1.3	Erweiterte Unsicherheitsanalyse	12
3.2	Messunsicherheiten in DTA und DSC	12
3.2.1	Einflussfaktoren	13
3.2.2	Unsicherheiten in der Temperaturkalibrierung	14
3.2.3	Unsicherheiten in der kalorischen Kalibrierung	16
3.2.4	Auswirkungen auf die Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität	18
4	Messumgebung und experimenteller Aufbau	19
4.1	STA 449 C Jupiter	19
4.1.1	Software	20
4.1.2	Probenträger	21
4.2	Infrastruktur	22
4.2.1	Klimatisierung	22
4.2.2	Gasversorgung	23
4.3	Messvorbereitungen	23
4.3.1	Probentiegel	23
4.3.2	Probenpräparation	24
4.3.3	Massenbestimmung	25
5	Experimentelle Erfassung der Messunsicherheiten	26
5.1	Minimierung externer Einflüsse	26
5.1.1	Signalrauschen und Temperaturstabilisierung	26
5.1.2	Probenträgerkonfiguration und Basislinie	27
5.1.3	Probenpositionierung	30
5.1.4	Spülrate	31
5.2	Kalibrierung	32
5.2.1	Temperaturkalibrierung	34
5.2.2	Empfindlichkeitskalibrierung	36

5.3	Wärmekapazitätsbestimmung	38
5.3.1	Vergleich von Referenzsubstanzen zur Wärmestromkalibrierung . .	38
5.3.2	Wärmekapazitätsbestimmung für Fe ₉ Cr _{1,2} Wo	41
5.3.3	Erweiterte Messunsicherheit und Unsicherheitsbudget	44
5.4	Diskussion unkorrigierter Einflüsse	48
5.4.1	Diffusionsbindung und Verformung	48
5.4.2	Wahl der Probenziegel	48
5.4.3	Schwankungen der Spülrate	48
5.4.4	Wahl des Spülgases	49
5.4.5	Ausfälle und Abnutzungserscheinungen	49
6	Zusammenfassung	50
	Danksagung	53
	Literatur	56

1 Einleitung

Die Arbeitsgruppe für Thermophysik und Metallphysik am Institut für Experimentalphysik der Technischen Universität Graz betreibt seit geraumer Zeit Anlagen zur differenzthermischen und differenzkalorimetrischen Analyse (DSC, *Differential Scanning Calorimeter* und STA, *Simultaneous Thermal Analyzer*), um thermophysikalische Daten für Proben und Messungen aus anderen Methoden, wie der Ohm'schen Pulsheizung oder der elektromagnetischen Levitation zu verifizieren und zu vervollständigen.

Für zwei Differenzkalorimeter der Firma Netzsch, die DSC 404 und DSC 404 C Pegasus existieren umfassende Untersuchungen zur damit erreichten Präzision. Nach einer baulichen Sanierung des DSC/STA-Labors im Jahr 2014, in der die Geräte ohnehin außer Betrieb genommen werden mussten, wurde die Idee geboren, auch die STA 449 C Jupiter, die bereits einige Jahre vor der DSC 404 C angeschafft worden war, hinsichtlich ihrer Messunsicherheit zu untersuchen.

Die STA 449 C ist in der Lage, simultan mit der Erfassung von kalorimetrischen Daten die Proben auch zu wiegen und damit Umwandlungsprozesse aus einem zweiten Blickwinkel zu betrachten. Zwar sind derartige Umwandlungen untypisch für die große Mehrheit an metallischen Proben, aber immerhin bestünde so theoretisch die Möglichkeit, chemische Prozesse wie Reaktionen abzubilden, sollte dies notwendig sein. Weil die STA 449 C außerdem auf der gleichen Plattform wie die DSC 404 C aufgebaut ist, wird zum Betrieb keine neue, zusätzliche Infrastruktur benötigt.

Ob die multiplen Anforderungen an dieses Messgerät, die notwendigerweise eine komplexere Bauweise mit sich bringen, die Qualität in der Erfassung der einzelnen Messgrößen beeinträchtigen, sollte in dieser Arbeit durch Vergleich mit Literaturdaten und Ergebnissen für reine DSCs überprüft werden.

Als zentrale Messgröße präsentiert sich die Temperatur, abgeleitet aus einer Differenz-Thermospannung. Nach umfassenden Kalibrierungen für Temperatur und Empfindlichkeit der Sensorik kann die daraus berechnete (spezifische) Wärmekapazität für verschiedene Proben im Bereich von $156,6^{\circ}\text{C}$ bis $1064,2^{\circ}\text{C}$ quantifiziert und mit einer Messunsicherheit versehen werden.

2 Bestimmung thermophysikalischer Kenngrößen

Um Werkstoffe verarbeiten zu können, müssen in einer Vielzahl von Anwendungsfällen ihre thermophysikalischen Eigenschaften bekannt sein. Vorhersagen aus Festkörperphysik und Thermodynamik lassen sich, vor allem bei komplexeren Materialien wie Legierungen und Kunststoffen, nur durch empirische Messungen verifizieren. Phasenumwandlungen, Kristallstrukturänderungen und Glasübergänge sind nur Beispiele für Vorgänge, die charakteristische Änderungen von stoffabhängigen Kenngrößen nach sich ziehen, wobei eben-diese gleichzeitig die Identifizierung (von Bestandteilen) einer Probe ermöglichen. Zur Beschreibung dienen Methoden der „Thermischen Analyse“, die nach DIN 51005 [1] als

„Oberbegriff für Methoden, bei denen physikalische und chemische Eigenschaften einer Substanz, eines Substanzgemisches und/oder von Reaktionsgemischen als Funktion der Temperatur oder Zeit gemessen werden, wobei die Probe einem kontrollierten Temperaturprogramm unterworfen ist“

definiert sind. Während bei den meisten Untersuchungsmethoden die Zeit leicht mit der erforderlichen Präzision zu erfassen ist, stellt gerade die Messung der Temperatur, als eine mit Messunsicherheiten behaftete Größe, eine Herausforderung dar [2]. Tabelle 1 listet neben den in dieser Arbeit vorgestellten Methoden der Differenzthermischen Analyse (DTA), Wärmestrom-Differenzkalorimetrie (DSC) und Thermogravimetrie (TG) weitere bekannte Verfahren auf, die zum Teil am Institut für Experimentalphysik der Technischen Universität Graz [3, 4] angewandt werden können.

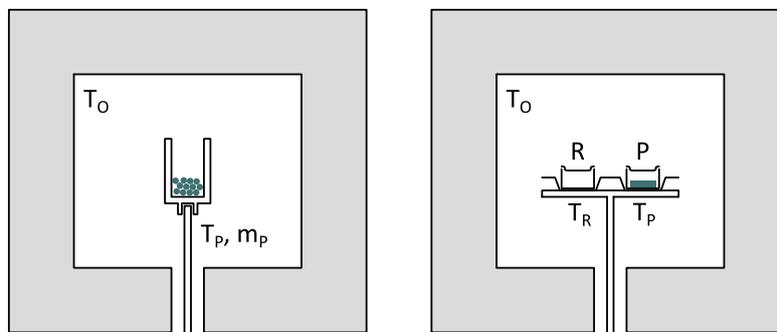


Abbildung 1: Schematische Bauformen von TG- (links) und DTA/DSC-Geräten (rechts). T_O ... Ofentemperatur, T_R ... Referenztemperatur, T_P ... Proben-temperatur, R ... Referenz, P ... Probe.

„Simultane thermische Analyse“ (STA) bezeichnet Techniken, bei denen zumindest zwei Materialeigenschaften in der gleichen Messung aufgezeichnet und in Relation gesetzt werden können. Im Speziellen sind dies Kombinationen wie TG/DTA und TG/DSC, da diese Methoden, wie in Abbildung 1 dargestellt, strukturell ähnliche Bauformen und -größen verlangen. Im Ofen mit der Temperatur T_O befinden sich Proben in offenen TG- und

Tabelle 1: Einige Methoden der thermischen Analyse [2–5] und Beispiele für ihre Anwendungsbereiche.

<i>Verfahren</i>	<i>Abkürzung</i>	<i>Eigenschaft</i>	<i>Anwendung</i>
Thermogravimetrie	TG	Masse	Zersetzungen, Oxidationen
Differenzthermische Analyse	DTA	Temperaturdifferenz	Phasenübergänge, Reaktionen
Differenzkalorimetrie	DSC	Wärmestrom, Differenz der Leistungszufuhr	Wärmekapazität, Phasenübergänge, Reaktionen
Dilatometrie, Thermomechanische Analyse	TMA	Deformation	Mechanische Veränderungen, Ausdehnung
Dynamische mechanische Analyse	DMA	Moduli	Phasenübergänge, Glasübergänge, Polymerhärtung
Ohm'sche Pulsheizung		Ausdehnung, Temperatur	Dichte, elektrischer Widerstand, Enthalpie
Elektromagnetische Levitation	EML	Ausdehnung, Oszillationen, Temperatur	Dichte Oberflächenspannung
Dielektrische thermische Analyse	DETA	Elektrische Eigenschaften	<i>siehe DMA</i>
Emissionsgas-thermoanalyse	EGA	Emittierte oder reagierende Gase	Zersetzungen
Thermooptometrie		Optische Eigenschaften	Reaktionen, Farbänderungen
Thermosonimetrie	TS	Akustisches Verhalten	Mechanische und Chemische Umwandlung
Thermolumineszenz	TL	Lichtemission	Oxidation
Thermomagnetometrie	TM	Magnetische Eigenschaften	Curie-Punkte

DTA- oder geschlossenen DSC-Tiegeln. Bei DTA und DSC wird die Differenztemperatur $\Delta T_{P,R} = T_P - T_R$ zwischen Probentiegel P und (leerem) Referenztiegel R als Differenz-Thermospannung abgegriffen.

Die Proben werden in alle Fällen in einem thermisch isolierten System unter definierter Gasatmosphäre - von Vakuum über Inertgase bis hin zu reaktiven Gasgemischen - einem geregelten Zeit-Temperatur-Programm ausgesetzt, in welchem sich im Allgemeinen Phasen mit konstanter Heiz- oder Kühlrate und isotherme Phasen abwechseln. Dabei soll ein möglichst symmetrischer Aufbau sicherstellen, dass die systematischen Abweichungen vom Idealfall, und damit Kalibrierfaktoren möglichst klein bleiben.

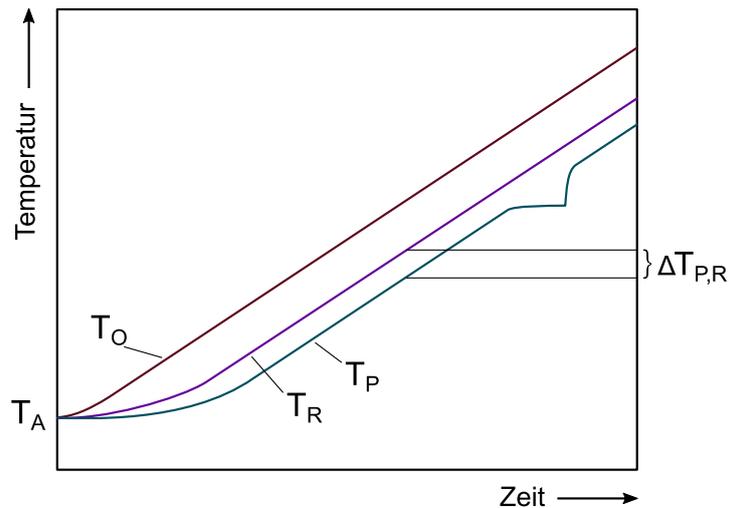


Abbildung 2: Temperaturen an verschiedenen Messpunkten im Aufheizprogramm als Funktion der Zeit. T_A ... Ausgangstemperatur, T_O ... Ofentemperatur, T_R ... Referenztemperatur, T_P ... Probentemperatur, $\Delta T_{P,R}$... Differenztemperatur.

Da nicht die Temperatur der Umgebung T_U , sondern jene der Probe relevant ist, müssen alle Geräte kalibriert werden. Die unter dem Referenz- und Probentiegel gemessenen Temperaturen hinken der Ofen- oder Umgebungstemperatur T_O wie in Abbildung 2 mit einem deutlichen Zeitversatz τ , der sich aus der Wärmekapazität c_p von Probenträgersystem und Probe, dem Wärmeübergangskoeffizient κ und der Kontaktfläche A zwischen Probe und Messsystem zusammensetzt, hinterher:

$$\tau = \frac{c_p}{\kappa \cdot A} \quad (1)$$

Die Wärmebilanz lautet ausgeschrieben:

$$c_p \cdot dT - \kappa \cdot A(T_U - T) \cdot dt = 0 \quad (2)$$

Die Auswahl des Spülgases beeinflusst den Wärmeübertrag genauso wie die Probenbeschaffenheit, welche bestimmt wie die Proben mit dem System in thermischem Kontakt stehen, wobei Reaktionen mit dem Probenbehälter meist unerwünscht sind. Um eine Verbindung von Probe und Behälter zu verhindern, werden Tiegel aus verschiedenen Materialien wie Aluminium, Korund, Graphit oder Platin-Rhodium verwendet, wobei die limitierenden Faktoren in der Tiegelwahl der Schmelzpunkt des Tiegelmaterials und oftmals auch die Anschaffungskosten sind.

Alle Messwerte sind in Relation zu Referenzproben zu bestimmen. Bei Differenzmethoden werden jeweils Substanzen mit bekannten und sehr genau definierten thermophysikalischen Eigenschaften und die zu untersuchende Materialprobe gegenüber einer „Leer-Referenz“ vermessen. Das erhaltene Differenzsignal ist entgegen einem absoluten Signal sehr groß und daher einfach zu interpretieren, besonders dann, wenn eine für das jeweilige Temperaturprogramm typische Signal-„Basislinie“, die durch unvermeidliche Inhomogenitäten im Messsystem erzeugt wird, zusätzlich vom Messsignal abgezogen wird. Die Differenz wird im Temperaturbereich von Umwandlungen deutlich erkennbar, auch wenn die Basislinie außerhalb dieses Bereichs im Allgemeinen nicht vollständig verschwindet. Im Hochtemperaturbereich zwischen 400 und 1700 K eignen sich Pt10Rh-Pt-Thermoelemente (Typ S) zur Messung der verschiedenen Temperaturen.

Wie sich später noch herausstellen wird, zeichnen sich simultane Analysemethoden dann als besonders praktisch aus, wenn die ohnehin schon nur mühsam realisierbare identische Wiederholung des Versuchs durch einen Wechsel der Apparatur erschwert oder ganz unmöglich gemacht wird, etwa weil das zu untersuchende Material in unzureichender Menge vorliegt oder durch einen irreversiblen Umwandlungsprozess die untersuchten Eigenschaften verloren gegangen sind. Dieses Kapitel soll einen kompakten Einblick in das Messprinzip von DTA, DSC und TG geben.

2.1 Differenzthermische Analyse

Differenzthermische Analysen wurden Anfang des 20. Jahrhunderts bekannt und verbreitet, nachdem Temperatur-Unregelmäßigkeiten im Abkühlverhalten, die auf Umwandlungswärmen (exo- und endotherm) von Festkörperreaktionen hindeuten, zuvor aufgrund ihrer geringen Ausprägung gegenüber der Umwandlungstemperatur immer nur ungenau lokalisiert werden konnten.

Durch die Differenzschaltung der beiden Thermoelemente unter Referenz- und Proben-tiegel werden mit großer Reproduzierbarkeit Spannungssignale im kleinen μV -Bereich sichtbar, die bei einer Absolutmessung nur einen Bruchteil der Sensibilität des Thermoelements ausmachen würden (Typ S: Von $5,9 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ bei 20°C über $7,4 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ bei 100°C bis $9,9 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ bei 500°C [6]). An die Signalfanken werden wie in Abbildung 3 Tangenten angelegt und mit der interpolierten DTA-Basislinie geschnitten, um die Temperatur der Umwandlung zu bestimmen. Entscheidend ist in diesem Fall natürlich die Temperatur-

kalibrierung mit Reinsubstanzen, wobei das exakt gleiche Prozedere zur Auswertung der erhaltenen Daten wie bei der Probe angewandt werden muss. Je homogener die Temperaturverteilung in der Probe ist, desto schärfer sind die Flanken der Umwandlungspeaks ausgeprägt; je ähnlicher beschaffen Referenz- und eigentliche Probe sind, desto genauer sind die Kalibrierdaten für Umwandlungspunkte.

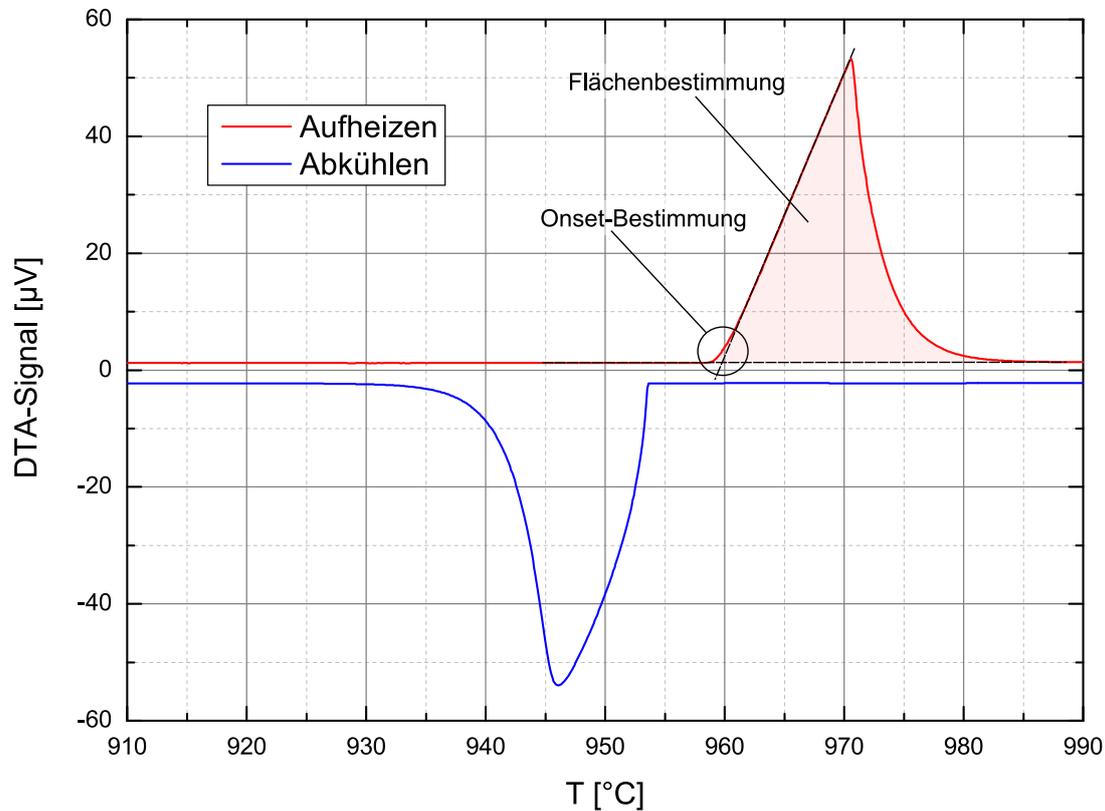


Abbildung 3: Auswertung von Onset und Fläche zur Temperatur- und Empfindlichkeitskalibrierung für Silber. Der Schmelzbereich (Aufheizen, rote Kurve) liegt in einem höheren Temperaturbereich als der Erstarrungsbereich (Abkühlen, blaue Kurve), wobei die durch Unterkühlung entstehende Temperaturdifferenz mit der Kühlrate wächst.

In dieser Arbeit sind alle gemessenen Werte bei einem Aufheizvorgang aufgezeichnet, was vor allem dann von Vorteil ist, wenn die zu vermessende Substanz eine irreversible Phasenumwandlung durchläuft und somit der Punkt der Umwandlung beim Abkühlen verschoben oder vollständig verschwunden ist. In Graphen und Abbildungen sind die auf der Ordinate aufgetragenen exothermen DTA- und DSC-Signalspitzen entsprechend DIN 51 005 nach unten gerichtet. Wird die Fläche unter dem Differenzsignal gegen die Basislinie ausgewertet (Abbildung 3), so ist dies ein Maß für die an der Reaktion beteiligte Wärme oder Umwandlungsenthalpie [7] und damit die Grundlage für die Differenzkalorimetrie.

2.2 Differenzkalorimetrie

Differenzkalorimetrie kann auf verschiedene Arten durchgeführt werden: Als leistungskompensierte DSC, wo die Temperaturdifferenz zwischen Referenz und Probe durch die direkte Zufuhr von Energie stets bei (annähernd) Null gehalten und die Heizleistungsdifferenz quantifiziert wird, oder als (der DTA näher verwandte) Wärmestrom-DSC, bei der die Umwandlungsenthalpie über Integration der Temperaturdifferenz zwischen Referenz und Probe berechnet wird. Bauartbedingt ist ein Gerät zur simulaten thermischen Analyse daher ein Wärmestrom-Differenzkalorimeter.

In einem, meist vom Gerätehersteller definierten, Temperaturbereich steht der Wärmestrom ϕ mit der gemessenen Temperaturdifferenz $\Delta T_{P,R}$ über einen temperaturabhängigen Kalibrierfaktor $K(T)$ in Beziehung:

$$\phi = K(T) \cdot \Delta T_{P,R} \quad (3)$$

Die Gesamtwärme Q berechnet sich durch Integration über die Zeit zu:

$$Q = \int_{-\infty}^{\infty} \phi dt \quad (4)$$

Nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik leistet die Wärmemenge dQ zur inneren Energie dU einen positiven und die Volumenarbeit $-pdV$ einen negativen Beitrag. Mit dem totalen Differential von $H = U + pV$ ergibt sich für die Enthalpie bei konstantem Druck $dp = 0$

$$dH = dQ - pdV + pdV + Vdp = dQ \quad (5)$$

Es folgt für die spezifische Wärmekapazität

$$c_p = \frac{\partial H}{\partial T} = \frac{dQ}{dT} \quad (6)$$

die bei bekanntem Kalibrierfaktor nun einfach durch Integration über das DSC-Signal erhalten werden kann. Zur Empfindlichkeitskalibrierung als Teil der kalorischen Kalibrierung werden wiederum meist die selben Referenzsubstanzen mit definierten Umwandlungsenthalpien wie für die Temperaturkalibrierung verwendet.

Eine DSC-Messung besteht aus drei Teilen: Dem Aufzeichnen der Basislinie des leeren Systems, der Vermessung der Referenzprobe über den gewünschten Temperaturbereich und der Vermessung der Probe. Nach Abziehen der Basislinie ϕ_L von beiden Signalen, sind die Signale ϕ_P und ϕ_R mithilfe der bekannten Wärmekapazität $c_{p,R}$ und Masse m_R

der Referenzprobe und der Probenmasse m_P in Verhältnis zu setzen, um Aussagen über die Wärmekapazität $c_{p,P}$ der Probe treffen zu können [8]:

$$c_{p,P} = \frac{m_R}{m_P} \cdot \frac{\phi_P - \phi_L}{\phi_R - \phi_L} \cdot c_{p,R} \quad (7)$$

2.3 Thermogravimetrie

Die Thermogravimetrie nutzt die Massenänderung bei Zersetzung und Reaktionen, wie etwa Oxidationen der Probe aus, um diese Umwandlungen und damit die Masse als Funktion der Zeit oder Temperatur zu erfassen. Anders als bei DTA und DSC sind mit TG keine reinen Festkörperumwandlungen zu bestimmen, da bei einer Kristallstrukturänderung eine eventuelle Volumsänderung im Allgemeinen nicht ausreicht um einen messbaren Unterschied in der Auftriebskraft der Probe im Medium zu erzeugen.

Zur Wägung wird eine Mikrowaage benutzt, die zumindest teilweise über elektromagnetische Kompensation der Auslenkung und damit über die Messung des Spulenstroms Massenänderungen im μg -Bereich erfasst. Die Massekalibrierung erfolgt mit einem Kalibriergewicht, das einige Gramm schwer sein kann. Nachdem reine TG-Apparaturen nur einen einzelnen Probenbehälter verwenden können, ist abseits der reinen Waagen- und Temperaturkalibrierung die Aufzeichnung einer Basislinie unerlässlich um strömungsbedingte Abweichungen oder Wärmeausdehnung zu kompensieren.

In Kombination mit FTIR gibt die TG Aufschluss über chemische Prozesse und Reaktionsprodukte oder flüchtige Komponenten. Da in dieser Arbeit hauptsächlich Metalle mit hohen Siedepunkten betrachtet werden und außerdem die grundlegende Vergleichbarkeit der Messunsicherheit des DSC-Signales einer STA-Anlage mit einer reinen DSC-Apparatur im Vordergrund steht, wird auf weitere Betrachtungen der TG verzichtet.

3 Messunsicherheiten

Weil keine physikalische Größe exakt bestimmt werden kann, ist es unerlässlich, die Messunsicherheit als Indikator für die Verlässlichkeit der erhaltenen Werte anzugeben. Unsicherheitseinflüsse und -größe hängen von der Messapparatur, dem Versuchsablauf, der ausführenden Person, äußeren Einflüssen und statistischen Parametern ab [2,9]. Die Messunsicherheit wird gemeinsam mit der Messgröße in der gleichen Einheit, oder als relativer Anteil in % angegeben.

Der „*Guide to expression of the uncertainty in measurement*“ (GUM) [10] wurde erstmals 1995 vom *Joint Committee for Guides in Metrology* veröffentlicht und kontinuierlich weiterentwickelt. Er wird seither von den meisten großen Institutionen, die sich mit Messungen auseinandersetzen verwendet.

Der folgende Abschnitt soll einen Überblick über Kenngrößen von Messunsicherheiten und die Unsicherheitsanalyse in DTA und DSC geben.

3.1 Unsicherheitsanalyse nach GUM und DIN V ENV 13005

Der „*Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement*“ dient ähnlich einer Norm als Referenz für die Auswertung von Messunsicherheiten in vielen Anwendungsbereichen, wie Qualitätskontrolle, Forschung und Entwicklung in den Natur- und Ingenieurwissenschaften, insbesondere in der Entwicklung von neuen physikalischen Standards. Sein deutschsprachiges Pendant ist die Vornorm DIN V ENV 13005. Die folgenden Seiten fußen auf der Ausgabe des GUM von 2010 [10].

Übersetzt aus dem GUM ist - in der durch die *Physikalisch-Technische Bundesanstalt* online zugänglich gemachten deutschen Ausgabe des Addendums „*Auswertung von Messdaten – Eine Einführung zum «Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen» und zu den dazugehörigen Dokumenten*“ [11] - ist die Messunsicherheit definiert als ein

„nichtnegativer Parameter, der die Streuung derjenigen Werte kennzeichnet, die einer Messgröße auf der Grundlage der benutzten Information beigeordnet ist“.

Das experimentelle Ergebnis einer Messung ist selbst immer nur eine Abschätzung des wahren Ergebnisses, wobei traditionell zwischen zufälligen und systematischen Fehlern unterschieden wird. Durch fundierte Analyse eines Versuchsaufbaus und angewendete Korrekturfaktoren können systematische Einflüsse weitgehend kompensiert werden, wohingegen zufällige Fehler nicht vorhergesagt oder vermieden werden können.

Die Messunsicherheit wird allerdings zu einem wesentlichen Teil auch von der Definition der zu messenden Größe beeinflusst oder Interpretation des Ergebnisses durch die auswertende Person beeinflusst, weswegen im GUM nicht von „zufälligen“ oder „systematischen“ Fehlern, sondern von der Beobachtungsart ebendieser ausgegangen wird. So sind Unsicherheiten vom „Typ A“ über statistische Auswertung einer Messreihe bestimmt, während Unsicherheiten vom „Typ B“ sich anderer Methoden, die etwa auch

Unsicherheitsangaben bei einmaliger Erfassung eines Messwerts (Auflösung einer Skala o.ä.) zulassen, bedienen müssen.

Um sicherzustellen, dass Messungen reproduzierbar sind, sollten die Unsicherheiten und Angaben zur Errechnung dieser unbedingt ausreichend dokumentiert sein. Dies umfasst jedenfalls eine umfassende Beschreibung der verwendeten Methoden um die Messergebnisse und deren Unsicherheiten zu berechnen; außerdem sollten alle Unsicherheitseinflüsse (soweit möglich), Korrekturfaktoren und Konstanten samt Quellen angegeben werden.

3.1.1 Einfache Unsicherheitsanalyse, Typ A und Typ B

Für n voneinander unabhängigen Stichproben q_k aus einer Zufallsvariable, deren Unsicherheit nach Typ A bestimmt werden kann, ist der zugeordnete arithmetische Mittelwert \bar{q} im Normalfall der beste Schätzwert für den Erwartungswert. Dieser ist definiert als

$$\bar{q} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n q_k \quad . \quad (8)$$

Die einzelnen Messwerte (Stichproben) q_k werden aus verschiedenen Gründen voneinander abweichen und um diesen Mittelwert streuen. Ihre Varianz $s^2(q_k)$ ist dann

$$s^2(q_k) = \frac{1}{n-1} \sum_{k'=1}^n (q_{k'} - \bar{q})^2 \quad , \quad (9)$$

wobei die positive Quadratwurzel der Varianz, $s(q_k)$, als Standardabweichung bezeichnet wird, die im Allgemeinen als jener Parameter dient, der die Breite der Verteilung der Einzelmesswerte um den arithmetischen Mittelwert charakterisiert. Der arithmetische Mittelwert \bar{q} selbst besitzt eine Varianz von der Größe

$$s^2(\bar{q}) = \frac{s^2(q_k)}{n} = \frac{1}{n(n-1)} \sum_{k'=1}^n (q_{k'} - \bar{q})^2 \quad , \quad (10)$$

wobei hier die positive Quadratwurzel die Standardabweichung des Mittelwerts angibt, die wiederum als quantitativer Parameter zur Bestimmung der Abweichung des Mittelwerts vom Erwartungswert fungiert.

Unsicherheiten von Typ B sind laut GUM nicht allein durch die Beobachtung der Messresultate zu erfassen, vielmehr muss hier der Experimentator selbst entscheiden, wie er die Einflussfaktoren gewichtet; diese (individuelle) Entscheidung basiert auf Ergebnissen und Erfahrungen aus früheren und ähnlichen Messungen, Unsicherheitsangaben aus anderen Publikationen, aus Datenblättern von Messapparaturen und vielen anderen Faktoren. Diese Unsicherheiten, die oft sehr komplex sind, sind nicht wie jene vom Typ A direkt bestimmbar - dennoch sind sie unter Umständen oft von gleicher Güte oder besser.

Messunsicherheiten vom Typ B entspringen vielen Quellen und haben daher nicht immer die Form einer Gauss'schen Normalverteilung. Manche Unsicherheitsangaben beziehen sich auf ein Konfidenzintervall, mehrere Standardabweichungen, oder andere symmetrische und asymmetrische Verteilungsfunktionen. So lässt etwa das Auswerteprogramm „GUM Workbench“ für den Typ B Angaben wie Rechteck-, Dreieck- oder Poissonverteilung (und viele mehr) zu. Für Typ A muss hier auch die Methode der Beobachtung (direkt, indirekt) und die Ermittlung der Unsicherheit (experimentell, geschätzt, etc.) angegeben werden.

3.1.2 Kombinierte Unsicherheitsanalyse

Zumeist ist ein Messresultat von mehr als einer Größe abhängig und ist damit eine Funktion mehrerer Variablen $g = f(x_1, \dots, x_i, \dots, x_j, \dots, x_N)$. Sind all diese Variablen voneinander unabhängig, ist die kombinierte Varianz $u_c^2(g)$ aus den einzelnen Varianzen $u^2(x_i)$ über

$$u_c^2(g) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i) \quad (11)$$

zu bestimmen, wobei die Standardabweichung auch hier die Quadratwurzel $u_c(g)$ ist. Diese Gleichung basiert auf einer nach dem ersten Glied abgebrochenen Taylorreihenentwicklung und geht davon aus, dass f ausreichend linear ist. Für eine präzisere Auswertung bei stark nichtlinearem f müssen Terme höherer (zumindest zweiter) Ordnung berücksichtigt werden.

Sollten nun die Variablen nicht mehr voneinander unabhängig sein und damit untereinander korrelieren, wird der Term für die kombinierte Varianz zu

$$u_c^2(g) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial f}{\partial x_j} u(x_i, x_j) \quad (12)$$

oder

$$u_c^2(g) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial f}{\partial x_j} u(x_i, x_j) \quad (13)$$

Der Ausdruck $u(x_i, x_j)$ bezeichnet die (geschätzte) Kovarianz von x_i und x_j , deren Korrelation als Korrelationskoeffizient

$$r(x_i, x_j) = \frac{u(x_i, x_j)}{u(x_i)u(x_j)} \quad (14)$$

bezeichnet wird.

3.1.3 Erweiterte Unsicherheitsanalyse

Die Standardabweichung $u_c(g)$ bezeichnet jenes Intervall um das Messergebnis, in dem 68% aller Messwerte liegen. Oft werden bevorzugt größere Intervalle angegeben, in denen dann analog ein größerer Teil an Messwerten liegt. Diese „erweiterte Unsicherheit“

$$U = ku_c(g) \quad (15)$$

ist die Standardabweichung, multipliziert mit dem, üblicherweise ganzzahligen, Erweiterungsfaktor k . Das Intervall $g \pm u$ wird so wie benötigt erweitert, ohne die Berechnung von u_c selbst zu verändern. Häufig wird $k = 2$, wonach 95,4% aller ermittelten Messwerte innerhalb des Konfidenzintervalls liegen, gewählt. Für $k = 3$ können 99,7% der Messwerte innerhalb der Schranken liegen, vorausgesetzt die Anzahl der Stichproben ist groß genug.

3.2 Messunsicherheiten in DTA und DSC

Da DTA und DSC seit Jahrzehnten gebräuchlich sind und dadurch zu Routineanwendungen geworden sind, und weil Herstellerangaben bei Messgeräten oft subjektiv geringe Unsicherheiten suggerieren, fehlen in vielen Publikationen umfassende Betrachtungen zu den beeinflussenden Faktoren. Außerdem umfasst die Unsicherheitsbetrachtung oftmals viele Parameter, deren Bestimmung aufwändiger sein kann als die Messung des DTA- oder DSC-Signals selbst. Die Wiederholgenauigkeit, die statistisch ausgewertet werden kann beeinflusst die Resultate ebenso wie Genauigkeit von Temperatur- und Empfindlichkeitskalibrierung, oder auch Probenpräparation und -massenbestimmung. Sollen nur qualitative Nachweise von Komponenten einer Probe erbracht werden, reicht quantitativ jedenfalls die richtige Größenordnung aus und Unsicherheiten lassen sich grob (und unter erheblichen Genauigkeitsverlusten) abschätzen.

Damit sich DSC mit anderen Methoden wie adiabatischer Kalorimetrie vergleichen kann, müssten Unsicherheiten in der Größenordnung von Zehntel-% erreicht werden [6,12]. Tatsächlich sind in einigen Publikationen der letzten zwanzig Jahre Methoden zur Fehlerminimierung enthalten und die resultierenden Genauigkeiten liegen knapp unter 2% [13–15]. Gerade für die Unsicherheitsbestimmung im Hochtemperaturbereich über 800°C existieren nur wenige Arbeiten, die aufschlussreiche Daten liefern - dieser Umstand ist eng damit verknüpft, dass Hochtemperatur-DSCs weniger häufig genutzt werden als Tief- und Mitteltemperatur-DSCs, die etwa zur Untersuchung von Polymeren eingesetzt können. Außerdem sind Konfigurationen für höhere Temperaturen auch mit dem Einsatz von teurerem Material verbunden (etwa Platin- statt Aluminiumtiegel), mit höherem Gasverbrauch, größerem Oxidationsrisiko für Probe und Trägersystem und extremen Anforderungen an Heiz- und Kühlsystem. Für höhere Temperaturen bis 1500°C ist mit größeren Unsicherheiten im einstelligen Prozentbereich zu rechnen [16,17].

Noch rarer sind Unsicherheitsangaben für STA-Anlagen. Eine reine DTA/DSC-Anlage ist wesentlich kostengünstiger, kompakter und hat weniger Bauelemente die Instabilitäten während der Messung bedingen können. Außer den Datenblättern der Herstellern, die für die DTA/DSC-Signale gleiche Unsicherheiten angeben wie für ein TG-DTA/TG-DSC-Signal konnten keine Publikationen mit umfassenden Informationen gefunden werden. In diesem Kapitel sollen die zu erwartenden Unsicherheiten bei Temperatur- und bei kalorischer Kalibrierung diskutiert werden. Eine tabellarische Auflistung von veröffentlichten Messunsicherheiten ist in [17, S. 24] zu finden.

3.2.1 Einflussfaktoren

Um DTA- und DSC-Messungen eine korrekte Messunsicherheit zuweisen zu können, müssen viele Faktoren berücksichtigt werden. Etliche der Einflüsse können durch geeignete Kalibrierung korrigiert oder zumindest teilweise quantifiziert werden, wohingegen andere nur in der Unsicherheitsbetrachtung behandelt werden können, indem ihr Beitrag zur allgemeinen Wiederholbarkeit und Wiederholgenauigkeit eines Versuchs ausgewertet wird. Im Regelfall wird über die Umgebungstemperatur außerdem die Vergleichsstelle des Thermopaars gesteuert, und auch das Signal-Rausch-Verhältnis kann in die Unsicherheitsbetrachtung einfließen. Angaben für zeitliche Kalibrierintervalle unterscheiden sich stark nach dem Zweck der durchzuführenden Messungen: Geben Gerätebauern für den (wirtschaftlichen) Routinebetrieb von STA- und DSC-Anlagen meist eine einmonatige Verwendung von erstellten Kalibrierfaktoren an, so finden sich in der Literatur [18] für hochpräzise Messungen auch Angaben, die eine tägliche Temperaturkalibrierung vorschlagen.

Alle Messungen mit DTA- und DSC-Anlagen sind Temperaturmessungen, deren zentrale Herausforderung in der Präzision und Anbringung der verwendeten Thermopaare zur Abnahme der Temperatur(differenz) als Thermospannung liegt. Je schlechter der thermische Kontakt zwischen Thermopaar und Probenhalter und -tiegel - und natürlich auch Tiegeleinsätzen oder allen anderen Einrichtungen, die eine Reaktion zweier direkt in Kontakt stehenden Materialien verhindern sollen - durch Unebenheiten oder schlechte Positionierung des Tiegels ist, desto größer wird der Einfluss nicht probenabhängiger Faktoren auf das Messsignal [15, 19, 20]. Die Verwendung unterschiedlich beschaffener Tiegel der gleichen Sorte führt bei gleichen Parametern und Kalibrierfaktoren unweigerlich zu voneinander abweichenden Messresultaten [15], was bedeutet dass Kalibrierung und Messung in den selben Tiegel durchgeführt werden müssen. Massen- und Größenunterschiede von Referenz- und Probenriegeln bedingen Wärmekapazitätsunterschiede und Abweichungen im thermischen Abstrahlverhalten, so dass ein Wärmestrom vom Tiegel mit thermisch kleinerer Masse zu jenem mit der höheren Wärmekapazität auf einem gemeinsamen Probenträger schwer vermeidbar ist. Voneinander abweichende Platzierungen der Tiegeldedeckel (die kleine, punktförmige Öffnung, die einen isobaren Betrieb erlaubt ist zumindest

bei PtRh-Deckeln meist nicht im Zentrum des Deckels) innerhalb einer Versuchsreihe und mangelhafter Abschluss mit den Tiegel durch mechanische Verformung tragen gegebenenfalls erheblich zur Messunsicherheit bei [18, 21]. Um den Wärmeübergang zwischen Probe und Kontaktfläche zu optimieren, wird eine Probe bei der Temperaturkalibrierung aufgeschmolzen und es werden erst die Werte aus zweitem und drittem Durchlauf des Aufheiz- und Kühlprogramms zur Bestimmung der Kalibrierpunkte benutzt. Für Proben die nicht geschmolzen werden sollen oder dürfen ist dieser Vorgang nicht praktikabel; die Messwerte werden daher weiter streuen und die DTA-/DSC-Kurven können durch äußere Einflüsse, etwa durch Verunreinigungen und deren Abdampfen oder Bewegungen der Probe, stärker mit Artefakten behaftet sein.

Der Probenträger selbst muss stets so justiert sein, dass er sich in der thermischen Mitte des Ofens befindet. Bei vielen Geräten ist diese Position extern einstellbar und wird bei der Geräteabnahme vom Hersteller selbst vorgenommen. Sollte der Probenträger nicht fest in seiner Aufnahme sitzen, wird eine eventuelle asymmetrische Platzierung auch nicht reproduzierbar sein und sich in einem höheren Temperaturgradienten [22] zwischen Referenz- und Probentiegel, einer stärker zu korrigierenden Basislinie und damit größeren Messunsicherheit auswirken.

Eine meist inerte Gasatmosphäre aus Helium, Stickstoff oder Argon, welche die Oxidation der Probe verhindern soll, beeinflusst nicht nur die Wärmeverteilung indem sie Konvektion unterstützt, sondern auch durch die Temperatur des Spülgases, das bei einer Umgebungstemperatur gelagert wird, die weit von der Ofentemperatur entfernt ist [15]. Verschiedene Gastemperaturen, Wärmekapazitäten und -leitfähigkeiten tragen allesamt zur Temperaturmessung und auch zur Wiederholgenauigkeit bei [23]. Sollte eine Probe trotz aller Vorkehrungen (hochreine Gase, chemische Sauerstofffilter) doch oberflächlich oxidieren ändert sich die Wärmeleitfähigkeit dieser, und eine Wiederholung des Versuchs ist nur nach Entfernung dieser Oxidation sinnvoll [24, 25]; eine vollständig oxidierte Probe hat oft eine andere Schmelztemperatur und Wärmekapazität als die reine Substanz, *in situ* kann eine starke Oxidation über das TG-Signal erkannt werden.

3.2.2 Unsicherheiten in der Temperaturkalibrierung

Ohne eine vorangehende Temperaturkalibrierung können DTA- und DSC-Messungen keine aussagekräftigen Ergebnisse liefern. Die meisten kommerziell erhältlichen Apparaturen sind werksseitig vorkalibriert und werden von den Endbenutzern für den gewünschten Temperaturbereich mit geeigneten Kalibriersubstanzen hoher Reinheit feinjustiert. Diese Standardproben sind vornehmlich Elemente aus der Gruppe der Metalle, deren Schmelzpunkte hinlänglich genau auf zumindest zwei Nachkommastellen bestimmt sind, aber auch Salze und organische Verbindungen, die von ihrer Struktur einer Probe eher ähneln können, sind im niedrigen Temperaturbereich üblicherweise in Verwendung [15]. Für Temperaturen zwischen 1000°C und 1500°C ist nur eine kleine Zahl an Übergangs-

metallen prädestiniert: Gold ($1064,2^{\circ}\text{C}$), Kupfer ($1084,6^{\circ}\text{C}$) und Nickel ($1454,9^{\circ}\text{C}$) [26]. Um die Spanne zwischen Kupfer und Nickel zu überbrücken, können unter Berücksichtigung ihrer nur bis auf Zehntel- $^{\circ}\text{C}$ genau definierten Schmelzpunkte Fe-C- (1154°C) oder Ni-C-Eutektika (1328°C) verwendet werden [27].

Wie in Kapitel 2.1, S. 5 beschrieben wird der Schmelzpunkt einer Probe mithilfe einer Onset-Extrapolation bestimmt. Da die Flanke der Signalsitze durch inhomogenes Aufschmelzen auch bei einigen Kalibriersubstanzen keinen weiten linearen Bereich hat sondern eher buckelig verläuft, liegt das Anlegen einer Tangente auch im Ermessen der Ausführenden. Die erhaltenen Werte streuen dann stärker und verzerren im schlimmsten Fall eine Kalibrierkurve systematisch. Unter Zuhilfenahme der ersten Ableitung des Signals können Bereiche mit konstanter Steigung leichter gefunden werden (siehe Abbildung 4).

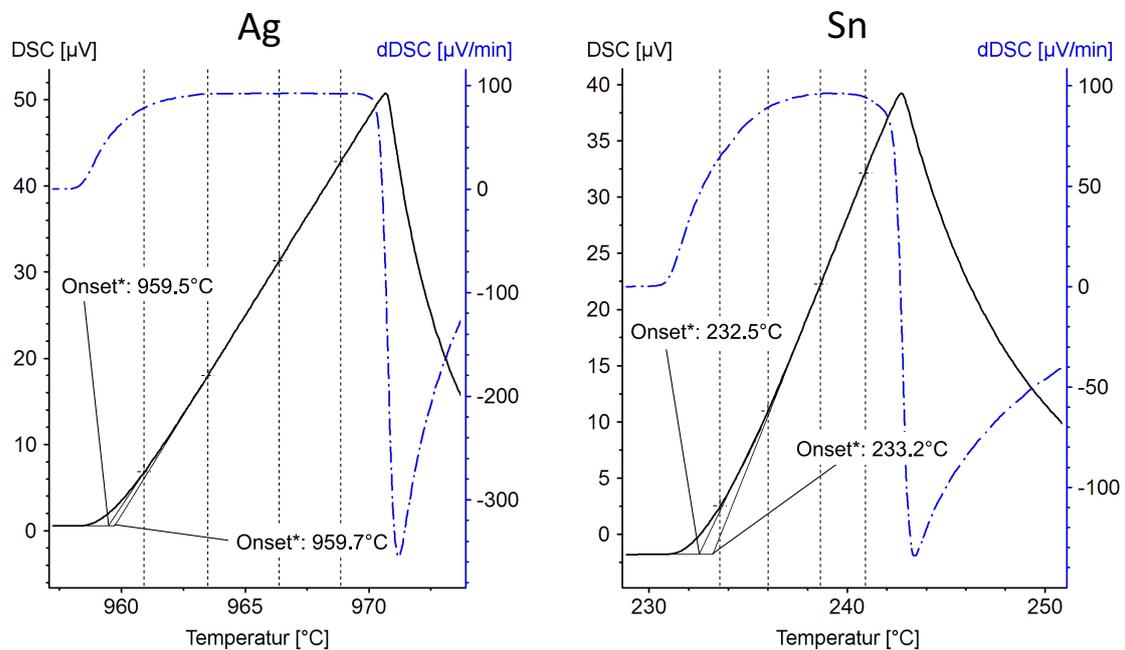


Abbildung 4: Semi-automatisierte Onset-Extrapolation eines DSC-Signals (schwarz, Volllinie) um die Schmelzpunkte von Silber (links) und Zinn (rechts) mit manueller Auswahl der Basislinie und der gewählten Onset-Bereiche mithilfe der ersten Ableitung des DSC-Signals (dunkelblau, Strichpunktlinie). Modifizierte Bildausschnitte nach grafischem Export aus der Auswertesoftware *Netzsch Proteus 6.1*.

Ein anderes Problem liegt in der Interpolation zwischen zwei Stützpunkten. Im Standard ASTM #E967-08 wird auf die Unsicherheit von linear interpolierten Korrekturfaktoren hingewiesen, die zwar für Messpunkte die knapp an den Kalibrierpunkten liegen tauglich sind, aber nicht immer die Charakteristik der Messapparatur widerspiegeln können [28]. Vermehrt wird deshalb auch auf Polynome höherer Ordnung zur Interpolation zurück-

gegriffen, die Abweichung der gemessenen Temperatur vom Fitpolynom kann als grobe Abschätzung der Temperaturunsicherheit herangezogen werden.

In verschiedenen Studien liegt die Reproduzierbarkeit für Schmelzpunkte in DTA-/DSC-Anlagen zwischen $0,1^{\circ}\text{C}$ und $0,8^{\circ}\text{C}$, abhängig von der Schmelztemperatur und Konfiguration der Probenträger und Tiegel [15, 19, 24, 29–31]. Für leistungskompensierte DSC sind unter optimalen Bedingungen Wiederholgenauigkeiten zu erreichen, die mit $0,02^{\circ}\text{C}$ bis $0,1^{\circ}\text{C}$ fast eine Größenordnung besser sind [18]. Tendenziell sind für höhere Temperaturbereiche höhere Unsicherheiten zu erwarten. Wie für die Gesamtmessunsicherheit existieren aber auch für Temperaturunsicherheiten von Schmelzpunkten über 800°C , welche mit DTA-/DSC-Geräten bestimmt wurden, kaum dokumentierte Ergebnisse. In [32] findet sich für die Kalibrierung mit dem Curie-Punkt von Kobalt eine Unsicherheit von $15,2^{\circ}\text{C}$.

3.2.3 Unsicherheiten in der kalorischen Kalibrierung

Die kalorische Kalibrierung basiert auf der punktuellen Messung der Schmelzenthalpie von Kalibriersubstanzen, deren Schmelztemperatur ebenfalls sehr genau bestimmt ist (Empfindlichkeitskalibrierung) und auf der Auswertung des DSC-Signals einer bekannten Probe - wie etwa Saphir, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ - über den gesamten Temperaturbereich (Wärmestromkalibrierung).

Unsicherheiten in der Empfindlichkeitskalibrierung

In der Nähe bekannter Schmelzpunkte ist die Empfindlichkeitskalibrierung im Allgemeinen sehr präzise. Die gewählten Kalibriersubstanzen zeichnen sich durch große Schmelzenthalpien und gute Wärmeleitfähigkeit innerhalb der Probe aus; die Signalspitzen sind daher hoch und schlank, was diese deutlich gegenüber der Hintergrundlinie hervorhebt und somit das Signal-Rausch-Verhältnis unbedenklich macht. Durch den eingeschränkten Temperaturbereich sind keine hohe Variation der Basislinie möglich und diese kann durch einfache, lineare Interpolation von Anfang bis Ende des Schmelzbereichs angenähert werden. Unsicherheiten entstehen wie bei der Temperaturkalibrierung aus der Genauigkeit von Literaturwerten für die Kalibriersubstanzen, der Kontaktfläche und damit dem thermischen Übergang zwischen Probe und System, der experimentellen (manuellen) Auswertung der Integrationsflächen und aus den Interpolationsmethoden zwischen den Stützpunkten der Kalibrierung. Während die Onset-Punkte der Schmelzbereiche weitestgehend massenunabhängig sind, ist die Schmelzenthalpie allerdings eine extensive Stoffgröße, weswegen für den Erhalt der für die Kalibrierung relevanten spezifischen Schmelzenthalpie die Probenmasse und ihre unsicherheitsbehaftete Bestimmung berücksichtigt werden müssen.

Richtlinien für die Empfindlichkeitskalibrierung werden in ASTM #E968-02 präsentiert [8]. In niedrigen Temperaturregionen existieren Literaturdaten für Gallium [15],

Indium und Zinn [15,30], die eine Wiederholgenauigkeiten von etwa einem Prozent (mit $k = 1$) suggerieren. Allgemein ist zu erwarten, dass die über die Temperatur aufgetragene Schmelzenthalpie auch von deren Messunsicherheit beeinflusst wird, so dass Unsicherheiten im Hochtemperaturbereich signifikant größer sind.

Unsicherheiten in der Wärmestromkalibrierung

Ähnlich den Temperatur- und Empfindlichkeitskalibrierungen, ist die Wärmestromkalibrierung durch Unsicherheiten in der Probenmasse, den Literaturwerten der spezifischen Wärmekapazität, den Wärmeübergängen im Messsystem und der Wärmeverteilung in der Kalibriersubstanz selbst ausgesetzt [33]. Für die meisten Substanzen (Saphir, Molybdän, Platin) die üblicherweise verwendet werden [17] ist hier die Temperaturunsicherheit nicht maßgebend, da die Enthalpiekurven für diese Kalibriermaterialien sehr flach verlaufen; die absolute Lage von Basislinie und Messkurve haben dafür einen umso höheren Einfluss auf die Wiederholgenauigkeit.

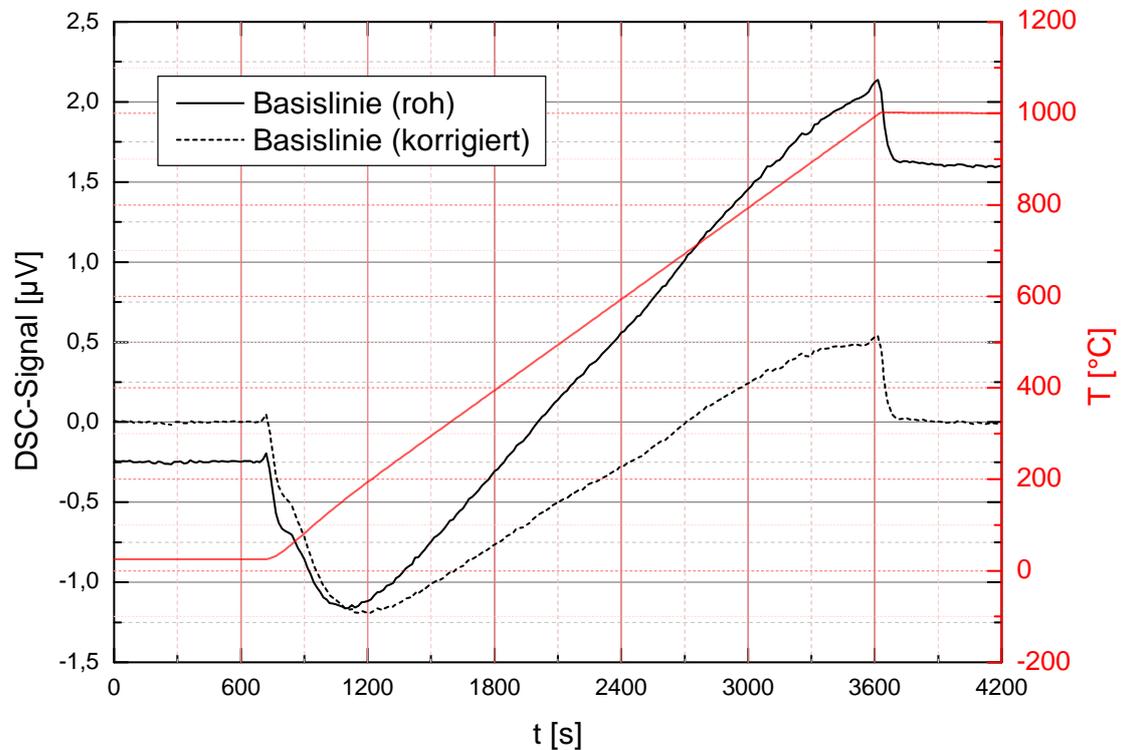


Abbildung 5: Korrektur der Basislinie. Jene lineare Funktion, welche durch die Mittelwerte aus den isothermen Segmenten bei 25°C und 1000°C verläuft wird von der Basislinie abgezogen.

Wenn aus baulichen Gründen inhomogene Temperaturverteilungen im Ofen einer DSC-Anlage herrschen, kann die Basislinie verzerrt sein, weil sich ein temperaturabhängiger,

statischer Wärmestrom zwischen Proben- und Referenzseite einstellt. Die Differenzspannung ist dann selbst für isotherme Phasen eine Funktion der Temperatur. Werden nun jeweils isotherme Messphasen an Beginn und Ende eines Heizzyklus gestellt, kann eine Korrekturfunktion $\delta\phi$ von den Signalen ϕ subtrahiert werden (ASTM # E1269-11 [34], Gatta et al. [15]) und die Verzerrung, etwa der Basislinie (Abbildung 5), wird minimiert. Gleichung 7 verändert sich nun zu:

$$c_{p,P} = \frac{m_R}{m_P} \cdot \frac{(\phi_P - \delta\phi_P) - (\phi_L - \delta\phi_L)}{(\phi_R - \delta\phi_R) - (\phi_L - \delta\phi_L)} \cdot c_{p,R} \quad (16)$$

Synthetischer Saphir ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) ist eines der gängigsten Kalibriermaterialien, für das Daten von -263°C bis in den Hochtemperaturbereich bei 1980°C verfügbar sind [35]. Auch Korundreferenzen (Al_2O_3) sind bis in den Temperaturbereich, in dem sich ihre Transparenz im infraroten Spektralbereich stark ändert, verwendbar. Die in [33] dokumentierten Unsicherheitsbeiträge von 0,3% bei 120°C bis 0,7% bei 260°C für eine Probenmasse von 129,60 mg stehen in starkem Kontrast zu jenen für eine leichte Probe mit lediglich 7,79 mg, wo sich die Wiederholunsicherheit auf 2,1% bei 120°C und 1,9% bei 260°C erhöht. Dieser Umstand verdeutlicht die Bedeutung einer ausreichend großen Referenzprobe für die Wärmestromkalibrierung und der Probenmasse in Wärmekapazitätsmessungen allgemein.

Für Kalibrierungen mit einer *Netsch DSC 404 C*, die Kobalt und Molybdän in Platintiegeln mit Y_2O_3 verwendet, sind Wiederholunsicherheiten bis zu 5% in einem Temperaturbereich bis 1200°C dokumentiert [32]. Durch Diffusionsbindung der Tiegel an den Probenträger sind diese allerdings deutlich zu reduzieren, was die Vorhersage bestärkt, dass der thermische Kontakt im gesamten Messsystem einer der wichtigsten Einflussfaktoren ist.

3.2.4 Auswirkungen auf die Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität

Wie zuvor beschrieben, kann davon ausgegangen werden, dass die Wiederholgenauigkeit der Messungen den Haupteinfluss auf die gesamte Messunsicherheit darstellt, mit kleineren Beiträgen aus der thermischen Verzögerung aufgrund der inhomogenen Temperaturverteilung in einer Probe. Außerdem ist die Messunsicherheit für spezifische Wärmekapazitäten im Bereich von 0°C bis 600°C weitestgehend keine temperaturabhängige Größe, sondern - wie in [30] zwischen 30°C und 130°C - in absoluten Einheiten annähernd konstant.

4 Messumgebung und experimenteller Aufbau

4.1 STA 449 C Jupiter

Sämtliche DTA-/DSC-Messungen wurden mit einer STA-Anlage vom Typ STA 449 C Jupiter der Firma *Netzsch* durchgeführt. Laut Herstellerangaben [36] kann mit diesem Gerät, abhängig vom verbauten Ofen, ein Temperaturbereich von -120°C bis 1650°C bei Heizraten zwischen $0,01\text{ K/min}$ bis 50 K/min abgedeckt werden. Die angegebene Messunsicherheit für c_p liegt etwa bei 5% , die Reproduzierbarkeit der Basislinie beträgt bei rund $1\text{ }\mu\text{V}$ ($\pm 2,5\text{ mW}$) mit einer Linearität von $2,5\text{ }\mu\text{V}$, wobei diese von den am Proben-träger angebrachten Thermopaaren abhängt. Für die Temperaturgenauigkeit gibt der Hersteller weniger als 1 K an, die Enthalpiebestimmung (Fläche unter der Signalkurve) ist mit einer Unsicherheit von 3% behaftet. Das (einfache) Signal-Rausch-Verhältnis beträgt etwa $15\text{ }\mu\text{W}$, was bei einem fiktiven Kalibrierfaktor für die Empfindlichkeit von $K_E \approx 1\text{ }\mu\text{V/mW}$ genau 15 nV entspricht. Der Wägebereich erstreckt sich bis $5000\text{ }\mu\text{g}$ mit einer nominellen Auflösung von $0,1\text{ }\mu\text{g}$. Die Vakuumdichtheit ist bis 10^{-4} mbar gegeben.



Abbildung 6: STA 449 C Jupiter der Fa. Netzsch mit PtRh-Ofen (Best. Nr. 6.226.1-83+S) in offener Parkposition und mit eingesetztem Proben-träger.

Die im Juni 2010 kommissionierte STA 449 C Jupiter aus Abbildung 6 befindet sich gegenwärtig im Eigentum des Instituts für Experimentalphysik an der Technischen Uni-

versität Graz. Zum Betrieb der STA-Anlage sind eine Leistungseinheit zur Versorgung des Ofens, eine Wasserkühlung, eine Drehschieber-Vakuumpumpe und eine Kontrolleinheit, welche über die Verbindung zum Messrechner das Temperaturprogramm steuert (Abbildung 7).

Als Leistungseinheit steht eine Netzsch PU 1 851 08 zur Verfügung, deren Gleichstromtransformator eine Ausgangsleistung von 2000 W zur Beheizung der Messkammer bereitstellt. Die Stromversorgung für die elektronischen Komponenten (Sensorik, Massenflussregler, Magnetventile) der STA erfolgt über einen separaten Netzstecker.

Die Wasserkühlung F25 des Herstellers Julabo ermöglicht in diesem Messaufbau Kühlraten von mehr als 40 K/min oberhalb von 400°C und etwa 10 K/min unterhalb von 100°C.

Zur Evakuierung der Messkammer ist die, über das Bedienfeld der STA 449 C steuerbare, Kompakt-Drehschiebervakuumpumpe Netzsch PK 4 D mit einem Saugvermögen von 3,7 m³/h und dem theoretischen Enddruck von $2 \cdot 10^{-3}$ mbar vorgesehen. Zwischen der Kontrolleinheit Netzsch TASC 404/4, welche zur Kommunikation mit dem PC eine parallele IEEE 488-Schnittstelle besitzt, und dem Messrechner arbeitet ein Konverter, der die Verbindung per USB ermöglicht.

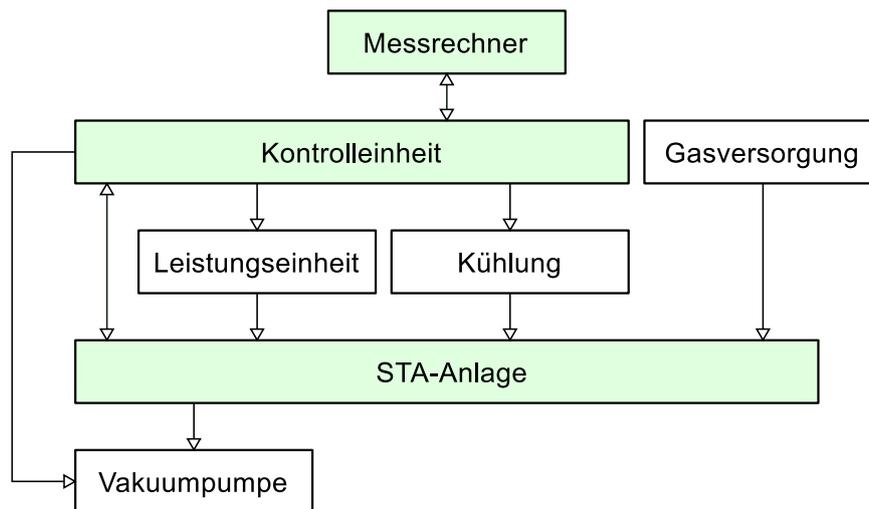


Abbildung 7: Überblick über die notwendigen Komponenten für den Betrieb der STA-Apparatur.

4.1.1 Software

Das am Messrechner installierte Softwarepaket Netzsch Proteus 6.1 inkludiert sowohl Programme, die während der Messung verwendet werden, als auch solche, welche für die Auswertung der Daten, etwa zur Kalibrierung, benutzt werden und ist für mehrere Gerätetypen zur thermischen Analyse geeignet. Die Messsoftware selbst (welche üblicherweise

nach dem angeschlossenen Gerät und seiner Initialisierungsinstanz, sowie der Kontrolleinheit benannt ist) verlangt einige Informationen, die vom Anwender eingegeben werden müssen:

- Gerätebeschreibung (Ofentyp, Probenträger, Tiegelmaterial und -masse, Spül- und Schutzgasart)
- Probandaten (Name, Nummer, Datum, Probenmasse)
- Anwenderdaten (Name, Institution)
- Verwendete Kalibrierdateien (Temperatur, Empfindlichkeit)
- Temperaturprogramm (Heiz- und Kühlraten, isotherme Phasen, Notabschalttemperatur, Abtastraten, Spülgasfluss, Geräte-Standby)

Zur Auswertung der produzierten Dateiformate enthält Proteus 6.1 die Komponente „Thermal Analysis“. Die integrierten Funktionen sind:

- Grafische Darstellung der Messdaten in unterschiedlichen Einheiten als Funktion der Zeit oder Temperatur
- Automatische Basislinienkorrektur
- Algorithmen zur Signalglättung
- (Semi-)automatische Onset-Auswertung und Flächenbestimmung
- Exportfunktionen für Daten und Grafiken in unterschiedlichen Dateiformaten

Dateien für Temperatur- und Empfindlichkeitskalibrierung werden wiederum mit einer separaten Applikation durchgeführt, die Datenbanken für die Referenzsubstanzen enthält, Interpolationsalgorithmen ausführt und die erhaltenen Korrekturen tabellarisch und grafisch darstellt.

4.1.2 Probenträger

Der aus mehreren Elementen zusammengesetzte Probenträger erfüllt folgende Aufgaben: Die Positionierung der Proben in der thermischen Ofenmitte, Erfassung und Transport des Thermospannungssignals, sowie die Strahlungsabschirmung des inneren Ofenvolumens gegenüber dem restlichen Spülvolumen der STA-Anlage.

Mit einem Edelstahlschaft, durch den vergoldete Kontakte geführt sind, sitzt der Probenträger in einer Steckverbindung, wobei die richtige Orientierung durch eine kleine Nut kodiert ist. Der Schaft umschließt den Al_2O_3 -Stamm, durch den die Kontakteleitungen der Thermoelemente laufen und auf dem der Probenträgerkopf aufgesetzt ist. Dieser besteht, wie in Abbildung 8, aus einer Al_2O_3 -Grundplatte mit aufgesetztem PtRh-Doppelschiffchen an dessen Unterseite die Thermopaare vom Typ *S* (Pt10Rh-Pt) angebracht sind und dessen oberer Aufbau die Probentiegel aufnimmt.

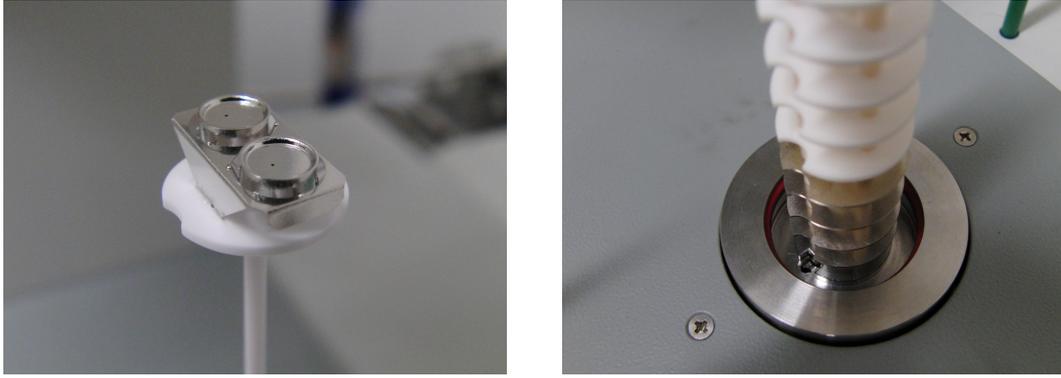


Abbildung 8: Links: DSC- c_p -Probenträgerkopf der Fa. Netzsch, mit PtRh-Tiegeln und PtRh-Deckeln. Rechts: Unterer Teil des Strahlungsschilds.

Der Strahlungsschild ist aus neun äquidistant angeordneten (untereinander nicht fest verbundenen) Scheiben mit je einer Ausnehmung aufgebaut, durch die der Probenträger geführt wird. Von diesen Segmenten sind die vier unteren aus Edelstahl und die fünf oberen aus Al_2O_3 gefertigt sind; eine einseitige Einkerbung begünstigt den Spülgasfluss.

4.2 Infrastruktur

Das STA-Labor der Arbeitsgruppe Metall- und Thermophysik bietet auf einem etwa 1 m^2 großen Tisch mit einer 12 cm dicken Granitplatte zur Schwingungsdämpfung Platz für zwei Geräte zur thermischen Analyse. Während der durchgeführten Messungen für diese Arbeit war davon lediglich die STA 449 C und etwaiges Zubehör in Betrieb.

4.2.1 Klimatisierung

Um die thermische Stabilität der Vergleichsstelle eines Thermoelements zu gewährleisten, muss diese im realen Messbetrieb durch eine externe Klimatisierung temperiert werden. Im STA-Labor, das über keine bautechnisch integrierte Raumkonditionierung verfügt, ist daher ein handelsübliches mobiles Haushalts-Klimagerät der Marke Zibro mit einer Kühlleistung von 2,9 kW vorhanden. Dieses wird einige Tage vor dem Beginn einer Messung in Betrieb genommen, sodass die thermische Masse des Laborraumes möglichst gleichmäßig temperiert ist; gleichzeitig wird auch die gesamte Messanlage hochgefahren, damit sich diese ebenfalls stabilisieren kann.

Die eingestellte Raumtemperatur liegt bei 25°C und wird mit der drahtlosen Steuerung des Klimageräts, welche direkt neben der STA-Anlage platziert ist, kontrolliert. In den kälteren Wintermonaten ist die Raumbeheizung über einen gewöhnlichen Radiatorheizkörper möglich, sodass das Stabilisierungsverhalten der Klimaanlage gleich wie im Sommer bleibt. Weil nach Erreichen der Zieltemperatur die Kühlung aussetzt bis ein gewisser

Schwellwert wieder überschritten ist, arbeitet das Klimagerät nicht permanent. Um die Temperaturschwankungen am STA-Gehäuse möglichst klein zu halten, ist der Luftstrom präventiv davon abgewandt orientiert.

Während einer Messung soll das Labor nicht betreten werden, da der Luftaustausch mit dem Gangbereich über die offene Tür große thermische Schwankungen hervorruft; außerdem reagiert das Waagensignal sehr empfindlich auf Temperatur- oder Druckschwankungen.

4.2.2 Gasversorgung

Die Versorgung mit Schutz- und Spülgas erfolgt über eine fest installierte Verrohrung, die aus dem Gaslagerschrank im Nebenraum über einen mechanischen Druckregler, einen chemischen Gasfilter (Restek RK22020) und ein Glasrohr-Durchflussmessgerät (Vögtlin V-100) bis zu den Einlassventilen an der STA 449 C führt. Ein geringer Überdruck von rund 200 mbar schützt in Kombination mit einem Rückschlagventil am Gasauslass vor eindringendem (unerwünschtem) Sauerstoff.

Nachdem die Bildung von Oxidschichten bei der Bestimmung der Wärmekapazität von Metallen unerwünscht ist, wird Argon 5.0 (d.h. mit einer Reinheit von 99,999%) verwendet. Der chemische Gasfilter ist ein Verschleißteil und soll Reste an Feuchtigkeit, Kohlenwasserstoffen und Sauerstoff binden, sodass theoretisch eine effektive Reinheit von mehr als 99,9999% erreicht wird.

Vor Beginn einer Messung wird die Probenkammer auf etwa $2 \cdot 10^{-3}$ mbar evakuiert und wieder mit Argon gefüllt; Um die innere Oberfläche möglichst gut zu reinigen wird dieser, rund fünf Minuten dauernde, Vorgang dreimal wiederholt. Am Kontrollpanel der STA 449 C befindet sich dafür eine Schaltfläche, über die das automatisierte Evakuier- und Füllprogramm gestartet werden kann.

4.3 Messvorbereitungen

Vor einer Messung müssen außer der permanenten Klimatisierung und der - bereits im betriebsnahen Zustand durchgeführten - Evakuierung und Gasspülung weitere Vorkehrungen getroffen werden, um konsistente Messergebnisse zu produzieren. Form, Reinheit und Masse von Probenziegeln, Deckeln und (Referenz-)Proben sind Parameter, welche einen zentralen Einfluss auf Wärmeübergänge, Phasenumwandlungen und schlussendlich die Quantifizierung von thermophysikalischen Größen darstellen.

4.3.1 Probenziegel

In den Messungen wurden ausschließlich Platin-Rhodium-Tiegel (samt Deckel) der Firma Netzsch mit Aluminiumoxideinsätzen (Al_2O_3) verwendet. Letztere sind weniger anfällig für Reaktionen mit Proben als die PtRh-Tiegel und werden daher meistens benutzt; sie

werden bei erhöhter Temperatur allerdings auch im infraroten Spektralbereich zunehmend transparent. Die daraus resultierenden und schwer kontrollierbaren Strahlungsverluste im spezifizierten Einsatzbereich bis zu 1500°C können von den PtRh-Tiegeln und -Deckeln eingedämmt werden.

Die Probenbehälter sind zylindrisch mit flachem Boden ausgeführt. Mit einem Außendurchmesser von etwa 6,5 mm passen die Al₂O₃-Einsätze sehr genau in die PtRh-Tiegel, welche selbst einen Außendurchmesser von 6,8 mm und eine Materialstärke von etwa 0,1 mm besitzen. Damit, wie in Abbildung 8, der PtRh-Deckel rundherum plan aufliegen kann, ist die Höhe der Einsätze mit 1,9 mm deutlich kleiner als die Höhe der Tiegel (2,7 mm).

Vor der ersten Messung werden Tiegel, Deckel und Einsätze in einem Ultraschallbad unter Aceton für zehn Minuten gereinigt und durch Ausheizen (in Form eines Temperaturprogramms mit einem isothermen Zeitfenster bei etwa 1200°C) letzte kleine Verunreinigungen entfernt; diese sind als Artefakte im DSC-Signal sichtbar.

Werden PtRh-Oberflächen unter hoher Temperatur miteinander in Kontakt gebracht, so entstehen aufgrund von Festkörperdiffusion Bindungen, die sich bei Messungen bis 1200°C noch leicht mechanisch lösen lassen. Sollten höhere Temperaturen nötig sein, ist es empfehlenswert, feine Saphirscheibchen zwischen Probenträger und Tiegel zu verwenden.

Deformierte Tiegel und Deckel ließen sich teilweise mithilfe eines im Lieferumfang der STA 449 C enthaltenen Werkzeugsatzes rund ausrollen und plätten (zur Optimierung der Kontaktfläche und des Wärmeübergangs). Teile mit sichtbaren Gebrauchsspuren wie Ablagerungen aus Reaktionen, Kratzern und nicht korrigierbaren mechanischen Deformationen konnten aufgrund ihres Rohmaterialwerts eingetauscht werden. Unter den neu angeschafften Tiegeln und Deckeln waren glücklicherweise einige mit nahezu identischen Massen, weswegen Kombinationen mit ähnlicher Wärmekapazität für Referenz- und Probeniegel konfiguriert werden konnten.

4.3.2 Probenpräparation

Materialien, die mit thermischen Analysemethoden untersucht werden können, variieren in Form und Zusammensetzung. Zur Temperatur- und Empfindlichkeitskalibrierung werden Metalle gewählt, die abseits ihres Schmelzbereichs annähernd konstante spezifische Wärmekapazitäten haben und scharf ausgeprägte Signale bei einer Phasenumwandlung liefern. Diese umfassen etwa: Schon bei Raumtemperatur weiches Indium, charakteristisch auskristallisierendes Bismut oder durch seine Oberflächenspannung tröpfchenbildendes Gold. Entsprechend der während der Messung zu erwartenden Verformung muss die Probe vor einer Messung dimensioniert sein.

Im Rohzustand liegen die von Netzsch bereitgestellten und zertifizierten Kalibriersubstanzen in Plättchen- oder Drahtform vor und können in kleine Stücke von etwa 10 bis

30 mg geteilt werden. Diese geringen Massen liefern scharfe Onsets für die Temperaturkalibrierung, während gleichzeitig die Fläche unter dem Signal aufgrund der hohen Umwandlungsenthalpie groß genug für eine praktikable Auswertung ist.

Für die Wärmestromkalibrierung werden Proben gewählt für die keine Phasenumwandlungen im Messbereich existieren und deren dynamischer c_p -Verlauf als einfache, aber nicht konstante Funktion der Temperatur gut bekannt ist; Beispiele hierfür sind synthetischer Saphir, Platin und Molybdän [15, 37, 38]. Im Gegensatz zu den Proben für die Empfindlichkeitskalibrierung sollten hier Masse und Größe von Referenz und Probe möglichst ähnlich und groß sein, um das absolute DSC-Signal zu erhöhen.

Die verwendete Referenz war in allen c_p -Messungen eine zylindrische Saphir-Scheibe (α - Al_2O_3) mit 5,2 mm Durchmesser, auch die Pt- und Mo-Scheibchen waren auf diese Größe maschinell zugeschnitten und anschließend poliert. Wie sich eine händische Präparation auf die Wiederholgenauigkeit für Wärmekapazitätsmessungen auswirkte, ist in Kapitel 5.3.2, S. 43 abgehandelt.

4.3.3 Massenbestimmung

Mit der Mikrowaage Mettler Toledo AB104-S-A (Ablesegenauigkeit: 0,1 mg) wurden Probeniegel, Einsätze und Proben unmittelbar vor der ersten Messung gewogen. Werden Proben - beispielsweise Kalibriersubstanzen - öfter als einmal verwendet, empfiehlt es sich, diese nach jedem Programmdurchlauf erneut zu wiegen: Mechanische Beschädigungen, etwa das Abbrechen einer Ecke eines dünnen Indiumplättchens, können durch mehrmaligen Probenwechsel auftreten und Massenverluste im Prozentbereich ausmachen.

Für die in der Wärmestromkalibrierung benutzten Saphir-, Platin- und Molybdänproben existieren genauere Gewichtsangaben, da diese bereits für frühere Versuche mit einer Sartorius MC 5 Mikrowaage mit einer Standard-Messunsicherheit von weniger als 10 μg gewogen wurden [17].

5 Experimentelle Erfassung der Messunsicherheiten

5.1 Minimierung externer Einflüsse

Die Minimierung externer Einflüsse, welche durch den Aufbau einer Messapparatur oder bei der Durchführung unweigerlich vorhanden sind, ist eine zentrale Voraussetzung, um überhaupt sinnvolle Aussagen über die Messunsicherheit des Gesamtsystems treffen zu können. Je weniger die Abweichungen der erhaltenen Rohsignale um ihren Nominalwert streuen, desto geringer ist auch der Unsicherheit der Kalibrierfaktoren.

Nachdem die Spülgasart durch die örtlichen Bedingungen vorgegeben war, blieben die Spülgasrate, Signal-Rausch-Verhältnis, Temperaturstabilisierung, Probenträgerkonfiguration und Probenpositionierung als freie Parameter, deren Einfluss auf die Rohdaten des ausgewerteten DSC-Signals untersucht wurde.

5.1.1 Signalrauschen und Temperaturstabilisierung

Die Messung der von den Thermoelementen abhängigen Signalstabilität wurde bei einer Umgebungstemperatur von 25°C durchgeführt. Als Inertgas diente Argon, der Spülgasfluss wurde auf 20 ml/min begrenzt, während 10 ml/min durch das Schutzgasventil eingeleitet wurden, woraus sich ein Gasdurchsatz von 30 ml/min durch die Probenkammer ergibt. In der Folge sind alle Spülraten in der Höhe des Gesamtflusses angegeben, wobei der Anteil an Schutzgas immer bei 10 ml/min liegt. Nachdem insbesondere die Wärmekapazität der Tiegel und deren thermische Abschirmung der Thermopaare gegenüber dem Ofen hier nicht im Vordergrund stehen, blieb der Probenträger in diesem Versuch leer.

In Abbildung 9 ist die Differenzspannung zwischen den beiden Thermoelementen die jeweils (nominell) unter dem Referenz- und dem Probentiegel liegen über die Messzeit aufgetragen. Das Signalrauschen liegt im repräsentativ gewählten Ausschnitt im Bereich von 0,05 μV . Um qualifizierte Aussagen über Signalspitzen treffen zu können, sollte ein Signal-Rausch-Verhältnis von mindestens 4:1 (also 0,2 μV gegenüber der Basislinie) erreicht werden. Wird darauf die selbe Umrechnung wie in Kapitel 4.1, S. 19 angewandt, ergibt sich unter diesen Messbedingungen lediglich ein Signal-Rausch-Verhältnis von 200 μW ; bei einfacher Betrachtung liegen die daraus resultierenden 50 μW immer noch mehr als dreimal höher als die angegebenen 15 μW .

Die zweite, im selben Durchlauf erfasste, Messgröße ist die Ofentemperatur, die laut Temperaturprogramm isotherm bei 25°C gehalten werden sollte. Kleine, annähernd periodische Schwankungen zwischen 0,05°C und 0,1°C um die mittlere Ofentemperatur sind auf das Wechselspiel zwischen Ofensteuerung und Kühlaggregat zur internen Temperaturregulierung und dem Klimagerät zur externen Temperaturstabilisierung zurückzuführen. Im Vergleich beider Signale wird deutlich, dass kleine Änderungen der Umgebungstemperatur keine großen Einflüsse auf das DSC-Signal haben, die beiden Größen korrelieren nicht; dieser Umstand ist bei instabilen äußeren Bedingungen von großem Vorteil.

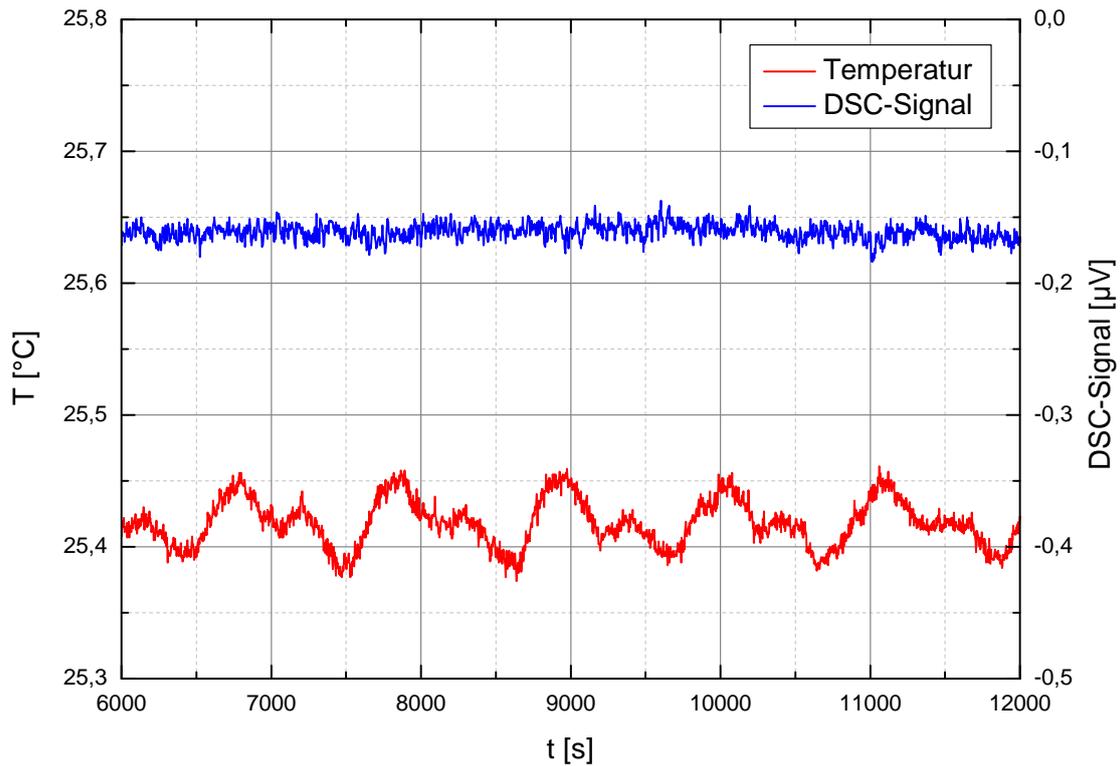


Abbildung 9: DSC-Signal (blau) und Temperatursignal (rot) bei geregelter Umgebungstemperatur von 25°C und einer STA-internen Temperatur-Einregelgeschwindigkeit von 40 K/min. Ausschnitt von 100 Minuten aus einer zehnstündigen Signalerfassung.

5.1.2 Probenträgerkonfiguration und Basislinie

Im dynamischen Betrieb sind bei geringen Abweichungen zwischen den Tiegelkonfigurationen von Referenz- und Probenseite deutliche Abweichungen von einer flachen Basislinie zu erwarten. Um diese Prognose zu überprüfen, wurden bei einer Heizrate von 20 K/min unter einer Spülrate von 30 ml/min Argon die DSC-Signale für verschiedene Bestückungen (Tabelle 2) des Probenträgers zwischen 150°C und 1200°C aufgezeichnet.

Tabelle 2: Verwendete Komponenten bei der Bestimmung der Basislinie für verschiedene Probenträgerkonfigurationen.

<i>Komponente</i>	<i>Material</i>	<i>Masse Probenseite [mg]</i>	<i>Masse Referenzseite [mg]</i>
Tiegel	PtRh	178,8	177,8
Deckel	PtRh	84,6	84,6
Einsatz	Korund	48,4	48,5
Unterlegscheibe	Saphir	14,7	14,7

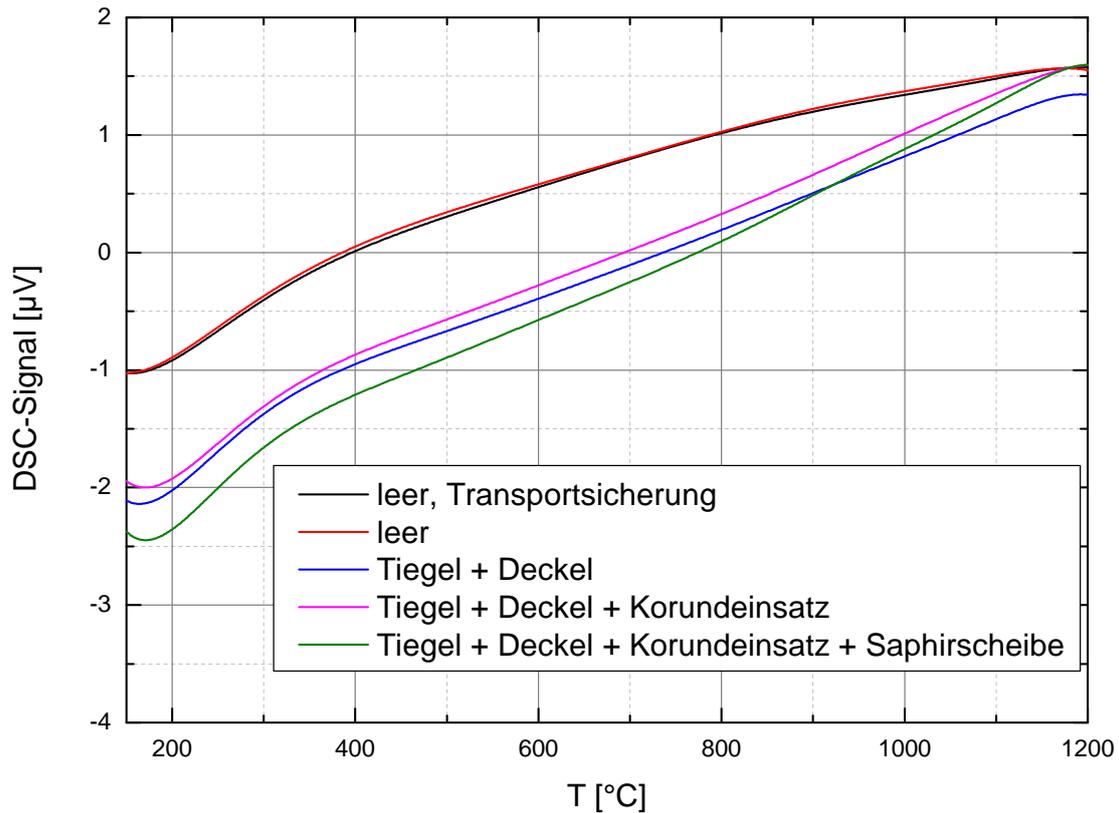


Abbildung 10: Basislinien für verschiedene Probenträgerkonfigurationen: Leer mit fixierter (schwarz) und gelöster (rot) Waage, mit Tiegel und Deckel (blau), mit Tiegel und Deckel inkl. Korundeinsatz (pink) bzw. Tiegel, Deckel, Korundeinsatz und Saphir-Unterlegscheibe (grün).

Die STA 449 C verfügt über eine Transportsicherung, mit welcher der freie Waagenteil fixiert werden kann. Wie in Abbildung 10 erkennbar, hat das Feststellen desselben keine Auswirkungen auf das Differenzsignal, sodass davon ausgegangen werden kann, dass thermische Schwankungen im Gerät - selbst wenn diese die Waagenaufhängung und damit die Position des Probenträgerkopfes beeinflussen sollten - kein signifikantes Problem darstellen. Trotzdem ist bereits bei leerem Probenträger die Basislinie so stark verzerrt, dass am unteren Ende des Temperaturintervalls $-1,0 \mu\text{V}$ abgegriffen werden, und am oberen Ende $+1,6 \mu\text{V}$ anliegen.

Die Empfindlichkeit ist jeweils die 1. Ableitung der Gleichungen 17 bzw. 18 und beträgt für 200°C demnach rund $8,5 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$. Dieser Umstand bedeutet, dass bei ebendieser Ofentemperatur und einer Differenzspannung von $-0,9 \mu\text{V}$ die Probenträgerseite der Referenz als etwa $0,11^\circ\text{C}$ kühler registriert wird, als jene der Probe. Umgekehrt scheint die Referenzseite bei 1200°C Ofentemperatur und der zugeordneten Empfindlichkeit von $12,0 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ um $0,13^\circ\text{C}$ wärmer als die Probenseite, was $1,6 \mu\text{V}$ entspricht.

Zur Umrechnung in eine tatsächliche Temperaturdifferenz liefert die Norm IEC 584-1 [39]

Empfindlichkeitspolynome für Thermoelemente vom Typ S. Von -50°C bis $1064,18^{\circ}\text{C}$ gilt für die Thermospannung bzw. elektromotorische Kraft E :

$$E = \sum_{i=1}^n a_i (t_{90})^i \quad [\mu\text{V}] \quad (17)$$

wobei t_{90} die Temperatur nach ITS-90 darstellt und die Koeffizienten a_i die Werte

$$\begin{aligned} a_1 &= 5,403\,133\,086\,31 \\ a_2 &= 1,259\,342\,897\,40 \cdot 10^{-2} \\ a_3 &= -2,324\,779\,686\,89 \cdot 10^{-5} \\ a_4 &= 3,220\,288\,230\,36 \cdot 10^{-8} \\ a_5 &= -3,314\,651\,963\,89 \cdot 10^{-11} \\ a_6 &= 2,557\,442\,517\,86 \cdot 10^{-14} \\ a_7 &= -1,250\,688\,713\,93 \cdot 10^{-17} \\ a_8 &= 2,714\,431\,761\,45 \cdot 10^{-21} \end{aligned}$$

annehmen. Von $1064,18^{\circ}\text{C}$ bis $1664,5^{\circ}\text{C}$ gilt

$$E = \sum_{i=0}^n a_i (t_{90})^i \quad (18)$$

mit den Koeffizienten

$$\begin{aligned} a_0 &= 1,329\,004\,440\,85 \cdot 10^3 \\ a_1 &= 3,345\,093\,113\,44 \\ a_2 &= 6,548\,051\,928\,18 \cdot 10^{-3} \\ a_3 &= -1,648\,562\,592\,09 \cdot 10^{-6} \\ a_4 &= 1,299\,896\,051\,74 \cdot 10^{-9} \end{aligned}$$

Aus Abbildung 10 kann ein weiteres Charakteristikum abgelesen werden: Zwischen 150°C und 200°C wird ein nach unten gerichteter Buckel im DSC-Signal sichtbar, der sich in der Folge in allen Messungen bemerkbar macht; erst ab 400°C nähert sich die Basislinie einem linearen Verlauf an.

Für die Kombination aus Tiegeln und Deckeln auf dem Probenträger beträgt die DSC-Signaldifferenz zwischen 200°C und 1200°C $3,4\ \mu\text{V}$, mit zusätzlichen Korundeinsätzen sind es $3,5\ \mu\text{V}$. Unterlegscheiben aus Saphir erhöhen diesen Wert trotz ausgeglichener Masse auf $3,9\ \mu\text{V}$. Die vom Hersteller angegebene Linearität von $2,5\ \mu\text{V}$ konnte in diesen Fällen nicht erreicht werden.

5.1.3 Probenpositionierung

Die Thermoelemente unter den Tiegeln am Probenträger können bauartbedingt nicht vollfächlich ausgeführt sein, sie sitzen jedoch annähernd im Zentrum der kreisrunden Fläche. Deshalb ist die Sensitivität für Proben, welche nicht zumindest die Grundfläche innerhalb der Tiegel oder Einsätze vollständig ausfüllen, abhängig von der Überdeckung mit dem Kontaktpunkt zwischen Probenträger und Thermopaar.

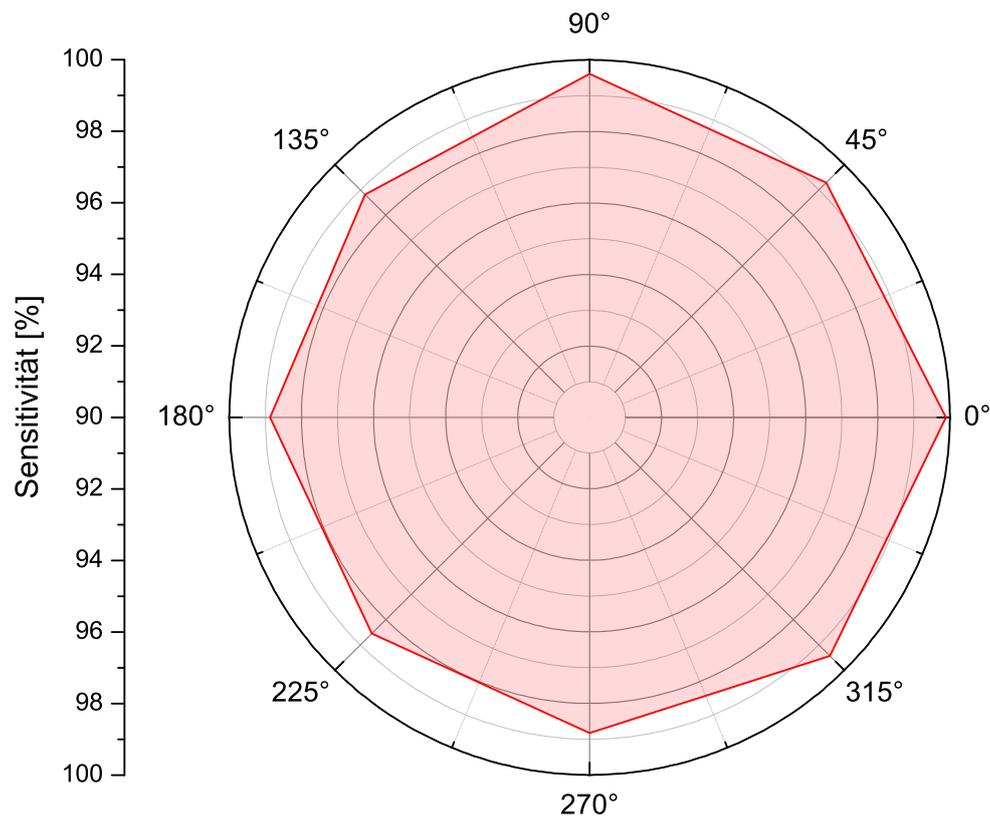


Abbildung 11: Detektierte Empfindlichkeit in Abhängigkeit der Probenposition im Tiegel im Verhältnis zur Empfindlichkeit bei Positionierung in der Mitte (Zn).

Das Verhältnis der erhaltenen Flächen unter der Signalspitze (Schmelzenthalpie von Zink) bei Positionierung am Tiegelrand im Verhältnis zur Positionierung im Zentrum ist in Abbildung 11 als Polarplot aufgetragen. Der Durchmesser der - auch für die Kalibrierungen verwendeten (siehe Tabelle 4) - Zinkscheibe beträgt 3 mm. Die Winkelangabe ist aus der Draufsicht (aus Anwendersicht vor der STA 449 C stehend) auf den Probenträger zu interpretieren, wobei 0° auch mit der Himmelsrichtung Ost, 90° mit Nord, etc. angegeben werden könnten.

Die Abweichungen vom Idealwert bei nicht zentraler Positionierung betragen im günstigsten Fall 0,1% (0°, O), im schlechtesten Fall bis zu 1,6% (225°, SW). Im Vergleich mit der erweiterten Messunsicherheit von 0,4% für die Empfindlichkeitskalibrierung bei

Zink (siehe Tabelle 5) ist dieser Wert also viermal höher. Daher sollten Materialien, die miteinander verglichen werden (etwa Referenz und Probe bei der Wärmekapazitätsbestimmung), den Tiegelboden so gut wie möglich bedecken, damit keine gravierenden Abweichungen in der Lage entstehen können. Für kleineren Proben ist größte Sorgfalt bei der Positionierung im Tiegel und in der Folge beim Aufsetzen der Deckel aufzubringen.

5.1.4 Spülrate

Der Wärmeübergang zwischen Ofen und Probe wird maßgeblich durch die Konvektion im Messsystem beeinflusst. Darum kann eine erhöhte Gasspülrate den Wärmetransport möglicherweise verbessern, aber ebenso eine Verzerrung des DSC-Signals verstärken, sofern der Gasstrom Proben- und Referenztiegel nicht in gleichem Maß umspült.

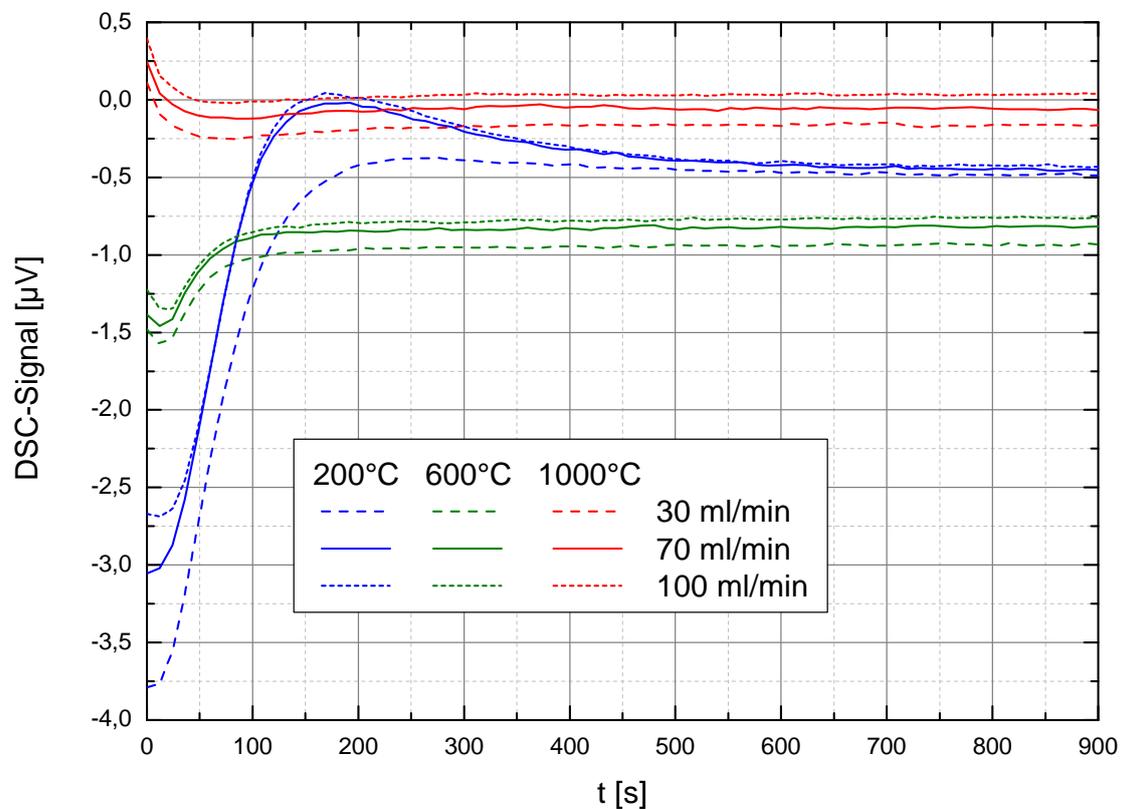


Abbildung 12: DSC-Signalverlauf für mit 20 K/min angefahrte isotherme Stufen bei 200°C (blau), 600°C (grün) und 1000°C (rot) und Spülraten von 30 ml/min (Striche), 70 ml/min (kompakte Linie) und 100 ml/min (kurze Striche).

Der zeitliche Verlauf des DSC-Signals für verschiedene isotherme Stufen (200°C, 600°C, 1000°C), die jeweils den Abschluss einer Aufheizphase mit einer Heizrate von 20 K/min darstellen ist in Abbildung 12 dargestellt. Das untere Ende jeder einzelnen Kurve bezeichnet somit jenen Wert, welcher bei einem dynamischen Durchlauf einen Datenpunkt

der Basislinie einer Leermessung (Tiegel, Deckel und Korundeinsätze) darstellen würde. Ähnlich den Daten aus Abbildung 10 steigt die (gedachte) Basislinie zwischen 200°C und 1000°C für eine Spülrate von 30 ml/min um mehr als 3,9 μV an; bei 70 ml/min werden daraus 3,3 μV , bei 100 ml/min etwa 3,1 μV . Gerade bei tieferen Temperaturen ist eine hohe Spülrate einer niedrigeren überlegen.

Allgemein ist für jede der drei Spülraten die Abweichung vom Ideal (0 μV) im dynamischen Bereich des Temperaturprogramms größer als im statischen - für 30 ml/min sogar fast um eine Größenordnung. Die Signale verschwinden allerdings nicht systematisch, und ihre Lage zueinander entspricht nicht der Abfolge der Temperaturen, was bedeuten muss, dass nicht nur Abweichungen von der thermischen Symmetrie in der Probenkammer das DSC-Signal verzerren, sondern dass dieses darüber hinaus auch durch voneinander abweichenden Empfindlichkeitspolynomen der Thermoelemente verschoben wird.

Auffällig ist außerdem die lange Zeitspanne von etwa zehn Minuten, die nötig ist um ein stabiles DSC-Signal bei nominell konstanten 200°C zu erhalten. Dieser Umstand kann auf eine - bedingt durch hohe Heizraten bei niedrigen Temperaturen - inhomogene Temperaturverteilung im Ofen und in der gesamten STA-Anlage zurückgeführt werden. Bei 70 ml/min und 100 ml/min „schwingt“ das Signal sogar deutlich den Gleichgewichtszustand hinaus und für eine kurze Zeit scheint der Temperaturgradient um die Probentiegel sogar annähernd zu verschwinden.

5.2 Kalibrierung

Die für Temperatur- und Empfindlichkeitskalibrierung verwendeten Substanzen sind Teil des von Netzsch zertifizierten DTA/DSC-Kalibriersets und umfassen neben den in Tabelle 3 gelisteten Elementen auch noch Nickel (Ni).

Tabelle 3: Daten der verwendeten Proben von Kalibriersubstanzen aus dem zertifizierten DTA/DSC-Kalibrierset 6.223.5-91.3 der Firma Netzsch.

	m [mg]	$T_{s,nom}$ [°C]	$H_{s,nom}$ [J/g]
Indium (In)	14,5	156,6	28,6
Zinn (Sn)	17,8	231,9	60,5
Bismut (Bi)	18,7	271,4	53,1
Zink (Zn)	10,2	419,5	107,5
Aluminium (Al)	14,6	660,3	397,0
Silber (Ag)	21,6	961,8	104,6
Gold (Au)	22,5	1064,2	63,7

Auf Messungen jenseits von 1200°C und damit die Notwendigkeit mit Nickel zu kalibrieren wurde verzichtet, da Nickel Reaktionen mit dem Korundeinsatz eingeht [17] und jenseits dieser Temperatur aufgrund von Diffusionseffekten der Einsatz von Saphirschieben zwischen Probenträger und Tiegel fast unerlässlich wird. Selbst für Silber und Gold mussten zwei weitere Korundeinsätze gefunden werden, welche möglichst gleich schwer wie die beiden sonst verwendeten Einsätze für Referenz und Probe waren, da Silber und Gold nach dem Aufschmelzen und Erstarren mechanisch ebenfalls nicht vom Korund zu trennen waren.

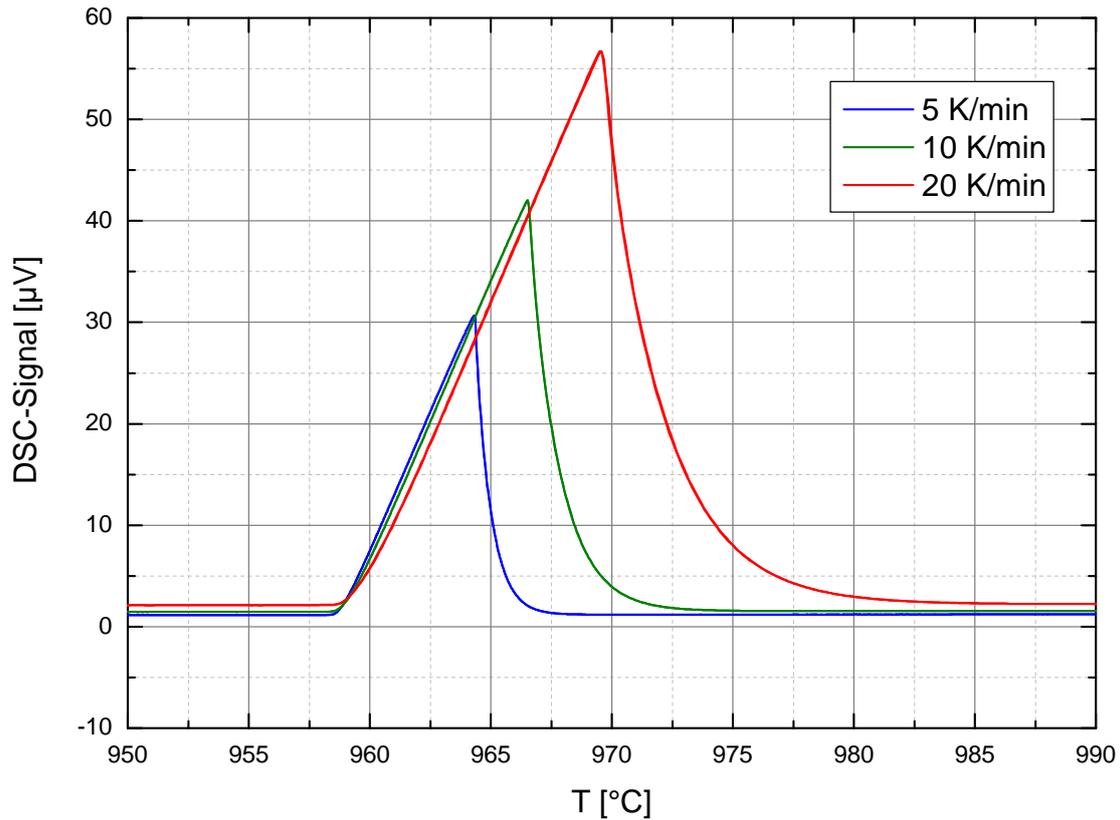


Abbildung 13: DSC-Signal um den Schmelzpunkt von Silber für Heizraten von 20 K/min (rot), 10 K/min (grün) und 5 K/min (blau).

Dass eine separate Temperatur- und Empfindlichkeitskalibrierung für verschiedene Heizraten notwendig ist, zeigt Abbildung 13. Bei 20 K/min liegt der erfasste Schmelzpunkt von Silber rund 1°C höher als bei 5 K/min, weil die Ofentemperatur der Proben temperatur schneller vorseilt. Für die Fläche unter der Kurve muss berücksichtigt werden, dass diese über die Temperatur aufgetragen zwar scheinbar deutlich voneinander abweichen, aber natürlich über die Zeit integriert werden; die Signalspitzen sind für eine über t aufgetragene DSC-Messung bei 5 K/min also etwa vier mal so breit wie bei 20 K/min.

5.2.1 Temperaturkalibrierung

Die Temperaturkalibrierung wurde für Heizraten von 5 K/min, 10 K/min und 20 K/min im Temperaturintervall zwischen 156,6°C (Schmelzpunkt von Indium) und 1064,2°C (Schmelzpunkt von Gold) durchgeführt. Für 2 K/min waren 660,3°C (Schmelzpunkt von Aluminium) die obere Grenze, um das Ofensystem nicht zu lange Temperaturen über 800°C auszusetzen.

In Tabelle 4 sind exemplarisch experimentelle Daten für die gemessenen Schmelzpunkte ohne Kalibrierung und die Reproduzierbarkeit (Standardabweichung, $k = 2$) dieser Resultate für 20 K/min und 70 ml/min angegeben; sie basieren auf vier einzelnen Kalibrierungen, durchgeführt im Abstand von jeweils einem Monat.

Die Messwerte lassen sich entweder mit linearen oder quadratischen Funktionen korrigieren, wobei ein Polynom höherer Ordnung für die Stützpunkte mathematisch immer eine bessere Annäherung an die nominellen Werte liefert (siehe Abbildung 14 und Tabelle 4). Für sämtliche Messungen am kalibrierten Gerät mit 20 K/min wurden jene Kalibrierdateien ausgewählt, die auf quadratischen Fitfunktionen basieren. Ob eine quadratische Interpolation immer sinnvoll ist, kann aus den erfassten Daten nicht abgelesen werden, denn zumindest zwischen 2 K/min und 10 K/min sind die linearen Ausgleichslinien von sehr ähnlicher Güte, und in der Extrapolation überlegen, was bei 2 K/min im Vergleich mit 5 K/min und 10 K/min deutlich wird. Darüber hinaus steht die Steigung der linearen Regressionen (die Abweichung der gemessenen von der nominellen Temperatur als Funktion der Ofentemperatur) in direkt proportionalem Zusammenhang mit der Heizrate (Abbildung 15).

Tabelle 4: Übersicht der Schmelzpunkte und Unsicherheiten der verwendeten Kalibrier-substanzen für eine (Heizrate: 20 K/min, Spülrate: 70 ml/min).

	$T_{s,nom}$	$T_{s,exp}$	$U_{s,exp}^T$	T_{korr}^{quad}	T_{korr}^{lin}
	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]
Indium (In)	156,6	158,1	0,9	156,5	156,4
Zinn (Sn)	231,9	234,2	1,4	232,7	232,8
Bismut (Bi)	271,4	274,0	1,1	272,5	272,8
Zink (Zn)	419,5	420,0	0,3	418,9	419,5
Aluminium (Al)	660,3	660,5	0,3	660,2	660,9
Silber (Ag)	961,8	960,0	0,6	961,6	961,3
Gold (Au)	1064,2	1062,1	0,2	1064,4	1063,9

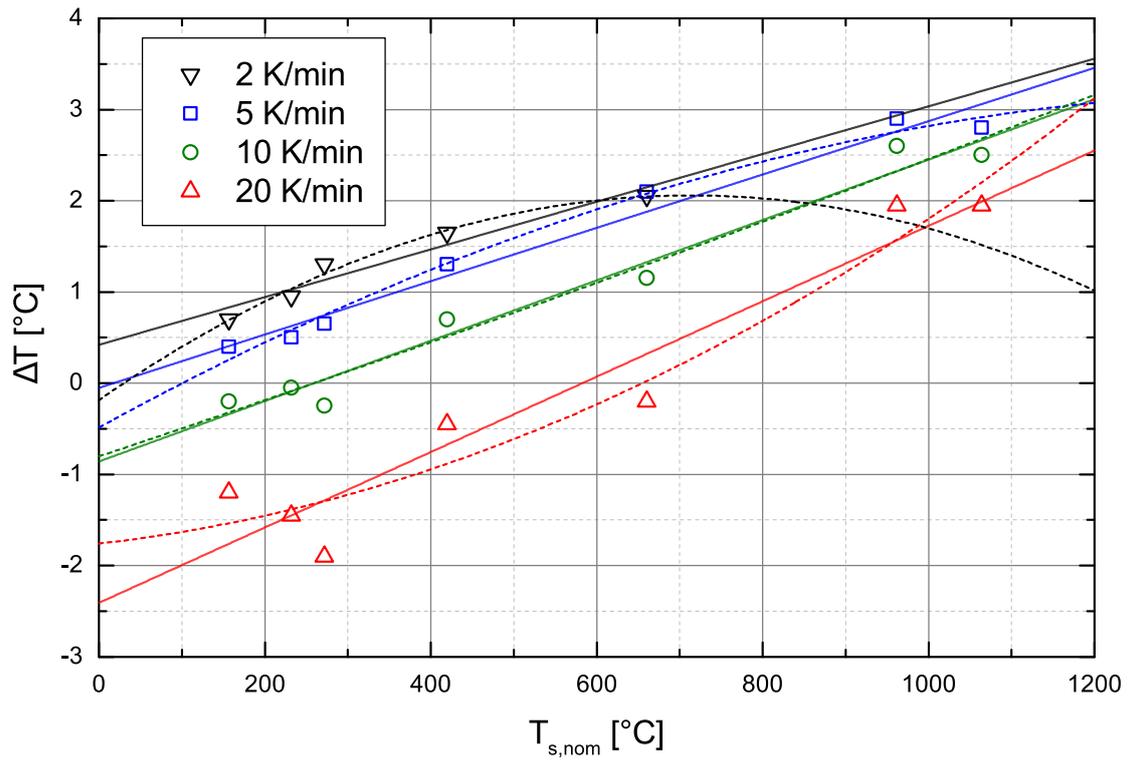


Abbildung 14: Abweichungen von der nominellen Schmelztemperatur für die Kalibrier-substanzen aus Tabelle 4 bei Heizraten von 20 K/min (rot), 10 K/min (grün), 5 K/min (blau) und 2 K/min (schwarz). Lineare und quadratische Interpolation.

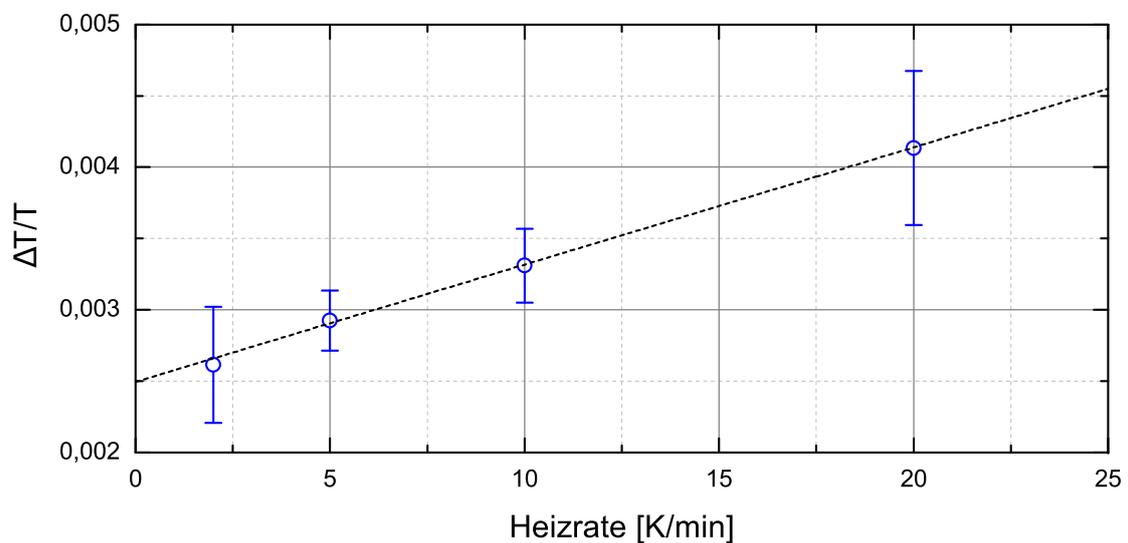


Abbildung 15: Temperaturkorrektur im Verhältnis zur Zieltemperatur als Funktion der Heizrate. Steigungen und Standardabweichungen aus den linearen Interpolationen für die Daten aus Abbildung 14.

Im Allgemeinen streuen die ohne vorherige Kalibrierung gemessenen Schmelztemperaturen im erwarteten Rahmen von unter 1°C. Die einfache Standardabweichung ist mit 0,7°C bei Zinn am größten, gefolgt von Bismut mit etwa 0,6°C. Nach erfolgter Temperaturkalibrierung sind die justierten Werte für 20 K/min bei quadratischer Interpolation nie weiter als 1°C von ihren Nominalwerten entfernt, mit der Ausnahme von Bismut. Das dieses nach jedem Temperaturzyklus in einer anderen Form auskristallisiert, streut es selbst zwischen zwei innerhalb eines Temperaturprogramms direkt aufeinander folgenden Aufheizsegmenten von allen Elementen am stärksten.

5.2.2 Empfindlichkeitskalibrierung

Wie die Temperaturkalibrierung konnte auch die, auf den jeweils selben Messungen basierende, Empfindlichkeitskalibrierung für Heizraten von 5 K/min, 10 K/min und 20 K/min im Temperaturintervall zwischen 156,6°C und 1064,2°C durchgeführt werden. Für 2 K/min galten wiederum die obigen Einschränkungen.

Tabelle 5: Übersicht der Schmelzenthalpien und Unsicherheiten der verwendeten Kalibriersubstanzen (Heizrate: 20 K/min, Spülrate: 70 ml/min).

	$H_{s,nom}$ [J/g]	$A_{s,exp}$ [$\mu V s/mg$]	$U_{s,exp}^A$ [$\mu V s/mg$]	K_E [$\mu V/mg$]
$H_{s,nom}$...	nominelle Schmelzenthalpie [7]			
$A_{s,exp}$...	experimentell bestimmte Fläche unter der Schmelzkurve			
$U_{s,exp}^A$...	erweiterte Messunsicherheit (Standardabweichung, $k = 2$) von $A_{s,exp}$			
K_E ...	Kalibrierfaktor für die Empfindlichkeit			
Indium (In)	28,6	34,6	0,2	1,212
Zinn (Sn)	60,5	71,4	0,9	1,175
Bismut (Bi)	53,1	60,8	1,2	1,150
Zink (Zn)	107,5	113,0	0,5	1,034
Aluminium (Al)	397,0	312,5	4,1	0,796
Silber (Ag)	104,6	56,0	1,0	0,548
Gold (Au)	63,7	31,6	0,6	0,485

Tabelle 5 listet experimentelle Daten für die ausgewerteten Flächen unter der Schmelzkurve ohne Kalibrierung und die Reproduzierbarkeit dieser Resultate für 20 K/min und 70 ml/min, sowie den errechneten Kalibrierfaktor K_E .

Die Reproduzierbarkeit für die erhaltenen Flächen ist durchwegs mit einer Unsicherheit von weniger als 1% behaftet (einfache Standardabweichung). Während Zink nur 0,24% streut, steht wiederum Bismut mit 0,99% Streuung um den Mittelwert aus den gleichen Gründen wie bei der Temperaturkalibrierung am oberen Ende der Messunsicherheiten. Auch die Schmelzenthalpien für Silber und Gold, die aufgrund ihrer Oberflächenspan-

nung beim ersten Aufschmelzen Kügelchen formen, sind nur auf 0,86% bzw 0,87% genau reproduzierbar.

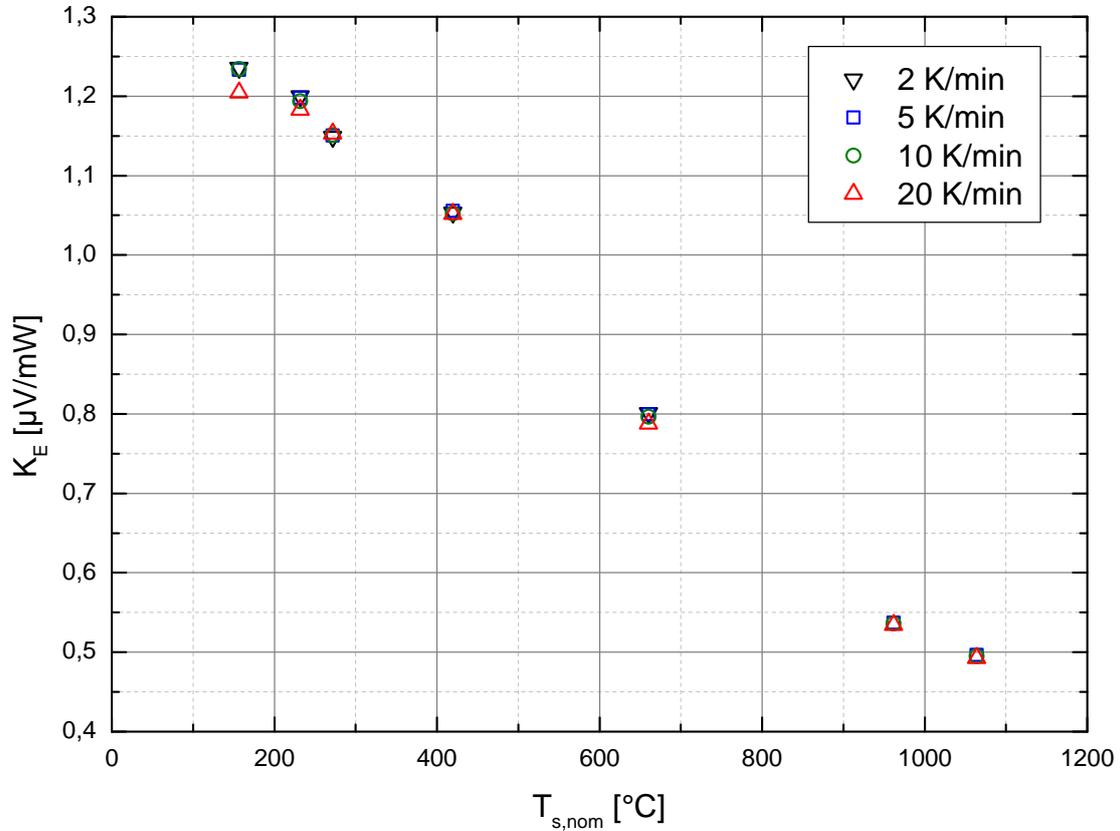


Abbildung 16: Kalibrierfaktor K_E der Empfindlichkeit gegenüber den nominellen Schmelzenthalpien der Kalibriersubstanzen aus Tabelle 5 bei Heizraten von 20 K/min (rot), 10 K/min (grün), 5 K/min (blau) und 2 K/min (schwarz).

Zur Interpolation und Berechnung des Empfindlichkeitskalibrierfaktors K_E als Funktion der Temperatur schlägt Netzsch eine Funktion der Gestalt

$$K_E = (b_0 + b_1\vartheta + b_2\vartheta^2 + b_3\vartheta^3)e^{-\vartheta^2} \quad (19)$$

mit

$$\vartheta = \frac{1}{b_4}(T_{exp} - T_{s,cal,min}) \quad (20)$$

vor, wobei $T_{s,cal,min}$ den niedrigsten Schmelzpunkt aus den verwendeten Kalibriersubstanzen (hier die Schmelztemperatur von Indium) bezeichnet.

Nach Anwendung des interpolierten K_E auf die ausgewerteten Flächen kommt der erhaltene Wert für die Schmelzenthalpie von Indium mit $-0,23\%$ Abweichung dem Nomi-

nalwert am nächsten, während die Werte für Silber und Gold trotz ihrer direkten Nachbarschaft und der hohen Ordnung der Interpolationsfunktion um $-2,15\%$ bzw. $+2,23\%$ verfehlt werden.

5.3 Wärmekapazitätsbestimmung

Bei der Bestimmung von (spezifischen) Wärmekapazitäten werden je drei Signale miteinander verglichen: Leermessung, Referenzprobe (die zur Wärmestromkalibrierung dient) und Materialprobe. Nach Gleichung 16 kann anschließend über das Massenverhältnis von bekannter Referenz zu untersuchender Substanz, deren Wert für c_p über die spezifische Wärmekapazität der Referenzprobe berechnet werden. Weil die korrigierten Signale in Form eines Quotienten in das Ergebnis einfließen, tragen nicht systematische Fehler (Verzerrungen und Versetzungen), sondern hauptsächlich statistische Größen (Reproduzierbarkeit, Signal-Rausch-Verhältnis) zur Gesamtmessunsicherheit bei; diese sollen im folgenden Abschnitt betrachtet werden.

5.3.1 Vergleich von Referenzsubstanzen zur Wärmestromkalibrierung

Um die STA 449 C mit einem unter gleichen Bedingungen operierenden Gerät zu überprüfen, wurden Wärmekapazitätsmessungen für Platin und Molybdän wie in [17] durchgeführt, und mit einer dort untersuchten Netzsch DSC 404, sowie den Referenzdaten für Platin [37] und Molybdän [38] verglichen.

Wie in Kapitel 4.3.1, S. 23 erwähnt, wurden einige neue PtRh-Tiegel und Deckel als Ersatz für verschlissene und deformierte Exemplare beschafft, welche für alle c_p -Messungen und die dafür notwendigen Temperaturkalibrierungen verwendet werden konnten; ihre Eckdaten sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6: Verwendete Komponenten bei Temperaturkalibrierung und anschließenden Wärmekapazitätsbestimmungen für Referenzsubstanzen.

<i>Komponente</i>	<i>Material</i>	<i>Masse Probenseite [mg]</i>	<i>Masse Referenzseite [mg]</i>
Tiegel	PtRh	170,7	170,7
Deckel	PtRh	80,3	80,4
Einsatz	Korund	47,9	47,9
<i>Gesamt</i>		<i>298,9</i>	<i>299,0</i>

Die vermessenen Referenzmaterialien besitzen allesamt einen Durchmesser von 5,2 mm, während die Saphirscheibe mit einer Stärke von 1,0 mm auf $m_{Saph} = (84,965 \pm 0,008)$ mg kommt, sind Platin- und Molybdänscheibe nur 0,5 mm dick ($m_{Pt} = (214,46 \pm 0,02)$ mg, $m_{Mo} = (111,09 \pm 0,01)$ mg). Saphir und Platin wurden direkt von Netzsch bezogen; die Molybdänprobe mit der Katalognummer *SRM 781* stammt aus dem Produktportfolio

(*Standard Reference Material Catalog*) des *National Institute of Standards and Technology* (NIST, USA) und war für vorhergehende Messungen mit DSC-Geräten und Tiegeln von gleichen Abmessungen wie in diesem Versuch bereits in die passende Form gebracht [17] worden.

In Abbildung 17 sind die aus den gemessenen DSC-Signalen nach Gleichung 16 berechneten spezifischen Wärmekapazitäten von Platin und Molybdän gegenüber ihren Nominalwerten als Funktion der Temperatur (im kalibrierten Intervall) aufgetragen. Die Saphirscheibe wurde mit ihrem - im Vergleich zu Platin und Molybdän - hohen c_p -Wert (mehr als 0,9 J/gK im gesamten Messbereich) als Referenzprobe verwendet.

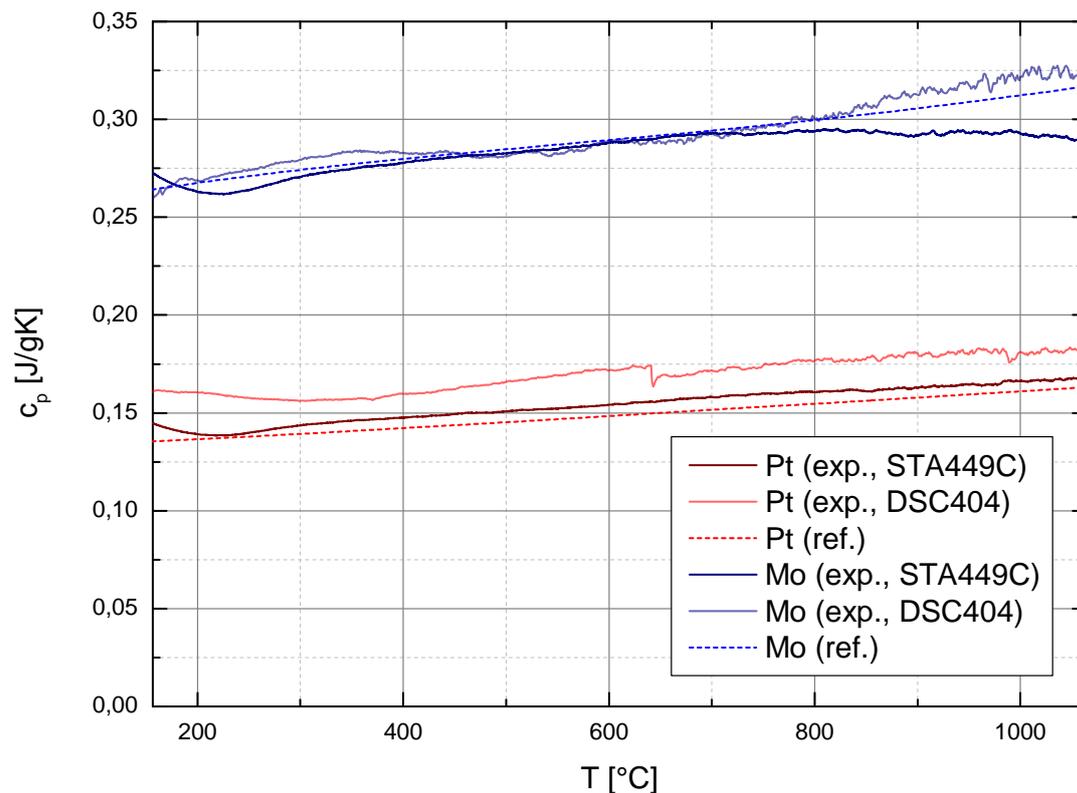


Abbildung 17: Wärmekapazitätsbestimmung mit der STA 449 C für Platin und Molybdän. Vergleichsdaten, erfasst mit einer Netzsch DSC 404, aus [17]. Referenzdaten für Molybdän aus [38] und für Platin aus [37].

Die ermittelte Wärmekapazität von Platin liegt durchwegs rund 7% über dem theoretischen Wert. Nachdem die Steigung allerdings über den gesamten Bereich ähnlich jener der Referenzdaten ist, kann eine Erklärung für diese gleichförmig anmutende Abweichung in der Reproduzierbarkeit von Basislinie (und auch Signal) gefunden werden. Sollten diese jeweils um den angegebenen Betrag von 1 μ V um ihren wahren Wert versetzt sein, wird bei einem durchschnittlichen Differenzsignal für Platin von weniger als 10 μ V die Größen-

ordnung der Gesamtmessunsicherheit auch nicht wesentlich unter 10% liegen und kann gegebenenfalls nur durch einen größeren Stichprobenumfang verringert werden. Darüber hinaus kann die Vermutung angestellt werden, dass durch die hohe Dichte von Platin und dem daraus resultierenden Gewichtsdruck der mechanische Kontakt zwischen Tiegel und Probenträger verbessert wird, Diffusionsprozesse zwischen den PtRh-Flächen leichter ablaufen und der veränderte Wärmeübergang die Wärmekapazität höher erscheinen lässt. Auch diese Hypothese bedürfte einer Untermauerung durch einen größeren Probenumfang, kombiniert mit Methoden zur Untersuchung der Kontaktflächen.

Zwischen 200°C und etwa 650°C zeigt der c_p -Verlauf von Molybdän eine gute Übereinstimmung mit den Literaturdaten. Im Temperaturbereich zwischen 500°C und 650°C bildet sich unter geringer Sauerstoffzufuhr Molybdän(IV)-Oxid (MoO_2) [40], dessen oberflächliche Anlagerung an der Probe durch eine bräunliche Verfärbung nach der Messung trotz der Verwendung von Argon 5.0 und chemischem Gasfilter festgestellt werden konnte. Die Oxidschicht besitzt einen niedrigeren Wärmeleitwert als die metallische Probe, weswegen weniger Wärme an die Probe übertragen wird und das Differenzsignal abnimmt; dieses steht in Gleichung 16 im Zähler, woraus nach erfolgter Berechnung eine scheinbar geringere Wärmekapazität folgt.

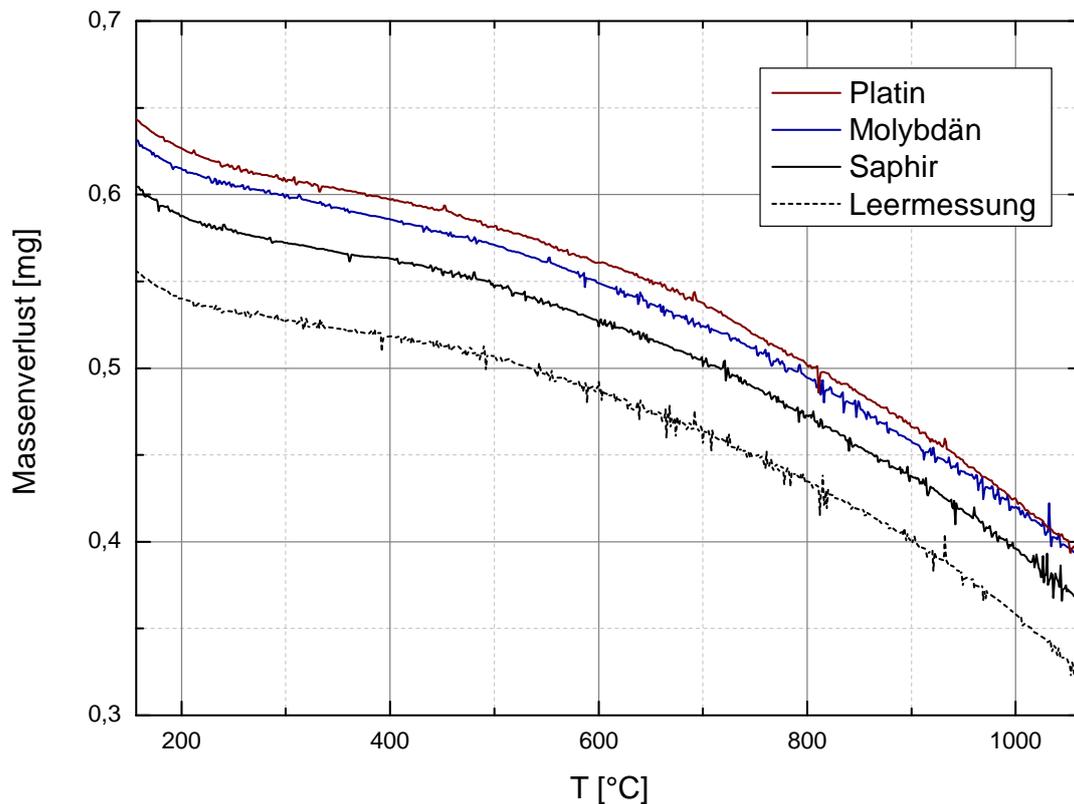


Abbildung 18: TG-Signale für Molybdän, Platin, Saphir (inkl. Leermessung) zur Betrachtung des Oxidationsgrades während der STA-Messung.

Der Anteil an oxidiertem Molybdän ist so gering, dass dieser aus dem TG-Signal, welches für alle untersuchten Referenzsubstanzen bis auf einen multiplikativen Faktor dem Leersignal folgt, nicht eindeutig ausgelesen werden kann (Abbildung 18).

Weil Molybdän ohne zusätzlichen Getter wie Zirkon zu Oxidation neigt und Platin aufgrund der geringen spezifischen Wärmekapazität selbst bei größeren Massen nur relativ kleine Differenzsignale liefert, bleibt die Scheibe aus synthetischem Saphir als einzige Referenzprobe für die c_p -Bestimmung im vorliegenden Versuchsaufbau wählbar.

5.3.2 Wärmekapazitätsbestimmung für Fe₉Cr_{1,2}Wo

Im Regelfall sollen Proben für c_p -Messungen in Geräten wie der STA 449 C zylindrisch sein und den Tiegelboden möglichst ausfüllen. Liegt das Ausgangsmaterial in einer Form vor, welche die gewünschten Dimensionen nicht erlaubt, müssen Abstriche im Bezug auf die Signalausbeute und Positionierbarkeit der Probe gemacht werden.

Die untersuchte Fe₉Cr_{1,2}Wo-Basislegierung aus Eisen, Chrom und Wolfram war als Rundstab mit 3,0 mm Durchmesser (siehe Abbildung 19) vom Österreichischen Gießerei-Institut, Leoben, bereitgestellt; von diesem Stab ließen sich kurze Segmente abdrehen, feine Scheiben mit einer Diamantsäge abschneiden oder nicht-zylindrische Stücke per Hand präparieren.

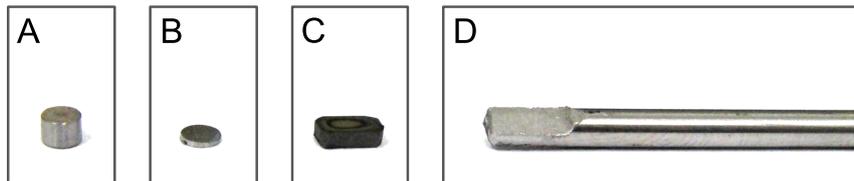


Abbildung 19: Unterschiedliche Probenstücke aus dem Fe₉Cr_{1,2}Wo-Rundstab (D):

A ... heruntergedrehtes Stück.

B ... mit einer Diamantsäge geschnitten und poliert.

C ... händisch abgeflacht, zurechtgesägt und poliert (Probenzustand nach dem Durchlauf des Temperaturprogramms zur c_p -Bestimmung).

Im Fall einer Präparation mit der Drehbank sind die erhaltenen Teilstücke zu hoch für die verwendeten PtRh-Tiegel mit Korundeinsätzen, deshalb wurden feine Scheibchen mit Massen zwischen 27,7 mg und 27,8 mg unter Zuhilfenahme einer Diamantsäge abgetrennt. Größere „Ziegel“ ließen sich durch händisches Abfeilen des Stabes, Ablängen auf etwa 5,5 mm (Abrunden der Ecken) und anschließendes Polieren der Unterseite mit Diamantschleifscheiben von Körnungen zwischen 70 μm und 5 μm gewinnen.

Die Messungen wurden bei einer Heizrate von 20 K/min bis 1000°C durchgeführt. Zur Untersuchung der Scheibchen wurde eine Spülrate von 70 ml/min Argon gewählt, für die ziegelförmigen Proben waren es 100 ml/min, um durch erhöhte Konvektion das lang-

samere Ansprechverhalten der größeren thermischen Masse auf Temperaturänderungen zu kompensieren; diese Konfiguration wurde für die exemplarische Unsicherheitsbestimmung ausgesucht.

Dass sich das untersuchte Material nach der ersten Messung strukturell ändert, war an einer Farbänderung von stahlfarbig nach schwarzbraun zu erkennen. Die Phasenumwandlung ist irreversibel und wird im DSC-Signal sichtbar, weswegen das Temperaturprogramm nur einen Aufheizvorgang enthielt, nach dem jeweils die Probe gewechselt werden musste. Aus jeder Probe lässt sich so nur eine gemessene Kurve gewinnen - selbst wenn die Dicke der Proben gleich sein sollte, wird die Wiederholgenauigkeit bei händischer Bearbeitung von mehreren Freiheitsgraden negativ beeinflusst. Die Größe der Kontaktfläche (nach dem Abrunden der Ecken) und der damit verbundene Massenunterschied, Abweichungen in der Probendicke, sowie die Positionierung der Probe im Tiegel verschieben die Lage des DSC-Signals auf der Ordinate (der Wärmeübergang ist proportional zur Fläche) und auf der Abszisse (dickere, schwerere Proben hinken in der Temperatur den Kalibrierproben deutlich nach). Außerdem kann selbst die Temperaturkalibrierung nur durch Auswertung des, sonst verworfenen, ersten Aufheizsegments erfolgen, da dieses von den darauf folgenden für nahezu alle Proben in ähnlicher Weise abweicht.

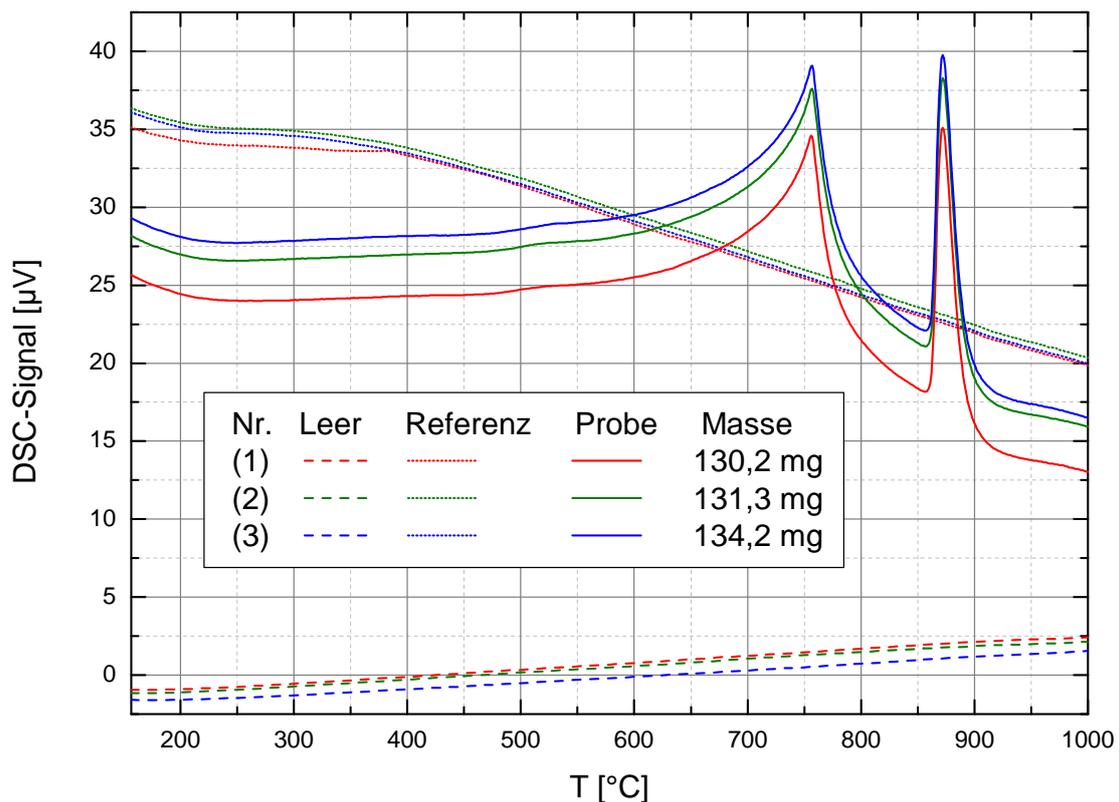


Abbildung 20: DSC-Signale der Saphir-Referenz, drei Materialproben und Leermessungen zur Wärmekapazitätsbestimmung von Fe₉Cr_{1,2}Wo.

Die Rohdaten zur Berechnung der spezifischen Wärmekapazität sind in Abbildung 20 aufgetragen. Während die Lage für Leer- und Referenzmessung auf $1 - 2 \mu\text{V}$ genau reproduzierbar war, gilt dieser Umstand nicht für die Probenmessung. Zwar lagen die Massen um rund 3% auseinander, aber die Signaldifferenz für die jeweiligen Durchläufe betrug mit etwa $3,5 \mu\text{V}$ bis $4,5 \mu\text{V}$ (vor Abzug der Basislinie) zwischen 11% und 21%; die oben angeführten Variablen erhöhen die Unsicherheit und die Lage der isothermen Stufe bei 1000°C also beträchtlich, wenngleich die separate Quantifizierung ihrer Einflüsse eines erheblich größeren Probenumfangs unter hinreichender Kontrolle der jeweils anderen Größen bedarf.

Abbildung 21 zeigt die Standardabweichung des korrigierten DSC-Signals zur Berechnung von c_p nach Gleichung 16. Für $\text{Fe}_9\text{Cr}_{1,2}\text{Wo}$ liegt die Unsicherheit über den gesamten Messbereich zwischen $0,29 \mu\text{V}$ und $1,30 \mu\text{V}$. Auffällig sind das starke Gefälle mit steigender Temperatur, das aus der Korrektur mit einer linearen Funktion nach [8, 15] resultiert. Zwei vom Untergrund abgesetzte Spitzen werden durch steile Flanken der Messkurven (siehe Abbildung 22) hervorgerufen - eine kleine Temperaturunsicherheit ergibt bei großen Steigungen auch einen größeren Differenzspannungsunterschied $\delta T\phi$.

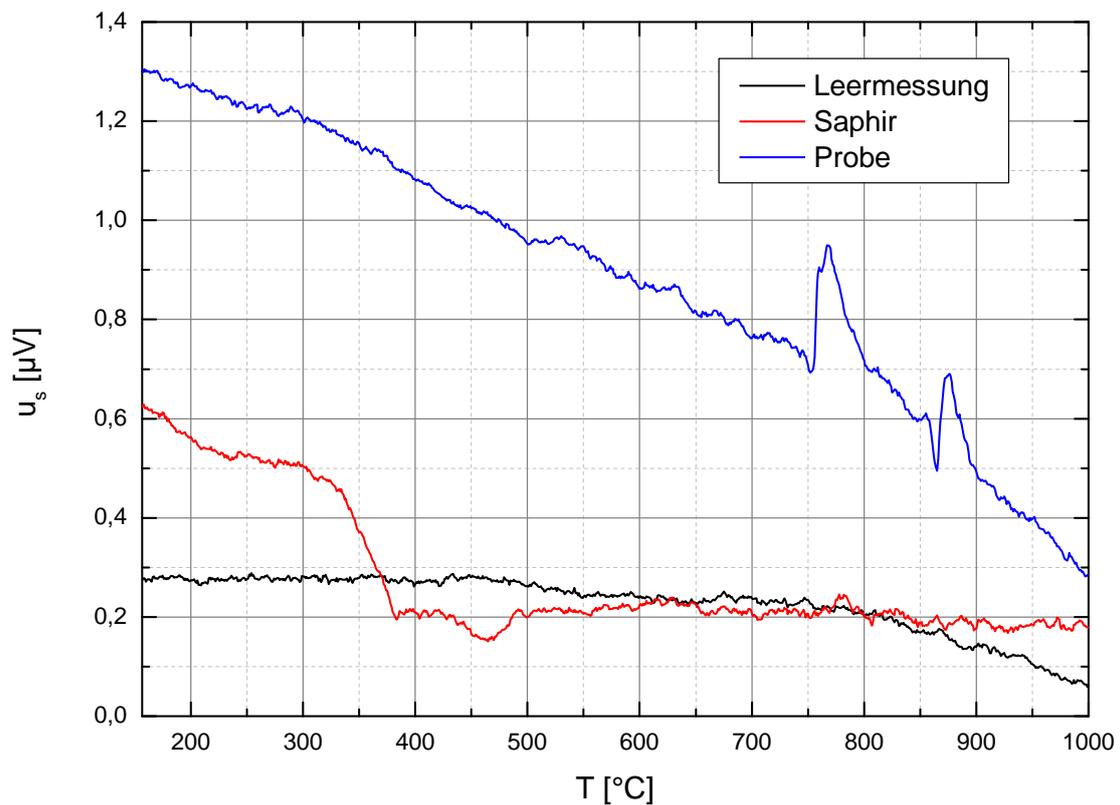


Abbildung 21: Standardabweichung u_s des nach [8, 15] korrigierten DSC-Signals für Leer-, Referenz- und Probenmessung.

Die Messung für Saphir ist mit einer Unsicherheit zwischen $0,63 \mu\text{V}$ und $0,16 \mu\text{V}$ behaftet, wobei die Ausprägung im Bereich bis 381°C durch ein deutliches Artefakt im DSC-Signal bestimmt ist. Das Leersignal ist über den gesamten Bereich mit einer einfachen Standardabweichung von weniger als $0,29 \mu\text{V}$ behaftet.

In Abbildung 22 ist die aus je drei Messungen gemittelte, temperaturabhängige spezifische Wärmekapazität der $\text{Fe}_9\text{Cr}_{1,2}\text{Wo}$ -Probe dargestellt. Dass die Kalibrierproben für die Temperaturkalibrierung ähnlich schwer wie die zylindrischen $\text{Fe}_9\text{Cr}_{1,2}\text{Wo}$ -Scheibchen, aber deutlich leichter als die ziegelförmigen Materialstücke waren, bedeutet konsequenterweise dass charakteristische Ausprägungen im DSC-Signal für letztere erst bei vermeintlich höheren Temperaturen sichtbar werden.

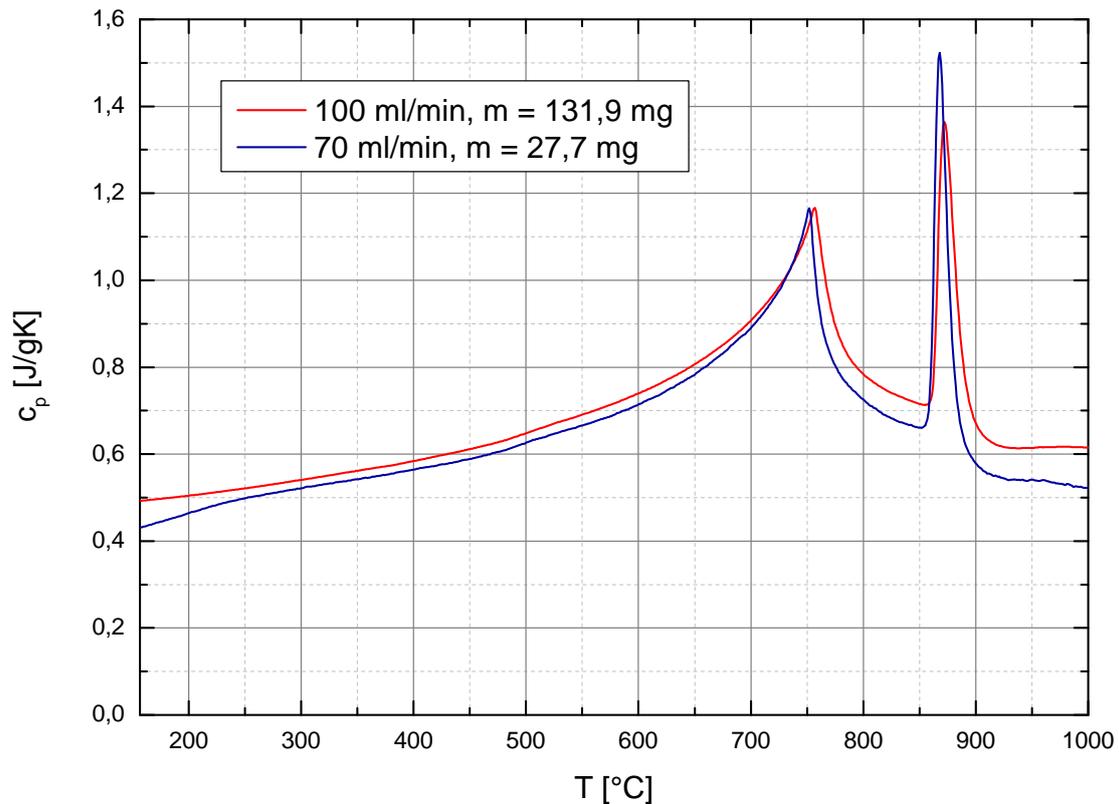


Abbildung 22: Wärmekapazität der $\text{Fe}_9\text{Cr}_{1,2}\text{Wo}$ -Probe (Vergleich unterschiedlich präparierter Proben und Spülraten).

5.3.3 Erweiterte Messunsicherheit und Unsicherheitsbudget

Wie in Kapitel 3.1, S. 9 beschrieben, soll die Messunsicherheit nach dem GUM per Spreadsheet Model berechnet werden. Dazu müssen alle Größen aus Tabelle 7 und ihre einzelnen Messunsicherheiten (inklusive der Form ihrer Verteilung) charakterisiert werden.

Der Wert für die spezifische Wärmekapazität $c_{p,R}$ der Saphir-Referenzprobe als Funktion der Temperatur ist aus [15] und die zugehörige Unsicherheit daran angelehnt aus [41] entnommen; die Fehlerabschätzung für c_p variiert für den Bereich zwischen 200°C und 1000°C zwischen 0,02% und 0,30%. Die Masse m_R der Referenz ist mit den im Lieferchein (Netzsch) angegebenen Unsicherheit von lediglich 3 µg angegeben, wogegen der Wert m_P für die selbst verwogene Materialprobe auf die Ablesegenauigkeit der Waage (0,1 mg) limitiert ist. Für die DSC-Signale ϕ fließt die Standardabweichung derselben ein. $\delta T\phi$ bezeichnet den von der Temperaturunsicherheit und der lokalen Steigung der Messkurve abhängigen möglichen Versatz eines Datenpunkts. Für die Unsicherheit der Temperatur musste aufgrund der Verwendung des ersten Heizsegments im Temperaturprogramm hier $u_T = \pm 2^\circ\text{C}$ gewählt werden.

Tabelle 7: Unsicherheitsbudget (tabellarisch) für die Wärmekapazität der unbekannt Probe nach dem Spreadsheet Model bei 200°C.

<i>Größe</i>	<i>Schätzwert</i>	u_s	<i>Beitrag</i>	<i>Einheit</i>	<i>Verteilung</i>	$S_k \cdot 10^{-3}$	<i>Index</i>
$c_{p,R}$	1,01896	0,00020	$99 \cdot 10^{-6}$	J/gK	Normal	490	0,0%
m_R	84,965	0,003	$17 \cdot 10^{-6}$	mg	Rechteck	59	0,0%
m_P	131,9	0,1	$-220 \cdot 10^{-6}$	mg	Rechteck	-38	0,0%
ϕ_P	26,5900	1,2700	$23 \cdot 10^{-3}$	µV	Normal	18	89,0%
$\delta T\phi_P$	0,0000	0,0720	$-1,3 \cdot 10^{-3}$	µV	Normal	-18	0,3%
ϕ_L	-1,2650	0,2740	$-1,1 \cdot 10^{-3}$	µV	Normal	-42	0,2%
$\delta T\phi_L$	0,0000	0,0046	$19 \cdot 10^{-6}$	µV	Normal	42	0,0%
ϕ_R	34,9920	0,5640	$-7,8 \cdot 10^{-3}$	µV	Normal	-14	10,4%
$\delta T\phi_R$	0,0000	0,0678	$940 \cdot 10^{-6}$	µV	Normal	14	0,1%

Tabelle 7 dient für den Messwert bei 200°C als Beispiel für die Ergebnisse, die das Spreadsheet Model nach einer Auswertung mit dem Programm „GUM Workbench“ (Metrodata GmbH) liefert. Die Standardabweichung des DSC-Signals für die Probe ϕ_P (> 5%) kann über den „Index“ von 89,0% sofort als größter Einflussfaktor in der Berechnung der spezifischen Wärmekapazität identifiziert werden. Auch ϕ_R trägt 10,4% zur gesamten Messunsicherheit bei, im Bereich um 200°C ist allerdings die erste der drei Referenzmessungen noch von einem kleinen Kontaktfehler zwischen Probe und Tiegel oder Tiegel und Probenträger beeinträchtigt.

Die Ergebnisse durch Berechnung von c_p nach Gleichung 16, sowie die zugehörigen Unsicherheiten (absolut und relativ) sind für fünf Stützpunkte in Tabelle 8 aufgelistet. Der Einfluss von ϕ_P liegt bei 200°C, 400°C und 600°C bei oder über 90% des Gesamtmeßfehlers. Für 800°C stellt er „nur“ 70,5% dar, weil der Einfluss der Steigung der Messkurve

in diesem Temperaturbereich $\delta T \phi_P$ auf 10,0% vom Gesamtfehler wachsen lässt. Der Einfluss des Signals der Referenzprobe ϕ_S steigt ab 400°C von unter 2,3% auf 16,2% bei 1000°C an, die Ungenauigkeit der Temperatur erhöht diesen Wert um 0,2% bis 4,5%.

Tabelle 8: Wärmekapazität und zugeordnete, erweiterte Unsicherheit der unbekannt Probe bei verschiedenen Temperaturen.

U_s ... Erweiterte ($k = 2$) Messunsicherheit		$U_{I,\phi,P}$... Anteil der Probe (Index) an der Gesamtmessunsicherheit		
T [°C]	c_p [J/gK]	U_s [J/gK]	U_s [%]	$U_{I,\phi,P}$ [%]
200	0,504	0,049	9,7	89,0
400	0,584	0,047	8,0	97,2
600	0,740	0,047	6,4	92,7
800	0,784	0,058	7,4	70,5
1000	0,615	0,029	4,7	72,5

Auf Unsicherheitsbestimmungen an steilen Signalfanken, wie etwa bei 757°C, wurde aufgrund der relativen großen Unsicherheit der Temperatur verzichtet. Von diesen Stellen abgesehen bewegt sich die erweiterte Messunsicherheit zwischen 4,7% (1000°C) und 9,7% (200°C) vom Messwert. Entgegen der klassischen Erwartung, die Unsicherheit nähme mit der Temperatur zu, ist hier der Einfluss von ϕ_P durch eine ungeeignete Signalkorrektur bei niedrigen Temperaturen sehr groß. Die lineare Interpolation zwischen isothermen Segmenten von 25°C und 1000°C korrigiert den beobachteten generellen Versatz des Signals erst in höheren Regionen ausreichend.

Tabelle 9: Wärmekapazität und zugeordnete, erweiterte Unsicherheit der unbekannt Probe bei verschiedenen Temperaturen nach Korrektur mit konstanter Funktion.

U_s ... Erweiterte ($k = 2$) Messunsicherheit		$U_{I,\phi,P}$... Anteil der Probe (Index) an der Gesamtmessunsicherheit		
T [°C]	c_p [J/gK]	U_s [J/gK]	U_s [%]	$U_{I,\phi,P}$ [%]
200	0,497	0,018	3,6	22,4
400	0,579	0,015	2,6	73,4
600	0,739	0,022	3,0	65,9
800	0,788	0,042	5,3	51,1
1000	0,626	0,029	4,6	71,9

Um eine alternative Modifikation des gemessenen Signals anbieten zu können, wurde von den Rohsignalen (korrigiert um das Verhältnis ihrer jeweiligen Masse zur durchschnittlichen Probenmasse aus den drei Messungen) nur die Signaldifferenz zwischen der

isothermen Stufe bei 25°C und 1000°C abgezogen. Das Ergebnisse für die daraus resultierende Standardabweichung des Signals ist in Abbildung 23 dargestellt, Tabelle 9 zeigt die Auswirkungen auf das Ergebnis und die Messunsicherheit für c_p .

Die Werte für die Unsicherheit fallen nun deutlich geringer aus: 3,6% bei 200°C, nunmehr hauptsächlich durch die unglückliche Vermessung der Saphir-Referenz bedingt, und 2,6% bei 400°C bis 4,6% bei 1000°C. Wiederum ist für 800°C durch die Streuung um die wahre Temperatur der Einfluss von $\delta T \phi_P$ mit 34,7% des Beitrags zur Gesamtunsicherheit am größten (5,3% erweiterte Messunsicherheit für c_p).

Eine Korrektur des Signals um einen konstanten Wert liefert in diesem Fall also bedeutend bessere Ergebnisse und kann die Einflüsse der Probenpräparation weitgehend egalisieren, sodass die Standardabweichung u_s für Materialprobe und Referenz zumindest in der gleichen Größenordnung liegen. Für eine passendere Funktion, etwa wieder von der Form $\delta T \phi = kx + d$, aber mit beträchtlich größeren d und kleinerem k als aus der reinen Differenz zwischen dem Signal bei 25°C und 1000°C erhalten wird, sind umfassende Recherchen nötig, sollte die Modellierung überhaupt gelingen.

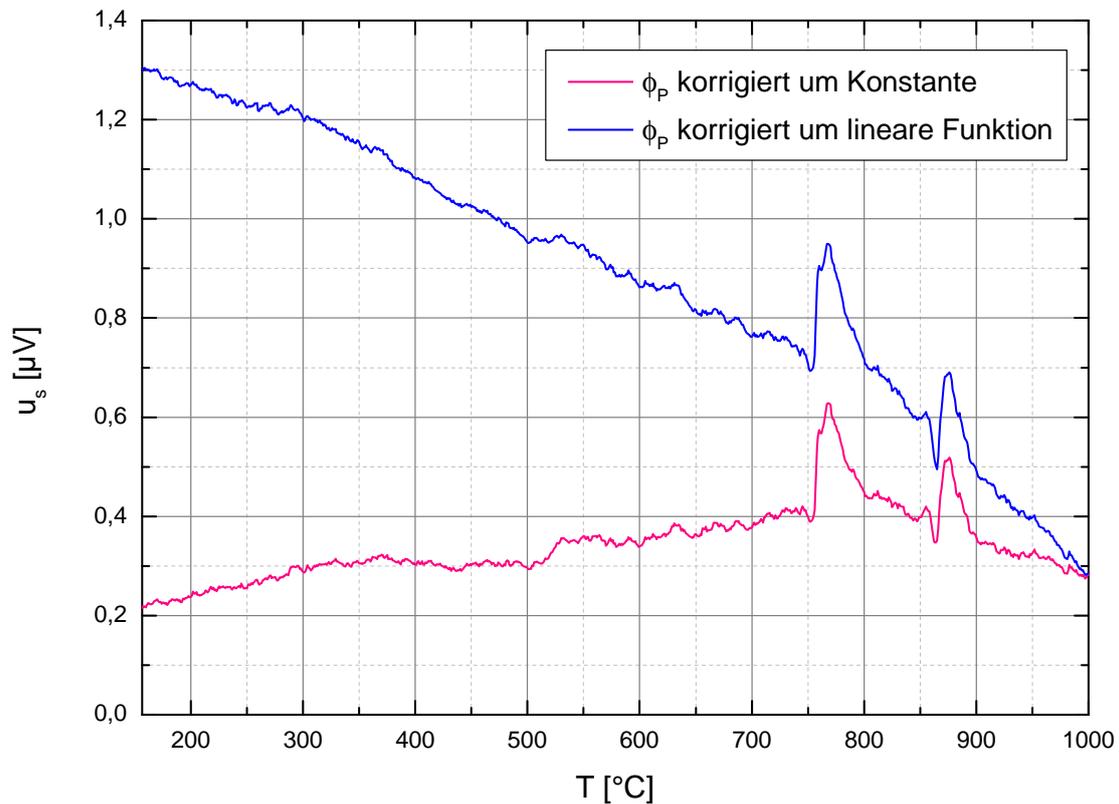


Abbildung 23: Standardabweichung u_s des DSC-Signals für die Fe9Cr1,2Wo-Probe. Korrektur des DSC-Signals mit einer linearen Funktion nach [8, 15] (blau). Korrektur mit einer Konstanten, die dem Versatz des isothermen Segments bei 1000°C entspricht (pink).

5.4 Diskussion unkorrigierter Einflüsse

5.4.1 Diffusionsbindung und Verformung

Ein ungenügender thermischer Kontakt zwischen Probe und Tiegel oder Tiegel und Proben­träger durch nicht plane Flächen wird das Messergebnis zweifellos verfälschen. Nach­dem Messkurven allerdings immer leicht verschoben und nicht exakt reproduzierbar sind, ist die Quantifizierung dieses Einflusses schwierig.

Sollten Tiegel und Proben­träger trotz hoher Temperaturen nahezu gänzlich ohne Kraft­aufwand voneinander zu trennen sein, kann davon ausgegangen werden, dass die Kon­taktfläche klein und der Tiegelboden bereits gewölbt ist und geplättet werden muss. Dieses Verhalten war für eine Messreihe zur c_p -Bestimmung von Platin beobachtbar, wo die DSC-Kurven nach drei Durchläufen mehr als 50% ihrer Höhe verloren hatten, sich die Tiegel aber immer leichter vom Proben­träger heben ließen. Wie in [17] beschrieben, können dünne Unterlegscheiben aus Saphir dieses Problem lösen, ohne die Messunsicher­heit insgesamt zu erhöhen.

Große Vorsicht ist beim Lösen der Deckel von den Tiegeln geboten, da diese aufgrund ihrer Form sehr anfällig für mechanische Beschädigung sind, händisch schwer nachgear­beitet werden können und außerdem (im Fall von PtRh) doppelt so teuer wie die dazu passenden Tiegel sind.

5.4.2 Wahl der Probentiegel

Prinzipiell stehen Tiegel aus Graphit oder Aluminiumoxid (Korund) als Alternative zu den Platintiegeln zur Verfügung. Al_2O_3 -Tiegel sind allerdings für höhere Temperaturen (bei denen sie transparent für infrarote Strahlung werden) ungeeignet, während die Gra­phittiegel etwa mit Gold und Nickel heftig reagieren und eine Kalibrierung in diesem Bereich damit erschweren. Zur Untersuchung von Zersetzungsreaktionen schlägt [16] die Verwendung von kostengünstigen Aluminiumtiegeln vor.

In jedem Fall ist die Auswirkung von Tiegelmaterial und den daraus resultierenden Di­mensionen auf ein Messergebnis für jede Kombination separat zu bestimmen und kann nicht genau aus den Ergebnissen für andere Konfigurationen vorhergesagt werden.

5.4.3 Schwankungen der Spülrate

Schwankungen in der Spülrate können den Wärmetransport im System beeinflussen. Die digitalen Massenstromregler und elektronisch gesteuerten Ventile der STA 449 C halten die Flussrate für Spül- und Schutzgas allerdings immer auf \pm_0^2 ml/min genau, außerdem korrelieren die Schwankungen nicht mit einem etwaigen Signalrauschen.

5.4.4 Wahl des Spülgases

Gase geringerer molarer Masse besitzen i.A. höhere spezifische Wärmekapazitäten, so liegen Helium ($c_{p,He} = 5,20 \text{ J/gK}$) und Argon ($c_{p,Ar} = 0,521 \text{ J/gK}$) etwa um das inverse Verhältnis ihrer Massenzahl voneinander entfernt, auch in ihrer Wärmeleitfähigkeit unterscheiden sie sich in gleicher Weise um fast eine Größenordnung [42]. In [23] wird festgestellt, dass Helium gegenüber Argon eine bessere Reproduzierbarkeit der Messungen ermöglicht; gleichzeitig wird die Verwendung von Stickstoff angedacht.

5.4.5 Ausfälle und Abnutzungserscheinungen

Nach der Laborrenovierung und dem darauffolgenden ersten Aufbau inkl. Verrohrung der STA 449 C (der eine DSC 404 C weichen musste) wurde während der Inbetriebnahme ein Defekt an der Leistungseinheit festgestellt; der Eingangsstrom überschritt die abgesicherten 16 A weit. Nach der Begutachtung des Problems durch einen Servicetechniker vor Ort und Einsendung des Geräts zur Reparatur konnte im Stammwerk des Herstellers kein Fehler mehr gefunden werden; die „Reparatur“ am Transformator erfolgte durch den unruhigen Postweg.

Die Messing-Fittinge und Rohrverschneidungen, über welche die STA 449 C mit der Gasversorgung verbunden ist, leiden stark unter mehrmaligem Auf- und Abbau des Systems und sollten, um optimale Dichtheit der Apparatur zu garantieren, bei der nächsten Gelegenheit erneuert werden. Im selben Zug ist die Überprüfung der im Gerät befindlichen Massenstromregler und Ventile auf Dichtheit und eventuelle Rückströme von Gasen durchzuführen; defekte Teile sollten ersetzt werden, um das Gasreinigungssystem langfristig zu schonen.

6 Zusammenfassung

Für die 2010 abgenommene Apparatur zur simultanen thermischen Analyse, eine Netzsch STA 449 C, wurden an der Technischen Universität Graz, Institut für Experimentalphysik die Unsicherheiten für gemessene Temperatur, Enthalpie und spezifische Wärmekapazität betrachtet. Außerdem wurden die Einflüsse von Laborklimatisierung, Probenträgerbestückung, Positionierung der Probe und Spülgasrate auf die Differenzspannungssignale beschrieben.

Die periodischen Temperaturschwankungen im Labor beeinflussen das um $0,05 \mu\text{V}$ veräuschte DSC-Signal nicht. Von 150°C bis 1200°C verschiebt sich die Basislinie um $2,6 \mu\text{V}$ wenn der Probenträger leer bleibt, und um $3,5 \mu\text{V}$ für leere Tiegel und Deckel, $3,6 \mu\text{V}$ mit zusätzlichen Korundeinsätzen und $4,0 \mu\text{V}$, wenn Saphirscheiben unter die Tiegel gelegt werden. Bei Proben, welche die Bodenfläche von Tiegel oder Einsatz nicht ausfüllen und am Rand desselben positioniert sind, sind Abweichungen in der Empfindlichkeit bis zu $-1,6\%$ vom Wert bei zentraler Lage über dem Thermoelement möglich. Für die untersuchten Argon-Spülraten von 30 ml/min , 70 ml/min und 100 ml/min zeigt sich die geringste Abweichung von einer flachen Basislinie bei der höchsten Spülrate.

Temperatur- und Empfindlichkeitskalibrierung wurden zwischen $156,6^\circ\text{C}$ und $1046,2^\circ\text{C}$ bei Heizraten von 20 K/min , 10 K/min , 5 K/min , und 2 K/min (bis $660,6^\circ\text{C}$) durchgeführt. Für 20 K/min rangieren die Abweichungen ΔT von der wahren Temperatur (reproduzierbar auf weniger als 1°C) zwischen $-1,9^\circ\text{C}$ und $+2,0^\circ\text{C}$, bzw. nach Justierung zwischen $-0,6^\circ\text{C}$ und $+1,1^\circ\text{C}$. Der Kalibrierfaktor für die Empfindlichkeit K_E liegt zwischen $1,212 \mu\text{V/mg}$ (bei $156,6^\circ\text{C}$) und $0,485 \mu\text{V/mg}$ (bei $1064,2^\circ\text{C}$). Als Fitfunktion korrigiert K_E die gemessene Schmelzenthalpie für die Kalibriersubstanzen auf $-2,15\%$ bis $+2,23\%$ Abweichung vom wahren Wert.

Zur Wärmestromkalibrierung für c_p -Bestimmungen eignet sich Saphir als Referenzmaterial. Die Standardabweichung für das DSC-Signal liegt mit etwa $0,2 \mu\text{V}$ deutlich unter 1% , während eine händisch präparierte $\text{Fe}_9\text{Cr}_{1,2}\text{Wo}$ -Probe nach Abzug der Basislinie im Signal eine Standardabweichung von bis zu $1,3 \mu\text{V}$ ($5,0\%$) aufweist. Eine alternative Korrektur um einen konstanten Betrag, der aus dem Versatz der Basislinie am oberen Ende des Temperaturprogramms gewonnen wird, (statt einer, die Signale aus isothermen Segmenten an den Rändern des Temperaturprogramms verbindenden, linearen Funktion) senkt die Unsicherheit für das Probensignal auf etwa $0,4 \mu\text{V}$ und damit $1,5\%$.

Mit der in dieser Arbeit vorgeschlagenen Signalkorrektur werden für die spezifische Wärmekapazität erweiterte ($k = 2$) Messunsicherheiten von $3,6\%$ bei 200°C , $2,6\%$ bei 400°C , $3,0\%$ bei 600°C , $5,3\%$ bei 800°C und $4,6\%$ bei 1000°C erreicht. Für die vorliegende $\text{Fe}_9\text{Cr}_{1,2}\text{Wo}$ -Probe, welche nach dem ersten Aufheizen immer eine irreversible Umwandlung durchläuft, musste die Temperaturkalibrierung adaptiert werden; aus der erhöhten Temperaturunsicherheit ergibt sich der atypische Umstand, dass nicht die höchste Temperaturstufe die größte Unsicherheit für c_p zeigt.

Für die experimentelle Praxis konnten einige wertvolle Beobachtungen gemacht werden. Entsprechend den Erwartungen sind für die Temperaturkalibrierung kleine Proben hervorragend geeignet, da diese scharfe Onset-Temperaturen liefern. Bei nur kleinen notwendigen Temperaturkorrekturen kann lineare Extrapolation unter Umständen eine Messung über den kalibrierten Bereich hinaus erlauben. Eine Heizrate von 20 K/min und eine Spülgasrate von 100 ml/min können als reguläre Einstellung empfohlen werden.

Vor Beginn einer Messung sollte die Messkammer drei mal evakuiert und mit Inertgas gefüllt werden. Beim anschließenden Einstellen des Spülgasflusses muss das Rückschlagventil langsam geöffnet werden, damit der Waagenarm nicht zu stark ausschlägt und Probenträger und Probe rasch wieder in einer stabilen Lage sind.

Wird die Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität gegen eine Referenzprobe, und damit mit einer Wärmestromkalibrierung, durchgeführt, ist eine Enthalpiekalibrierung nicht notwendig [8], da die Einheit der Signale in der c_p -Berechnung nach Quotientenbildung natürlich verschwindet. Geometrie und Masse einer Materialprobe sollten nach Möglichkeit möglichst nahe bei der Referenzprobe liegen und den Tiegelboden so gut wie möglich bedecken; idealerweise kann die Probe durch Polieren mit immer feineren Körnungen sehr plan gemacht werden. Wenn die untersuchte Substanz aufgrund einer irreversiblen Umwandlung keinen zweiten Durchlauf des Temperaturprogramms erlaubt, ist höchste Sorgfalt bei der Probenpräparation geboten, da die Wiederholgenauigkeit bereits für die selbe, also eine mehrfach verwendbare, Probe den weitaus größten Einfluss auf die Gesamtmessunsicherheit für c_p darstellt.

Für hohe Temperaturen sollten Unterlegscheiben aus Saphir zwischen Probenträger und Tiegel verwendet werden, um Diffusionsbindung zu vermeiden, sollte diese nicht explizit erwünscht sein. Die mechanische Belastung beim Trennen dieser beiden Bauteile kann letzere verformen, und der resultierende beeinträchtigte thermische Kontakt verschiebt die DSC-Signale signifikant, wodurch die Auswertung derselben enorm erschwert wird und eine mechanische Nachbearbeitung der Tiegel unerlässlich ist.

Danksagung

Mein Dank gilt meinem Betreuer, Prof. Gernot Pottlacher, der mir das Verfassen dieser Arbeit neben meiner beruflichen Tätigkeit ermöglichte und bei allen Problemen in erfrischender Art und Weise mit Ratschlägen zur Seite stand; auch um die eine oder andere sprachliche Verwirrung im schriftlichen Entstehungsprozess dieses Werks aufzulösen. Ebenso möchte ich mich bei Prof. Wolfgang E. Ernst, dem Vorstand des Instituts für Experimentalphysik an der TU Graz und gleichzeitig Dekan der Fakultät für Mathematik, Physik und Geodäsie, für die finanzielle Erhaltung der Laborinfrastruktur bedanken.

Dr. Boris Wilthan und DI Matteo Luisi, die beide über die DSCs am Institut bereits Arbeiten verfasst hatten, waren trotz ihrer nunmehrigen Forschungstätigkeit in den USA immer erreichbar, wenn spezielles Wissen über die Eigenarten unserer Gerätschaften gefragt war. Dr. Alexander Schmon und Dr. Kirmanj Aziz, die ihre Dissertationen zur Ohm'schen Pulsheizung bzw. elektromagnetischen Levitation in diesem Jahr abschlossen, waren vor allem bei der Inbetriebnahme der STA und beim Abstecken des Themenfeldes eine große Hilfe und ausgezeichnete Kollegen. Ein spezieller Dank ergeht an Dr. Erhard Kaschnitz vom österreichischen Gießerei-Institut für die Fe₉Cr_{1,2}Wo-Probe, die aufgrund meiner improvisierten Präparationsmethoden - danke an Prof. Werner Grogger und das Probenpräparationsteam des FELMI-ZFE, mich dort gewähren zu lassen - interessante Erkenntnisse brachte.

Meine übrigen drei gegenwärtigen wissenschaftlichen Mitstreiter und -innen, die alle, wie Prof. Pottlacher selbst, zu einer ungemein freundschaftlichen und produktiven Atmosphäre in der Arbeitsgruppe für Metall- und Thermophysik beitrugen, verdienen ebenfalls eine besondere Erwähnung: Matthias Leitner, den ich schon von Kindesbeinen an kenne, und mit dem ich meine Wege, jetzt am Ende des Studiums wieder kreuzten. Olivia Klemmer, der ich im Rahmen des Erstsemestrigentutoriums schon die eine oder andere Posse aus dem Physikstudium erzählen durfte. Thomas Leitner, mit dem ich sowohl den Tag der Inskription, als auch des Studienabschlusses und das Büro teile und mit dem ich gemeinsam die eine oder andere Hürde im Studium nehmen konnte.

Dem Rest meiner Freunde danke ich für ihre unerschöpfliche Begabung zuzuhören und mich bei allen privaten Herausforderungen zu unterstützen. Meiner engsten Familie danke ich für den bedingungslosen Rückhalt und den kontinuierlichen Ansporn nach Wissen und Erfolg zu streben, ohne dabei auf soziale und emotionale Bedürfnisse verzichten zu müssen.

Literatur

- [1] DIN 51005:1983-11: *Thermische Analyse (TA), Begriffe*, Beuth Verlag, 1983.
- [2] W. F. HEMMINGER und H. K. CAMMENGA: *Methoden der Thermischen Analyse*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1989.
- [3] A. SCHMON, K. AZIZ, M. LUCKABAUER und G. POTTLAGHER: *Thermophysical Properties of Manganin (Cu₈₆Mn₁₂Ni₂) in the Solid and Liquid State*. International Journal of Thermophysics, 36(7):1618–1626, 2015.
- [4] K. AZIZ, A. SCHMON, E. KASCHNITZ, J. RATTENBERGER und G. POTTLAGHER: *Measurement of Surface Tension of Cu–5Sn by an Oscillating Drop Technique*. International Journal of Thermophysics, 37(2):1–8, 2016.
- [5] P. HAINES: *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry*. The Royal Society of Chemistry, 2002.
- [6] H. CZICHOS, T. SAITO und L. E. SMITH: *Springer Handbook of Metrology and Testing*. Springer Berlin Heidelberg, 2011.
- [7] ASTM INTERNATIONAL: *Standard Test Method for Enthalpy Measurement Validation of Differential Scanning Calorimeters*, E2253-08, 2008.
- [8] ASTM INTERNATIONAL: *Standard practice for heat flow calibration of differential scanning calorimeters*, E968-02, 2008.
- [9] S. BELL: *Measurement Good Practice Guide No. 11. A Beginner's Guide to Uncertainty of Measurement*. Technischer Bericht, National Physical Laboratory, 1999.
- [10] JOINT COMMITTEE FOR GUIDES IN METROLOGY: *Evaluation of measurement data - Guide to the expression of uncertainty in measurement*, 2010.
- [11] JCGM 104:2009: *(Deutsche Fassung) Auswertung von Messdaten – Eine Einführung zum „Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen“ und zu den dazugehörigen Dokumenten*, Physikalisch-Technische Bundesanstalt, 2011.
- [12] E. D. WEST und D. C. GINNINGS: *An Adiabatic Calorimeter for the Range 30° to 500° C*. Journal of Research of the National Bureau of Standards, 60(4):309–316, April 1958.
- [13] S. RUDTSCH: *Uncertainty of heat capacity measurements with differential scanning calorimeters*. Thermochemica Acta, 382:17–25, 2002.
- [14] M. J. RICHARDSON: *Quantitative aspects of differential scanning calorimetry*. Thermochemica Acta, 300:15–28, 1997.

- [15] G. DELLA GATTA, M. J. RICHARDSON, S. M. SARGE und S. STOLEN: *Standards, Calibration, and Guidelines in Microcalorimetry Part 2. Calibration Standards for Differential Scanning Calorimetry*. Pure Appl. Chem., 78 (7):1455–1476, 2006.
- [16] B. WILTHAN: *Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität von Stoffen mittels dynamischer Differenzkalorimetrie*. Diplomarbeit, Technische Universität Graz, 2002.
- [17] M. LUISI: *Characterizing the measurement uncertainty of a high-temperature heat flux differential scanning calorimeter*. Diplomarbeit, 2014.
- [18] J. E. CALLANAN und S. A. SULLIVAN: *Development of standard operating procedures for differential scanning calorimeters*. The Review of Scientific Instruments, 57 (10):2584–2592, 1986.
- [19] G. W. H. HÖHNE, H. K. CAMMENGA, W. EYSEL, E. GMELIN und W. HEMMINGER: *The Temperature Calibration of Scanning Calorimeters*. Thermochemica Acta, 160:1–12, 1990.
- [20] E. HANITZSCH: *Modification of the conventional measuring method to determine the specific heat capacity using a Perkin-Elmer DSC 2*. Thermochemica Acta, 187:275–281, 1991.
- [21] J. REICHELT und W. HEMMINGER: *Unexpected problems in the calibration of heat-flux differential scanning calorimeters*. Thermochemica Acta, 69:59–70, 1983.
- [22] E. GMELIN und S. M. SARGE: *Temperature, heat and heat flow rate calibration of differential scanning calorimeters*. Thermochemica Acta, 347:9–13, 2000.
- [23] M. LUISI, B. WILTHAN und G. POTTLACHER: *Influence of purge gas and spacers on uncertainty of high-temperature heat flux DSC measurements*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 119(3):2329–2334, 2015.
- [24] H. K. CAMMENGA, W. EYSEL, E. GMELIN, W. HEMMINGER, G. W. HÖHNE und S. M. SARGE: *The temperature calibration of scanning calorimeters. Part 2. Calibration substances*. Thermochemica Acta, 219:333–342, 1993.
- [25] S. M. SARGE, W. HEMMINGER, E. GMELIN, G. W. H. HÖHNE und H. K. CAMMENGA: *Metrologically based procedures for the temperature, heat and heat flow rate calibration of DSC*. Journal of Thermal Analysis, 49:1125–1134, 1997.
- [26] H. PRESTON-THOMAS: *The International Temperature Scale of 1990 (ITS-90)*. Metrologia, 27:3–10, 1990.
- [27] Y. YAMADA, H. SAKATE, F. SAKUMA und A. ONO: *High-temperature fixed points in the range 1150° C to 2500° C using metal-carbon eutectics*. Metrologia, 38:213–219, 2001.

- [28] ASTM INTERNATIONAL: *Standard Test Method for Temperature Calibration of Differential Scanning Calorimeters and Differential Thermal Analyzers*, E967-08, 2008.
- [29] M. J. RICHARDSON und N. G. SAVILL: *Temperatures in differential scanning calorimetry*. *Thermochimica Acta*, 12:213–220, 1975.
- [30] C. A. NIETO DE CASTRO, M. J. V. LOURENCO und M. O. SAMPAIO: *Calibration of a DSC: its importance for the traceability and uncertainty of thermal measurements*. *Thermochimica Acta*, 347:85–91, 2000.
- [31] G. W. H. HÖHNE, W. F. HEMMINGER und H.-J. FLAMMERSHEIM: *Differential Scanning Calorimetry*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2003.
- [32] W. BAUMANN, A. LEINWEBER und E. J. MITTEMEIJER: *Calibration and desmeasuring of a differential thermal analysis measurement signal - upon heating and cooling - in the high-temperature region*. *Thermochimica Acta*, 472:50–54, 2008.
- [33] S. M. SARGE, E. GMELIN, G. W. H. HÖHNE, H. K. CAMMENGA, W. HEMMINGER und W. EYSEL: *The caloric calibration of scanning calorimeters*. *Thermochimica Acta*, 247:129–168, 1994.
- [34] ASTM INTERNATIONAL: *Standard Test Method for Determining Specific Heat Capacity by Differential Scanning Calorimetry*, E1269-11, 2011.
- [35] D. A. DITMARS, S. ISHIHARA, S. S. CHANG und G. BERNSTEIN: *Enthalpy and Heat-Capacity Standard Reference Material: Synthetic Sapphire (α -Al₂O₃) from 10 to 2250K*. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 87 (2):159–163, 1982.
- [36] NETZSCH-GERÄTEBAU GMBH: *Bedienungsanleitung Simultane TG-DTA/DSC Apparatur STA 449 C Jupiter*, 2008.
- [37] A. C. MACLEOD: *Enthalpy and derived thermodynamic functions of platinum and a platinum + rhodium alloy from 400 to 1700 K*. *J. Chem. Thermodynamics*, 4:391–399, 1972.
- [38] NATIONAL BUREAU OF STANDARDS: *Standard Reference Material 781: Molybdenum - Heat Capacity*, 1977.
- [39] IEC 584-1:1995: *Thermocouples - Part 1: Reference Tables*, International Electrotechnical Commission, 1995.
- [40] C. A. ELLEFSON, O. MARIN-FLORES, S. HA und M. G. NORTON: *Synthesis and applications of molybdenum (IV) oxide*. *Journal of Materials Science*, 47(5):2057–2071, 2012.

- [41] D. G. ARCHER: *Thermodynamic Properties of Synthetic Sapphire (α -Al₂O₃), Standard Reference Material 720 and the Effect of Temperature-Scale Differences on Thermodynamic Properties*. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 22(6):1441–1453, 1993.
- [42] W. HEMMINGER: *Wärmeleitfähigkeit*. In: W. BLANKE (Herausgeber): *Thermophysikalische Stoffgrößen*, Seiten 215–269. Springer Berlin Heidelberg, 1989.