

TA Instruments Inc.

DSC 10

**Dynamisches-Differenz-
Kalorimeter**

Bedienerhandbuch

**STA Vertriebsgesellschaft mbH
Systeme für die Thermische Analyse
Siemensstraße 1
8755 Alzenau**

Oktober 1992

Bedienungshandbuch DDK 10

(c) Übersetzung des englischsprachigen Originals 1985 E.I. Du Pont de Nemours & Co.
Deutsche Übersetzung von Michael Weise, Usingen 1990.
(c) Deutsche Übersetzung 1991 STA Vertriebsgesellschaft mbH.
Überarbeitung von Norbert Gerhardt, Usingen 1992.

Haftungsausschluss

Die Angaben in diesem Handbuch erachten wir als ausreichend für den bestimmungsgemäßen Gebrauch des DDK 10. Sollen das Gerät oder die Vorschriften anders oder für andere als hier beschriebene Zwecke eingesetzt werden, so muß eine Unbedenklichkeitsbestätigung von TA Instruments Inc. angefordert werden. Wird dies unterlassen, so übernimmt TA Instruments Inc. weder eine Garantie für die Ergebnisse noch irgendeine andere Verpflichtung oder Haftung. Diese Veröffentlichung beinhaltet weder eine Lizenz zur Arbeit mit irgendwelchen Verfahrenspatenten, noch eine Empfehlung bestehende Verfahrenspatente zu verletzen.

Sicherheitshinweise	5
Elektrische Sicherheit	5
Der Umgang mit Kältemitteln	5
1. Einführung	7
1.1 Systemkomponenten	7
1.1.1 Zellenbasis	7
1.1.2 DDK-Zelle	10
1.1.3 Hochdruck-DDK-Zelle	10
2. Technische Daten	11
3. Installation	13
3.1 Auspacken	13
3.2 Vorüberlegungen	13
3.3 Anschluß der Zellenbasis an die Steuereinheit	14
3.4 Anschluß der DDK-Zelle an die Zellenbasis	14
3.5 Anschluß der Hochdruck-DDK-Zelle an die Zellenbasis	15
3.6 Spülgas- und Vakuumanschluß	17
3.7 Einstellen der Basisliniensteigerung	18
4. Betrieb	19
4.1 Bedienungselemente des DSC 10	19
4.1.1 Bedienungselemente der Zellenbasis	19
4.2 Bedienungselemente der Hochdruck-DDK-Zelle	20

Inhalt

43	DDK-Betrieb	43
22	Probengröße	43.1
22	Hermetisches Versiegeln eines Tiegels	43.2
23	Nicht-hermetisches Verdecken eines Tiegels	43.3
25	Wahl des geeigneten Tiegels	43.4
25	Laden der DDK-Zelle	43.5
26	Reinigen verschmutzter DDK-Zellen	43.6
26	Kalibrieren des DDK 10	44
27	Temperaturkalibrierungsverfahren	44.1
27	Kalibrieren der Temperaturanzeige (Hardware)	44.1.1
28	Kalibrieren der Temperaturanzeige (Software)	44.1.2
28	Kalibrieren der Ofensteuerung	44.1.3
29	Kalibrierkoeffizient E (Cell Constant)	44.2
29	Kalibrierauf mit Indium	44.2.1
31	Kalibrierung mit Material bekannter Wärmekapazität	44.4
31	Fahren von Temperaturprogrammen	45
32	Kalorimetrische Messungen	46
33	Messung der spezifischen Wärmekapazität	47
33	Einführung	47.1
34	Versuchsreihe	47.2
35	Wärmekapazitätsbestimmung mit Analysen-Programmen	47.3
36	Berechnung	47.3.1
40	Hochdruck-DDK-Betrieb	48
40	Laden der Hochdruck-DDK-Zelle	48.1
41	Schleifen des Silberdeckels und -sitzringes	48.2
41	Bedienung der Hochdruck-DDK-Zelle	48.3
41	Ausspülen der Luft aus der Hochdruck-DDK-Zelle	48.3.1
42	Ausspülen der Luft unter Verwendung einer Vakuumpumpe	48.3.2
42	Volumenkonstanter Betrieb	48.3.3
43	Druckkonstanter Betrieb	48.3.4
43	Betrieb unter dynamischem Druck	48.3.5
45	Fahren von Temperaturprogrammen	48.3.6
45	Ablassen des Zellendruckes	48.3.7
45	Vakuumbetrieb	48.3.8
45	Quantitative Messungen	48.3.9
47	Wartung	5
47	Prüfen der Thermoelemente und Heizer mit dem Ohmmeter	5.1
48	Wartung der Probenpresse	5.2

9.	Anschriften	57
8.	Spezifische Wärme von Aluminiumoxid	55
7.2	Das Kompressions-Kühlggerät (MCA)	53
7.1.4	Stetiges Kühlen einer Zelle	53
7.1.3	Abkühlen der Zelle auf tiefe Starttemperatur	52
7.1.2	Schnelles Abkühlen zwischen zwei Probenläufen	52
7.1.1	Anwendung des Schnellkühlaufsatzes	52
7.1	Der Schnellkühlaufsatz	51
7.	DDK-Kältezubehör	51
6.2	Vorbereitung der Presse zum hermetisches Verdeckeln	50
6.1	Vorbereitung der Presse zum nicht-hermetisches Verdeckeln ...	49
6.	Die Probentiegelpresse	49

8	Anschreiben	22
8	Spezifische Wünsche von Auftraggebern	23
12	Das Komplexions-Kriterium (KIC) zur Bewertung von Angeboten	23
14	Stilles Karten einer Seite	24
13	Arbeiten der Seite zur roten gestrichelten Linie	25
13	Schreiben von Kunden zu verschiedenen Punkten	25
14	Anwendung des Schreibverfahrens	27
14	Das Schreibverfahren	28
17	DRK-Kriterien	29
22	Anforderung der Preise zum nächstbesten Zeitpunkt	30
24	Anforderung der Preise zum nächstbesten Zeitpunkt	30
26	Die Preisvergleichsmethode	30

Sicherheitshinweise

Elektrische Sicherheit

Das DDK 10 führt in seinem Inneren Spannungen von bis zu 110 V. Ziehen Sie vor Inangriffnahme jeglicher Wartungsarbeit unbedingt den Netzstecker.

Warnung Aus Sicherheitsgründen dürfen Wartungs- und Instandsetzungsarbeiten im Inneren des DDK 10 nur von hierfür geschulten Fachkräften vorgenommen werden. Öffnen Sie das Gehäuse nur, wenn dies im Bedienungshandbuch ausdrücklich gefordert wird.

Der Umgang mit Kältemitteln

Das DDK-System 10 arbeitet mit flüssigem Stickstoff als Kältemittel. Aufgrund seiner tiefen Temperatur von -195°C führt flüssiger Stickstoff bei Kontakt mit der Haut zu Verbrennungen, weswegen wir Ihnen beim Umgang damit folgende Vorsichtsmaßnahmen empfehlen möchten:

Wir tragen beim Umgang mit Kältemitteln eine Schutzbrille oder einen Gesichtsschild, übergroße (damit wir sie gegebenenfalls mit einer Handbewegung abschütteln können) Handschuhe, eine Gummischürze und hohe Schuhe, wobei wir unsere Hosenbeine außerhalb der Schuhe tragen (so kann nichts am Hosenbein entlang in einen Schuh hineinlaufen).

Wir verwenden nur kältefesteste Behälter und füllen auch in diese nur langsam Kältemittel ein, um sie nicht trotz ihrer Kältefestigkeit durch thermischen Schock zu zerstören. Selbstverständlich verwenden wir für flüssige Kältemittel keine luftdicht schließenden Behälter, die den sich nach dem Schließen langsam aufbauenden Druck nicht vertragen.

Wir belüften unsere Arbeitsplätze gut, wenn wir bei unserer Arbeit Gase freisetzen, die schleichend den Sauerstoff aus unserer Atemluft verdrängen.

Beim Lesen Dieses Handbuches wird Ihnen auffallen, daß einzelne Absätze mit den Schlagworten **Warnung**, **Achtung** und **Hinweis** hervorgehoben wurden.

Das Nichtbeachten einer **Warnung** kann zur Gefährdung des Bedienenden, wie auch seiner Umgebung führen.
Wo wir Sie zur **Achtung** aufrufen, folgt ein **Hinweis**, dessen Nichtbeachtung zu Schäden an Ihrem Gerät führen kann.
Auf wichtige Punkte, denen kein gefährlicher Aspekt anhaftet, erfolgt ein **Hinweis**.

Sicherheit

1. Einführung

Das DDK System 10 ist ein Gerät zur Messung von Temperatur und Wärmefluss bei Aggregatzustandsänderungen. Es liefert qualitative und quantitative Daten über alle ablaufenden exothermen und endothermen Vorgänge. Es kann an allen Thermischen Analysesystemen von Du Pont bzw. TA Instruments betrieben werden.

Anmerkung: Für DDK (Dynamische Differenz-Kalorimetrie) ist auch die angelsächsische Abkürzung DSC (Differential Scanning Calorimetry) gebräuchlich.

1.1 Systemkomponenten

Das System 10 besteht aus einer Zellenbasiseinheit (cell base module), an dem folgende DDK-Zellen betrieben werden können:

- DDK-Zelle, Standard
- DDK-Zelle, Hochdruck

Abbildungen 1 und 2 zeigen die Zellenbasiseinheit 10 und die verschiedenen Zellen. Im folgenden sind die einzelnen Komponenten genauer beschrieben.

1.1.1 Zellenbasis

Die Zellenbasis empfängt einerseits die Heizspannung von der TA-Steuerinheit, andererseits liefert sie die Spannungen der Thermoelemente als analoge Signale. Alle Bedienelemente befinden sich an der Vorderseite des Gerätes; alle Kalibrierschrauben und Anschlüsse (für Vakuum, Kühlungs- und Spülgase sowie elektrische Anschlüsse) an der Rückseite.

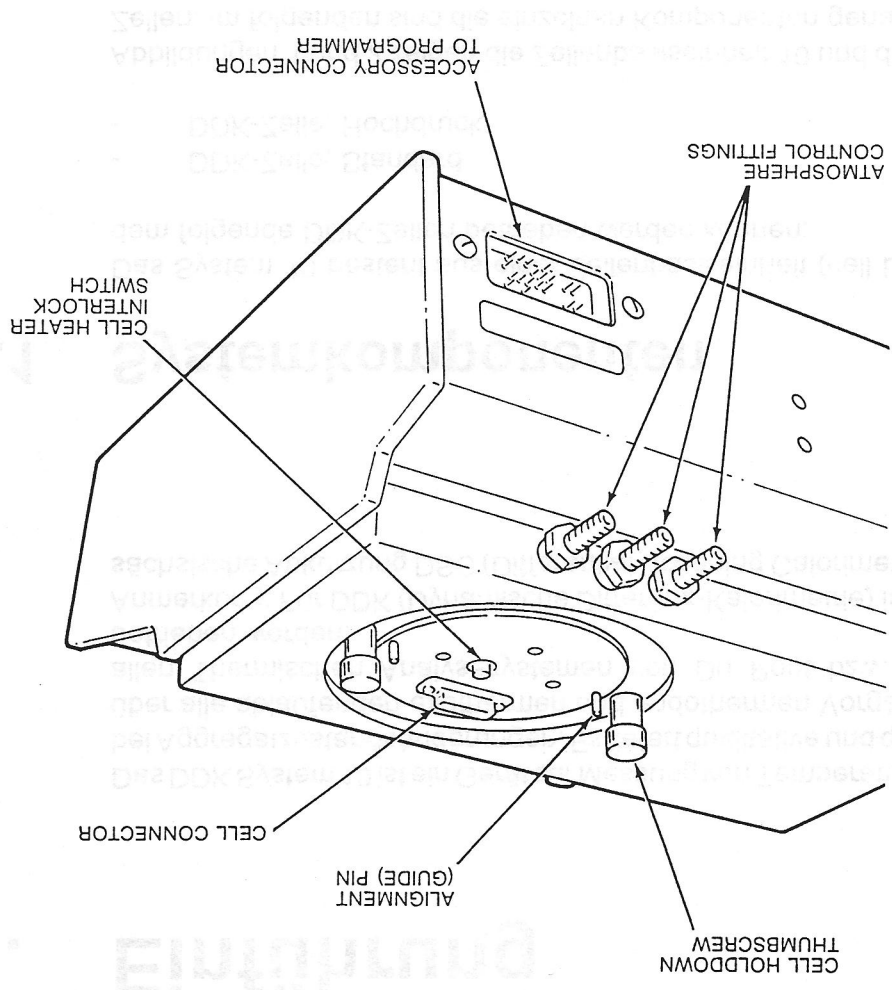
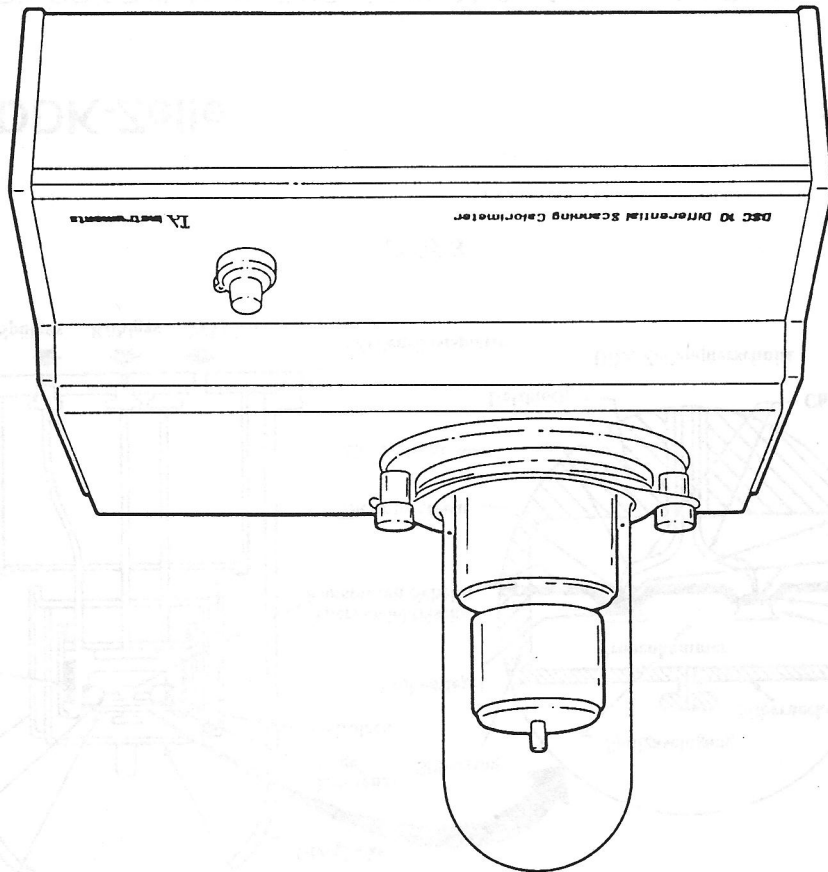


Bild 1

Bild 2

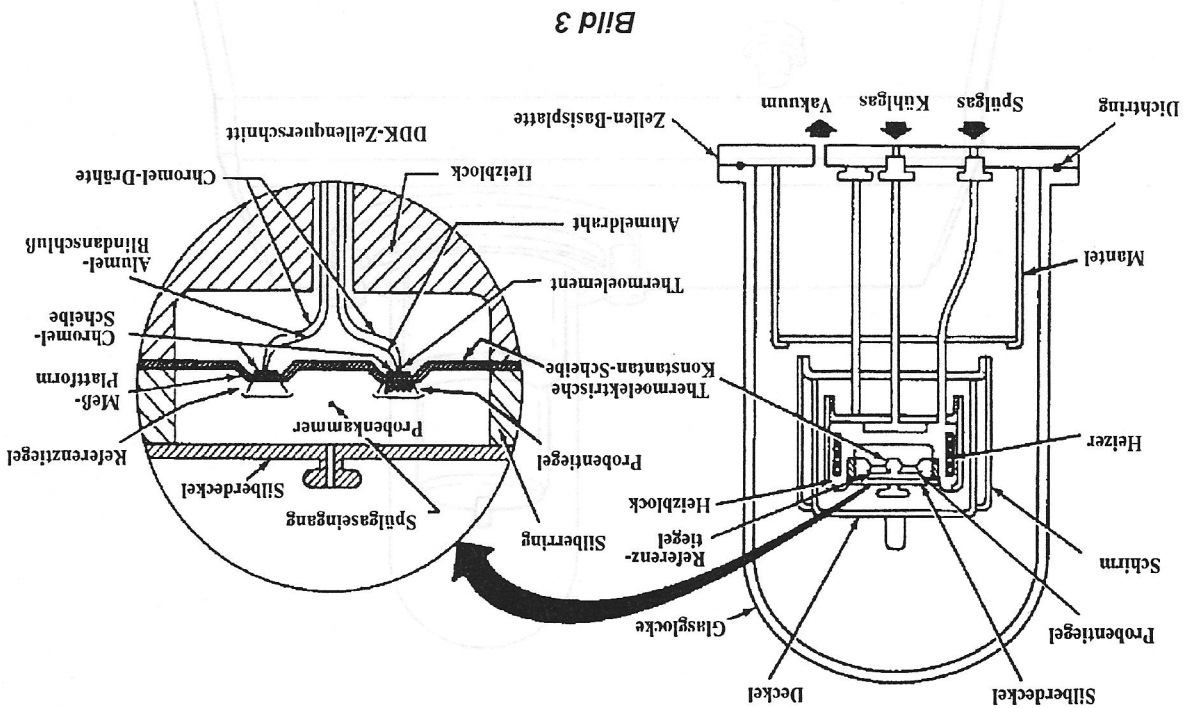


Die Hochdruckausführung der DDK-Zelle ist in einem Stahlzylinder aufgebaut; sie kann unter einem Druck von bis zu 7 MPa betrieben werden. An der Vorderseite befinden sich zwei Druckventile sowie eine Druckanzeige; hinten ein Druckablassventil und Hochdruck-Gasanschlüsse. Ein Überdruckventil befindet sich im Zellenboden, dieses öffnet bei 8,3 MPa.

1.1.3 Hochdruck-DDK-Zelle

Die DDK-Zelle(auch: DSC-) ist der Meßaufnehmer des Systems; sie wird auf die Zellenbasis aufgesteckt. Innerhalb der Zelle befindet sich eine beheizte Konstantanscheibe mit zwei erhöhten Plattformen, auf denen Probe und Referenzsubstanz stehen. Thermoelemente unter den beiden Plattformen nehmen die Temperaturdifferenz auf.

1.1.2 DDK-Zelle



2. Technische Daten

Zellenbasis

Abmessungen

Länge 30 cm
Breite 45 cm
Höhe 14 cm

Gewicht

ca. 8,2 kg

Stromversorgung

± 5,6 V und ± 15 V von der Steuereinheit
110 V Heizspannung

DDK-Zelle

Abmessungen

Durchmesser 13 cm
Höhe 19 cm

Gewicht

ca. 2,3 kg

Betriebstemperatur

Zimmertemperatur bis 725°C (ab 400°C
auf nichtoxidierende Atmosphäre achten),
mit Kältezubehör bis -170°C

Kühlrate

abhängig von Betriebstemperatur und Pe-
ripherie

Nenn-Probengröße

0,5 - 100 mg

Probenvolumen

10 mm³ in luftdichten Tiegeln

verwendbare Tiegel

verschiedene offene und luftdichte

Betriebsdruck

Normaldruck bis 266 Pa (2 torr)

Gasspülung

vorgeheizt, bis 100 ml/min

Zellenvolumen

2 cm³

Temperatur-Wiederholbarkeit

± 0,1°C

Technische Daten

Differenzial-Thermoelemente	Chromel - Konstantan
Proben-Thermoelement	Chromel - Alumel
Steuer-Thermoelement	Platinel II
Kalorimetrische Empfindlichkeit	6 μ W
Kalorimetrische Genauigkeit	1% (gemessen an Metallprobe)
Basislinienrauschen	5 μ W (rms)

Hochdruck-DDK-Zelle

Abmessungen	Länge 21 cm Breite 19 cm Höhe 24 cm
Gewicht	ca. 9,1 kg
Betriebsdruck	1,3 Pa - 7 MPa
Betriebsarten	Druckkonstant und volumenkonstant
Gasspülung	bis 200 ml/min
Basislinienrauschen	30 μ W (rms)
Basislinienstabilität	600 μ W (Zimmertemperatur bis 500°C)

Alle anderen Daten ähneln denen der Standard-DDK-Zelle.
Weiteres hängt von der Wahl des Druckes und der Druckgase ab.

3. Installation

3.1 Auspacken

Vor der Auslieferung wird das System DSC10 auf elektrische wie mechanische Funktionsfähigkeit geprüft. Packen Sie das Gerät gleich nach Erhalt aus, um eventuelle Transportschäden feststellen zu können. Benachrichtigen Sie gegebenenfalls sofort die STA Vertriebsgesellschaft mbH und das Transportunternehmen. Stellen Sie auch sicher, daß alle auf dem Lieferschein verzeichneten Teile in der Sendung enthalten sind; andernfalls benachrichtigen Sie uns. Anschriften finden Sie auf der letzten Seite dieses Handbuchs. Überlegen Sie sich, ob Sie die Verpackungen später noch gebrauchen könnten, bevor Sie sie wegwerfen.

3.2 Vorüberlegungen

Die Installation des Systems stellt kein Problem dar, wenn nach den Anleitungen in diesem Kapitel vorgefahren wird. Bitte beachten Sie von vornherein folgende Punkte:

- Stellen Sie die Zellenbasis auf einer ebenen, sauberen Arbeitsfläche auf.
- Auch die Rückseite des Gerätes muß gut zugänglich sein.
- Auf ausreichende Belüftung ist zu achten.
- Zellenbasis und TA-Steuerereinheit müssen nebeneinander stehen, da sie ein kurzes Kabel verbindet.
- Denken Sie auch an den Platz, den Sie später noch in der Nähe des Gerätes brauchen werden; z.B. für Gasversorgungs- und Kühlanlagen.
- Gehen Sie vorsichtig mit dem Gerät um.

3.3 Anschluß der Zellenbasis an die Steuereinheit

1. Schalten Sie die Steuereinheit aus und ziehen Sie den Netzstecker.
2. Schieben Sie den Stecker des Kabels von der Steuereinheit in die mit "ACCESSORY" beschriftete Buchse auf der Rückseite der Zellenbasis. Der Stecker paßt nur richtig herum hinein.
3. Schließen Sie die Steuereinheit wieder an den Transformator an.

3.4 Anschluß der DDK-Zelle an die Zellenbasis

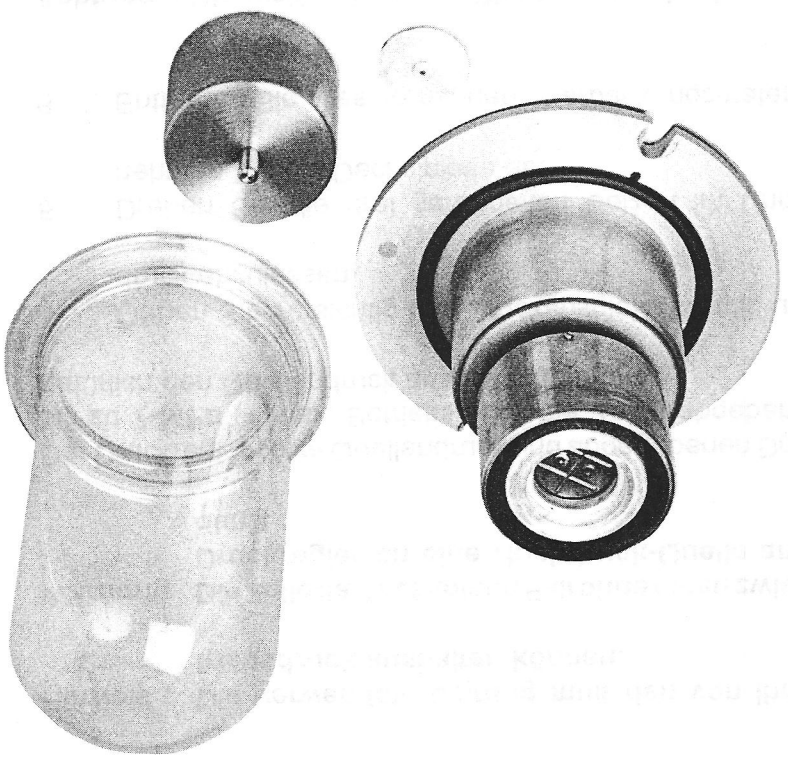
1. Nehmen Sie Glaslocke, Überstülpedeckel und Silberdeckelchen ab.
1. Entfernen Sie alles vorhandene Verpackungsmaterial wie PE- Folie, Kleband, etc.
3. Drehen Sie die Rändelschrauben an der Zellenbasis ab und setzen Sie die DDK-Zelle so ein, daß der grüne Punkt vorne ist.
4. Setzen Sie die Rändelschrauben wieder ein und drehen Sie sie gleichmäßig fest, um einwandfreien Massekontakt herzustellen.
- Achtung** Betreiben Sie die Zelle nie ohne die Rändelschrauben festzudrehen.
5. Setzen Sie Silberdeckelchen, Überstülpedeckel und Glaslocke wieder auf die Zelle.
6. Stellen Sie die Basisliniensteigung ein wie in 3.7 beschrieben.

3.5 Anschluß der Hochdruck-DDK-Zelle an die Zellenbasis

1. Drehen Sie die Rändelschrauben an der Zellenbasis ab.
2. Schrauben Sie die beiden mitgelieferten Führungsschäfte in die freigeordneten Löcher und stecken Sie die Hochdruck-DDK-Zelle auf.
3. Verbinden Sie mit Achteleitung (3,2 mm) den mit "N" bezeichneten Gasanschlüssen mit dem Druckregler Ihrer Druckgasquelle.

Achtung Die Führungsschäfte verhindern das Verbiegen der elektrischen Anschlüsse beim Aufstecken der Zelle.

Bild 4



Installation

Hinweis Die verwendete Leitung muß den von Ihnen geplanten Betriebsdruck aushalten können.

Warnung Die Zelle darf auf keinen Fall ohne einen zwischengeschalteten Druckregler an eine Hochdruck-Quelle angeschlossen werden.

Der Druckregler sollte Quellendruck und abgegebenen Druck anzeigen, sollte bis zu 7 MPa (= max. Betriebsdruck der Zelle) abgeben können, und muß natürlich den Quellendruck aushalten können.

4. Öffnen Sie vorsichtig das Druckausgleichsventil, um etwaigen Zellen-
druck abzulassen.

5. Drehen Sie die drei gerändelten Bolzen im Uhrzeigersinn los und
nehmen Sie die Deckelplatte ab.

6. Entfernen Sie alles vorhandene Verpackungsmaterial.

Achtung Die weiße, faserige Dichtung an der Innenseite des Deckels
gehört nicht zur Verpackung und darf auf keinen Fall entfernt
werden.

7. Stellen sie den Zellenwahlschalter ("CELL") der Zellenbasis auf die
Stellung "DSC" (Engl. f. DDK). Wenn Sie eine Steuereinheit 9000, 9900,
2000 oder 2100 verwenden, stellen Sie den Betriebsartenschalter
("MODE") auf "DTA" oder "Normal".

8. Stellen Sie die Basisliniensteigung ein wie in 3.9 beschrieben.

Hinweis Die drei Bolzen brauchen nur ringfest gegen die Deckelplatte
angeschraubt werden.
Druck sollte immer langsam auf- und abgebaut werden, um
nicht die Konstantanscheibe zu verformen.

Wenn Sie Unterdruck in der DDK-Zelle brauchen, schließen Sie eine geeignete Vakuumpumpe an den "VACUUM"- Anschlußstutzen an und verbinden Sie die Anschlüsse "PURGE" und "COOL" mit einem kurzen Stück Schlauch miteinander. Wenn Sie weniger Unterdruck brauchen, als Ihre Vakuumpumpe erzeugt, schließen Sie einen Sperrhahn an den "COOL"-Stutzen an um von dort Luft hereinzulassen. Wenn Sie einen externen Vakuumregler verwenden, sollten Sie den Vakuumanschluß über ein T-Stück führen, um den Unterdruck "ablassen" zu können.

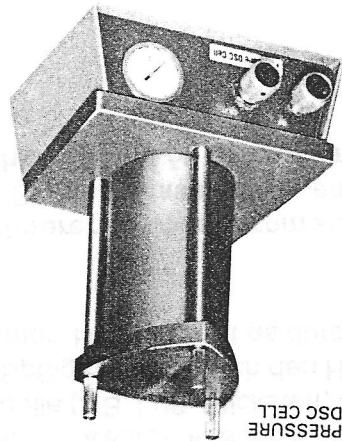
Achtung Öffnen Sie nie den "PURGE"- Anschluß, um eine evakuierte Zelle zu füllen. Durch den plötzlichen Druckausgleich würden die Tiegel von ihren Plätzen geblassen; auch könnte die Konstantanschleibe verbogen werden.

Vakuum

Die Anschlüsse für Spülgas und Vakuum befinden sich an der Rückseite der Zellenbasis.

3.6 Spülgas- und Vakuumanschluß

Bild 5



3.7 Einstellen der Basisliniensteigung

- Gehen Sie beim Einstellen der Basisliniensteigung folgendermaßen vor:
1. Stellen Sie die leeren Tiegel auf ihre Plätze in der Zelle.
 2. Bereiten Sie Steuereinheit darauf vor, in Echtzeit anzuzeigen; legen Sie die Zellentemperatur auf die X-Ablenkung und Signal A auf die Y-Ablenkung.
 3. Fahren Sie das Thermogramm mit einer Heizrate von 10°C/min.
 4. Stellen Sie kurz vor dem Ende des Heizprogrammes, sofern die Basislinie zu sehr von der Waagerechten abweicht, den "BASELINE SLOPE"-Regler nach. Der Basislinienendpunkt sollte nach dem Korrigieren auf der Höhe des Anfangspunktes liegen.

Nach jedem Umbau an Ihrem DDK-System sollten Sie die Stellung des "BASELINE SLOPE"-Reglers an der Vorderseite der Zellenbasis überprüfen, und gegebenenfalls korrigieren, um die kleinstmögliche Basisliniensteigung zu erhalten.

Die Basisliniensteigung ist ein Maß für die Ungleichmäßigkeit der Wärmeverteilung auf Proben- und Referenztiegel bei leeren Tiegel. Mit dem "BASELINE SLOPE"-Regler läßt sich eine gleichmäßige Energieverteilung und damit eine X-achsenparallele Basislinie einstellen.

DDK-Zellen haben eine symmetrische Basislinie und liefern im allgemeinen bei einer Reglerstellung von 5 eine ausreichend horizontale Basisliniensteigung;

Spülgas

Verbinden Sie den "PURGE"-Anschluß über einen Druckregler mit einer geeigneten Gasquelle (z. B. Luft, Stickstoff, Sauerstoff, Kohlendioxid, Helium, Argon, etc.). Das Spülgas fließt durch den Heizblock, wo es vorgewärmt wird, in die Probenkammer. Hiniaus fließt es durch ein Loch im Silberdeckelchen.

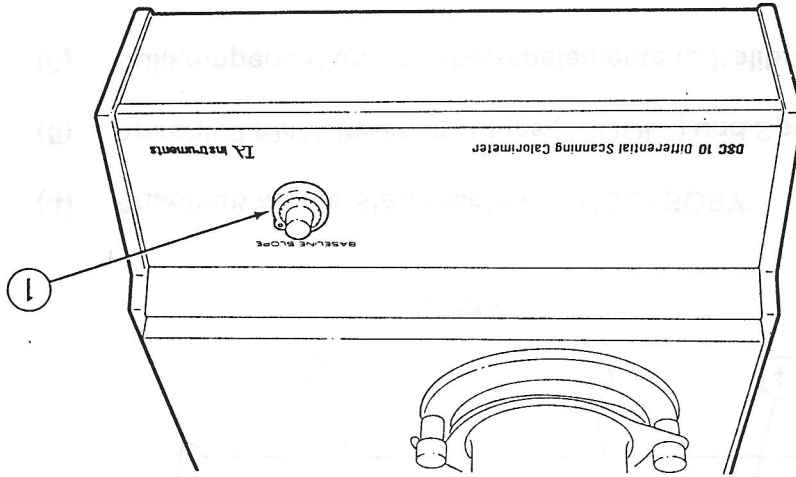
Achtung Ein größerer Volumenstrom als 200 ml/min kann die Tiegel von ihren Plätzen blasen. Wir empfehlen einen Volumenstrom zwischen 20 und 50 ml/min einzustellen.

Er unterbricht den Heizstromkreis, wenn er nicht von einer aufgesteckten Zelle geschlossen wird.

- (3) Schalter
Über ihn werden die Thermoelemente und die Öfen angeschlossen.
- (2) Stecker
Zur Korrektur der Basisliniensteigung.
- (1) Basisliniensteigungs-Potentiometer (10 Umdrehungen) "BASELINE SLOPE"

4.1.1 Bedienungselemente der Zellenbasis

Bild 6



4.1 Bedienungselemente des DDK 10

4. Betrieb

Angezeigte Werte sind MegaPascal und PSIG. Die Toleranz beträgt im ersten und im letzten Viertel des Anzeigebereiches 3% und in der "mittleren Hälfte" 2%

(3) Druckanzeige

Achtung Nadelventile dürfen nicht allzuprest zugedreht zu werden.

Achtung Zu plötzlicher Druckabfall oder -anstieg kann zur Beschädigung der Konstantanschleife führen.

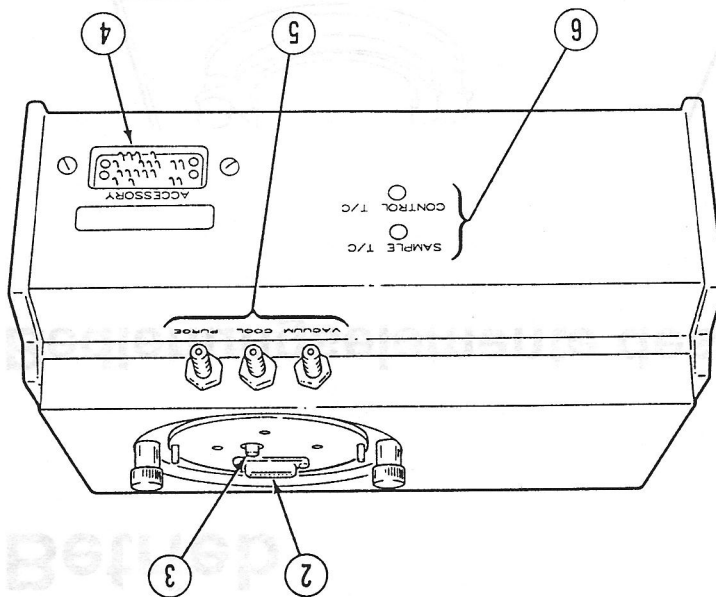
(2) Auslaßventil (Nadelventil, 15 Umdrehungen)

(1) Einlaßventil (7 Umdrehungen)

4.2 Bedienungselemente der Hochdruck-DDK-Zelle

- (6) Nullkompensation der Thermoelemente (2 Kalibrierwiderstände)
- (5) Anschluß für Vakuum, Kühlgas ("COOL") und Spülgas ("PURGE")
- (4) Anschluß an die Steuereinheit "ACCESSORY"

Bild 7



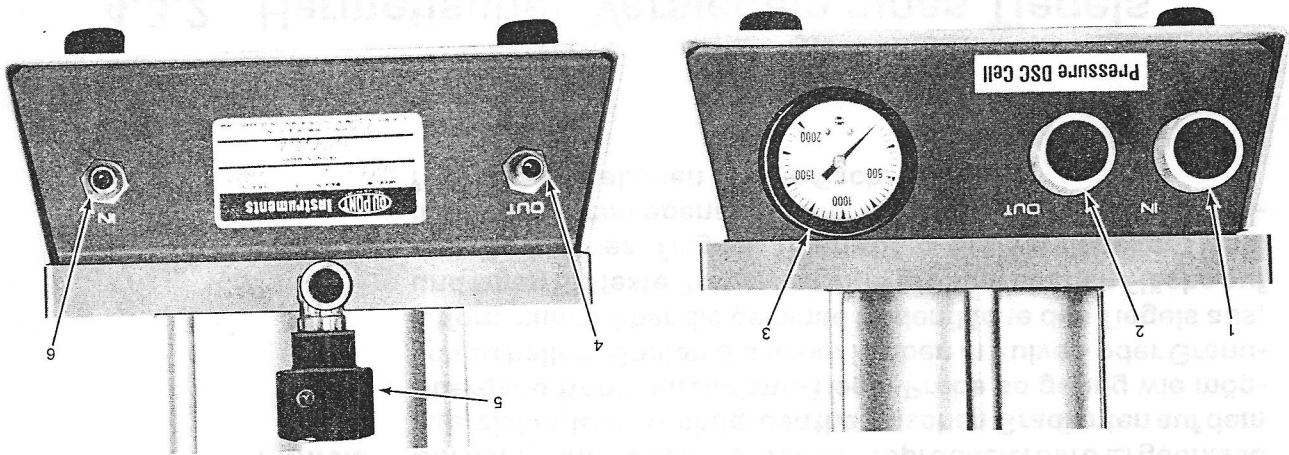
Hier wird die Druckgasquelle mit Achteleitung (=3,18 mm) ange-
schlossen. Nachdem Sie die Sechskantkappe fingerfest gedreht haben,
benötigt sie beim erstenmal noch eineinviertel Umdrehungen, um die
Quetschringe an der Leitung festzuprägen; wenn sie schon einmal
zugedreht wurde noch eine gute Viertelumdrehung.

(6) Spülgaseingang "IN"

(5) Druckablaßventil (3 Umdrehungen)

Hinweis Soll die Hochdruck-DDK-Zelle bei statischem Druck gefahren
werden, so empfiehlt es sich, das Spülgas durch den "OUT"-
Anschluß ein- und durch den "IN"-Anschluß abzuleiten. Da-
durch wird das Gas besser vorgeheizt, und Zersetzungspro-
dukte werden besser weggespült.

Bild 8



(4) Spülgasausgang "OUT"

Hier verläßt das Spülgas die Zelle. In den Stutzen paßt Achteleitung
(=3,18 mm).

1. Bereiten Sie die Tiegelpresse zum hermetischen Versiegeln vor (Kapitel 6).
 2. Wenn Sie quantitative Messungen vorhaben: wiegen Sie den Tiegel samt seines Deckels.
 3. Geben Sie die Probe in den Tiegel, ohne dabei etwas auf den Rand gelangen zu lassen. Legen Sie einen hermetischen Deckel ein, und stellen Sie den Tiegel in den unteren Stempel der Presse.
- Hinweis** Bei festen Proben kann durch umgedrehtes Einlegen des Deckels die Wärmeleitung zwischen Tiegel und Probe verbessert werden; auch wird auf diese Weise weniger Luft mit eingeschlossen.
4. Halten Sie das Formwerkzeug ("preforming tool"), mit der formenden Seite nach unten auf den Proben Tiegel. Ziehen Sie mit der anderen Hand den Hebel der Presse soweit nach unten, das das Formwerkzeug von oben leicht gedrückt wird. Stellen Sie den Hebel wieder hoch und nehmen Sie das Formwerkzeug ab.

4.3.2 Hermetisches Versiegeln eines Tiegels

- Hinweis** Um bei quantitativen Messungen reproduzierbare Ergebnisse zu erzielen, ist es wichtig, den thermischen Gradienten auf dem Übergang Konstantanplatte-Tiegel-Probe so gering wie möglich zu halten. Breiten Sie daher Proben in Pulver- oder Granulatform immer über die gesamte Bodenfläche des Tiegels aus, und legen Sie feste Proben mit ihrer größten ebenen Fläche auf den Boden des Tiegels. Überprüfen Sie versiegelte Tiegel immer auf einen ebenen Boden, und drücken Sie sie nötigenfalls an einer ebenen Fläche flach.
- Normalerweise werden Proben von 5 bis 20 mg empfohlen; bei Reinheitsmessungen Proben von 0,5 bis 2 mg.

4.3.1 Probengröße

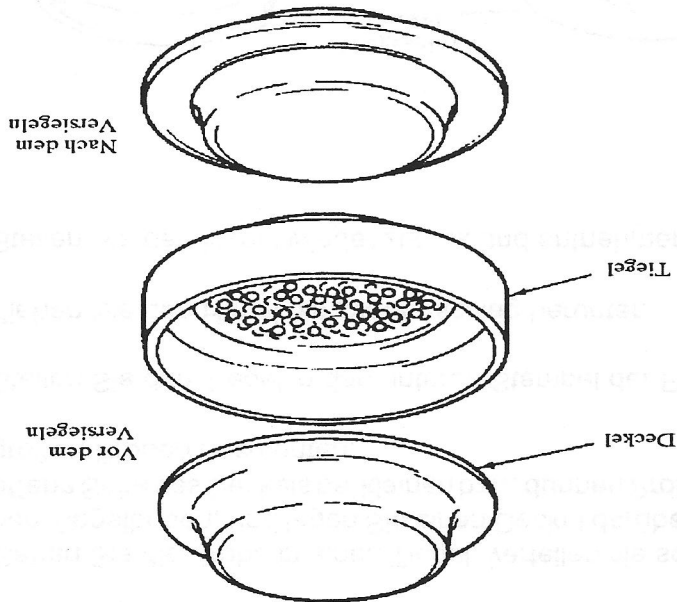
4.3 DDK-Betrieb

4.3.3 Nicht-hermetisches Verdeckeln eines Tiegels

Das nicht-hermetische Verdeckeln eines Tiegels hat den Vorteil einer besseren Wärmeleitung. Wenn Ihre Messung Kontakt der Probe mit der Zellenatmosphäre voraussetzt, sollten Sie überhaupt keinen Deckel verwenden. Wir empfehlen, vor Ihrer ersten hermetischen Versiegelung einige Male das nicht-hermetische Verdeckeln zu üben, um ein Gefühl für die Tiegelpresse zu bekommen.

5. Ziehen Sie den Hebel noch einmal nach unten, jetzt ohne Formwerkzeug gleichmäßig bis zum Anschlag durch. Stellen Sie den Hebel wieder zurück nach oben und entnehmen Sie den nunmehr hermetisch versiegelten Tiegel mit einer Pinzette.
6. Wenn Sie quantitative Messungen beabsichtigen: wiegen Sie den versiegelten Tiegel, um das Gewicht der Probe errechnen zu können.

Bild 9



1. Bereiten Sie die Tiegelpresse zum nicht-hermetischen Verdeckeln vor (Kapitel 6).

2. Geben Sie die Probe in einen Tiegel, verteilen sie soweit möglich über den Tiegelboden, und legen Sie einen Deckel darüber. Nehmen Sie die offene Seite des Deckels bei kleinen bzw. dünnen Proben nach oben; bei großen Proben nach unten.

3. Stellen Sie den Tiegel in den unteren Stempel der Presse.

4. Ziehen Sie den Hebel bis zum Anschlag herunter.

5. Stellen Sie den Hebel wieder zurück und entnehmen Sie den Tiegel.

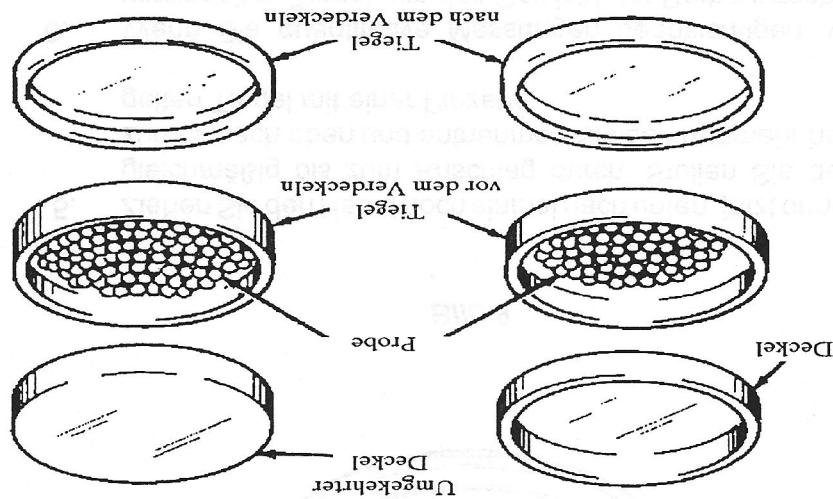


Bild 10

6. Wenn sich im Tiegelboden eine Furche befindet: Schrauben Sie den unteren Stempel eine Vierteldrehung nach unten.
Wiederholen Sie die gesamte Prozedur solange, bis keine Furche mehr in den Tiegelboden gepresst wird, und sichern Sie dann den unteren Stempel mit der seitlich angebrachten Rändelschraube gegen Verdrehen.

Hinweis Beim Verdeckeln sperriger Proben kann der Deckel aufreißen.

Stellen Sie in dem Fall den unteren Stempel so tief, daß der Deckel nicht mehr reißt.

1. Nehmen Sie Glaslocke, Überstulpedeckel und Silberdeckelchen ab.
2. Stellen Sie den Tiegel mit der Probe auf die vordere Plattform und den mit der Referenzsubstanz auf die hintere.
6. Setzen Sie Silberdeckelchen, Überstulpedeckel und Glaslocke wieder auf die Zelle.

4.3.5 Laden der DDK-Zelle

Bei Wärmekapazitätsmessungen muß die Basislinie (Wärmekapazität des leeren Tiegels) vom Ergebnis subtrahiert werden. Dabei sollten Sie zum Aufnehmen der Basislinie dieselben Tiegel wie bei der Hauptmessung verwenden, um keinen Fehler aufgrund unterschiedlicher Tiegelgewichte zu machen. Da hermetisch versiegelte Tiegel nicht wiederverwendbar sind, muß bei deren Verwendung die Basislinie vor dem Füllen und Versiegeln aufgenommen werden.

Das nicht-hermetische Verdecken hat gegenüber dem hermetischen Versiegeln den Vorteil einer besseren Wärmeleitung. Außerdem bringt die größere Masse eines versiegelten Tiegels einen geringfügigen Auflösungsverlust mit sich, da die Systemzeitkonstante größer ist (die kalorimetrische Genauigkeit ändert sich nicht).

- leicht flüchtigen oder sublimierenden Stoffen
- wässrigen Lösungen bei Temperaturen über 100°C
- Proben in der Atmosphäre ihrer eigenen Zersetzungsprodukte

Meist ist die Verwendung nicht-hermetisch verdeckter Tiegel am sinnvollsten: Die Wärmeleitung ist besser als bei offenen Tiegel und die Proben sind vor dem Verschütten geschützt. Wenn Reaktionen der Probe mit der Zellenatmosphäre erwünscht sind, sollten offene Tiegel verwendet werden. Hermetisch versiegelte Tiegel sind hauptsächlich nötig zur Untersuchung von...

4.3.4 Wahl des geeigneten Tiegels

4.3.6 Reinigen verschmutzter DDK-Zellen

Da eine verschmutzte Zelle schlechte Basislinien liefert, sollte sie unbedingt gereinigt werden. Das Abkratzen der Rückstände von der Konstantanscheibe bringt das Risiko einer Verformung mit sich, da sie nur 0,1 mm dick ist. Eine verbogene Konstantanscheibe wirkt sich ebenfalls auf die Basislinie aus. Die Zelle kann durch einen unbedachten Reinigungsversuch sogar völlig unbrauchbar werden.

Reinigen Sie die Zelle lieber wie folgt:

Heizen Sie die Zelle ohne Tiegel und Glaslocke bei Luftspülung mit 20°C/min auf 600°C auf. Lassen Sie die Zelle abkühlen und bürsten Sie sie vorsichtig aus. Lassen Sie das Temperaturprogramm nochmal durchlaufen und vergleichen Sie die beiden Basislinien. Ist eine merkliche, aber nicht ausreichende Verbesserung eingetreten, so sind die Rückstände vermutlich zu Asche verbrannt; eventuell bringt ein dritter Lauf weitere Besserung.

Wenn sich keine Besserung einstellt, sollten Sie die Konstantanscheibe mit einem Glasfaserstift abbürsten.

Macht die Konstantanscheibe jetzt einen sauberen, unbeschädigten Eindruck, ohne daß sich die Basislinie normalisiert hätte, so ist das Problem vermutlich anderweitig zu suchen.

4.4 Kalibrieren des DDK 10

Das DDK 10 wird unter Verwendung bestimmter Standard-Kalibriersubstanzen kalibriert. Das System muß unbedingt vor der ersten Inbetriebnahme kalibriert werden; darüberhinaus empfehlen wir monatliche Nachkalibrierungen.

Achtung Der bestimmungsgemäße Betrieb des DDK 10 setzt die Steuerung durch ein Thermisches Analysensystem von Du Pont bzw. TA Instruments voraus. Ebenso wird vorausgesetzt, daß der/die Bediener/in mit der TA-Steuerinheit bereits vertraut ist.

4.4.1 Temperaturkalibrierungsverfahren

4.4.1.1 Kalibrieren der Temperaturanzeige (Hardware)

1. Geben Sie ca. 10 mg Indium in einen Tiegel, verdecken Sie ihn und stellen Sie ihn auf die vordere Plattform der Konstantanscheibe in der DDK-Zelle.

2. Stellen Sie als Referenz einen leeren Tiegel mit Deckel auf die hintere Plattform.

3. Machen Sie einen Probenlauf von Zimmertemperatur bis 175°C mit 10°C/min und speichern Sie ihn. Sie können auch eine andere Heizrate, mit der Sie später zu arbeiten gedenken, einstellen; exakt ist die Temperaturkalibrierung nur für die beim Kalibrieren eingestellte Heizrate.

4. Laden Sie die gerade gespeicherte Datei und lassen Sie Signal A bei 180°C aufrufen. Die extrapolierte Anfangstemperatur ("initial onset") der Schmelzkurve sollte bei 156,6°C liegen.

5. Wenn die extrapolierte Temperatur nicht 156,6°C beträgt, notieren Sie die positive oder negative Differenz ($T^{\text{ex}} - 156,6^\circ\text{C}$).

6. Stellen Sie auf der Steuereinheit eine isotherme Probenentemperatur von 150°C ein und warten Sie, bis sich die Temperaturanzeige nicht mehr ändert. Subtrahieren Sie von der angezeigten Temperatur die positive oder negative Differenz aus (5.) und stellen Sie das Ergebnis auf der Anzeige ein, indem Sie den Kalibrierwiderstand "SAMPLE T/C C/A" (an der Rückseite der Zellenbasis) einstellen.

Hinweis Eine Umdrehung des Kalibrierwiderstandes verschiebt die Anzeige um ca. 2°.

Belassen Sie die Probenentemperatur noch bei 150°C, um die Kalibrierung des Steuerthermoelements vorzunehmen.

Verstellen Sie den Kalibrierwiderstand "CONTROL T/C Pt II" bei auf der Steuereinheit eingestellter Isothermer Probenentemperatur (z.B. 150°C) so, daß die angezeigte Probenentemperatur gleich der eingestellten ist. In Abschnitt 4.4.1.1 und 4.4.1.2 wird die angezeigte Temperatur gleich der tatsächlichen eingestellt; in Abschnitt 4.4.1.3 wird die Regelung des Ofens per Kalibrierwiderstand so eingestellt, daß die Solltemperatur des Ofens erreicht wird.

4.4.1.3 Kalibrierung der Ofensteuerung

3. Wiederholen Sie gegebenenfalls Schritt 1 bis 5 in 4.4.1.1 mit einer zweiten Substanz. Fahren Sie in dem Fall den zweiten Kalibrierlauf unbedingt vor der Eingabe des ersten Temperaturpaares.

Wenn Sie nur einen Kalibrierlauf fahren wollen, können Sie als "correct Temp 2" 0° und als "observed Temp 2" die unter Punkt A5 errechnete Differenz eingeben. So entsteht eine zur Temperaturachse parallele Kalibriergerade, während ein nicht eingegabenes zweites Temperaturpaar die Kalibriergerade den Koordinatenursprung schneiden läßt.

Die Funktion TEMP CAL erlaubt die Eingabe von zwei Schmelzpunkten und den bei diesen Temperaturen angezeigten Werten, wonach das System auf das Intervall zwischen den beiden Temperaturen einkalibriert wird. Zur bestmöglichen Einkalibrierung auf ein Temperaturintervall sollten Sie zwei Kalibrierläufe fahren, wobei die Schmelzpunkte der beiden Kalibrier-substanzen den interessanten Temperaturbereich einschließen sollten. Wenn Sie nur ein Wertepaar eingeben, wird das andere gleich 0,0°/0,0° angenommen.

2. Rufen Sie auf der Steuereinheit die Funktion "TEMP CAL" auf, und geben Sie als "observed Temp 1" die extrapolierte Anfangstemperatur und als "correct Temp 1" den tatsächlichen Schmelzpunkt (Indium: 156,6°) ein.

1. Führen Sie Schritte 1 bis 5 in 4.4.1.1 aus.

4.4.1.2 Kalibrierung der Temperaturanzeige (Software)

4.4.2 Kalibrierkoeffizient E (Cell Constant)

Die Steuereinheit arbeitet mit einem linearen (=über das gesamte Temperaturintervall konstanten) Kalibrierkoeffizienten E. Er ist dimensionslos, und wird für jede DDK-Zelle gesondert bestimmt.

Der Kalibrierkoeffizient ist abhängig von Atmosphäre, Druck und Heizrate. Dabei führen ein Zellendruck zwischen 3 kPa und Normaldruck, wie auch eine Zellenatmosphäre mit luftähnlicher Wärmeleitfähigkeit, z. B. Stickstoff oder Sauerstoff, kaum zu einer Änderung.

Wenn Sie mit noch geringerem Druck oder mit Überdruck, oder beispielsweise mit einer Edelgasatmosphäre arbeiten, müssen Sie den neuen Wert des Kalibrierkoeffizienten bestimmen.

4.4.2.1 Kalibrierlauf mit Indium

1. Geben Sie 10 mg Indium in einen Tiegel und verdecken Sie ihn.
2. Verwenden Sie als Referenz einen leeren Tiegel mit Deckel, und fahren Sie ein Temperaturprogramm über den Schmelzpunkt von Indium.
3. Errechnen Sie den Kalibrierkoeffizienten nach der Formel:

$$E = \frac{dh \cdot m}{A}$$

Dabei bedeuten:

dh	=	Schmelzwärme in J/g
m	=	die Probenmasse in mg
A	=	Peakfläche in J
E	=	Kalibrierkoeffizient der Zelle (dimensionslos)

Der Kalibrierkoeffizient liegt in der Regel bei $1 \pm 0,5$. Werte darüber oder darunter können ein Indiz für ein technisches Problem sein.

Hinweis Anstelle des manuellen Berechnens des Kalibrierkoeffizienten, empfiehlt es sich, das Programm "DSC Calibration" zu verwenden.

Bild 11 - Bestimmung des Kalibrierkoeffizienten mit dem Programm "DSC Calibration"

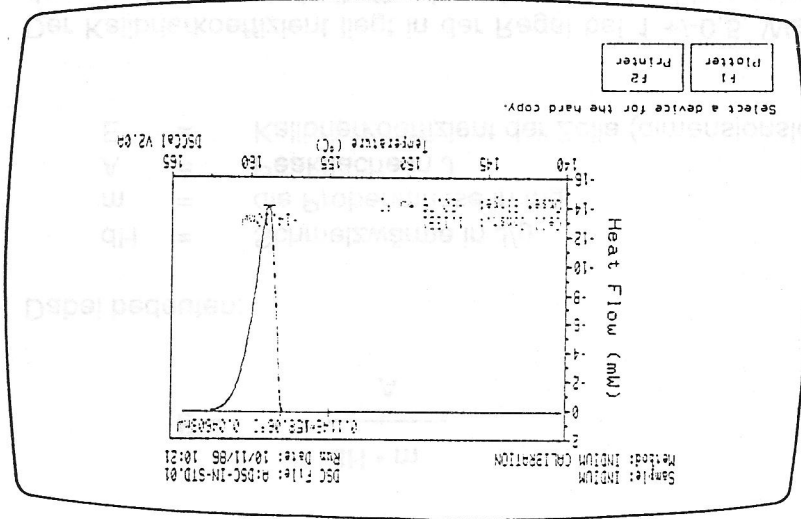
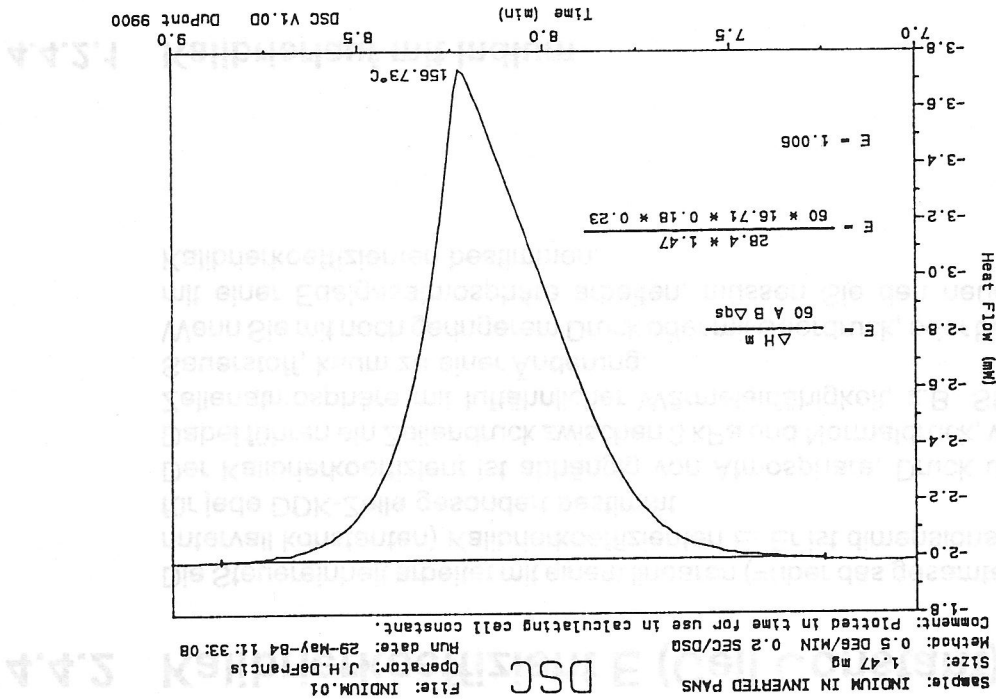


Bild 10 - Bestimmung des Kalibrierkoeffizienten E aus dem Probenlauf mit Indium



4.4.4 Kalibrierung mit Material bekannter spezifischer Wärmekapazität

Bei Verwendung eines Materials bekannter spezifischer Wärme kann die untenstehende Formel zur Bestimmung des Kalibrierkoeffizienten herangezogen werden:

$$E = \frac{60 \cdot dY}{Cp \cdot Hr \cdot m}$$

Dabei bedeuten:

- Cp Spezifische Wärme bei der interessierenden Temperatur in J/g
- Hr Heizrate in °C/min
- m die Probenmasse in mg
- dY Differenz des Y-Signals zwischen Probenkurve und Basislinie
- E Kalibrierkoeffizient (dimensionslos)

4.5 Fahren von Temperaturprogrammen

1. Stellen Sie einen geeigneten Tiegel (offen, verdeckt, oder hermetisch versiegelt) mit der Probe auf die vordere Plattform der Konstantanschleibe, und stellen Sie als Referenz einen gleichartigen aber leeren Tiegel auf die hintere Plattform.
2. Geben Sie auf der Steuereinheit die gewünschten Parameter ein (Starttemperatur, Heizrate, Endtemperatur, etc.). Sehen Sie gegebenenfalls im Bedienungshandbuch der Steuereinheit nach.
3. Wählen Sie auf der Steuereinheit die Funktion "START" um den Probenlauf abzufahren.
4. Das entstehende Thermogramm kann entweder in Echtzeit geplottet oder zur späteren Verwendung auf der Steuereinheit gespeichert werden.

Hinweis
Wenn die gewünschte Starttemperatur unter Zimmertemperatur liegt, sollten die Tiegel geladen werden, bevor die Zelle auf Starttemperatur abgekühlt wird. Lesen Sie über Kühlung und geeignete Kältemittel im Anhang nach.
Berücksichtigen Sie bei der Arbeit mit DDK unbedingt den zulässigen Temperaturbereich Ihrer Steuereinheit.

4.6 Kalorimetrische Messungen

Wählen Sie eine weit unterhalb der Temperatur des zu untersuchenden Phasenüberganges liegende Starttemperatur; mindestens zwei Minuten aufheizzeit sollten Sie der Zelle zur Stabilisierung der Heizrate gönnen.

Achtung
Die maximale Betriebstemperatur der DDK-Zelle beträgt 725°C; bei oxidierender Atmosphäre 400°C. Die normalen Proben-tiegel aus Aluminium vertragen maximal 650°C; darüber müssen Sie Tiegel aus Gold, Platin, Kupfer oder Kohlenstoff verwenden.

Beim Aufheizen eines hermetisch versiegelten Tiegels baut sich darin ein Überdruck auf, der je nach Probe und Temperatur ausreichen kann, um den Tiegel zu verformen und ab 300 kPa sogar undicht werden zu lassen. Die Verformung des Tiegels wirkt sich, durch Änderung der Kontaktfläche des Tiegels mit seiner Plattform, auf die Basislinie aus.

Achtung
Vermeiden Sie es, Aluminiumtiegel soweit aufzuheizen, daß sich ein größerer Innendruck als 300 kPa aufbaut, da ein undicht werdender Tiegel die Konstantanplatte beschädigen kann. 300 kPa ist der maximale sichere Betriebsdruck; einzelne Tiegel können jedoch erst bei weit höheren Drücken undicht werden.
Für Goldtiegel beträgt der maximale sichere Betriebsdruck 600 kPa.

4.7 Messung der spezifischen Wärmekapazität

4.7.1 Einführung

Die Steuergeräte 9900/2000/2100/2200 können zur Berechnung der spezifischen Wärmekapazität mit verschiedenen Methoden herangezogen werden. Die einfachste Methode ist die Benutzung des Programmes "Heat Capacity", das die untenaufgeführten Schritte weitestgehend überflüssig macht. Sollte das Programm nicht zur Verfügung stehen, kann man mit Hilfe der Programme "File Modification Utility" und "General Analysis Program" die untenstehende Methode anwenden.

Spezifische Wärme ist die Wärmemenge, die zur Erhöhung der Temperatur eines Materials benötigt wird. Die spezifische Wärmekapazität $[J/g \cdot K]$ ist die spezifische Wärme, normalisiert in Bezug auf Probenmasse und Temperatur. Die spezifische Wärmekapazität eines Materials ist abhängig von der Temperatur und der Materialstruktur. Mit dem DDK 10 kann man die spezifische Wärmekapazität im Bereich $-80 \dots 600^\circ C$ zuverlässig messen.

Bei der Messung wird die Probe einem Temperaturprogramm mit linearer Heizrate unterzogen, wobei der Temperaturramppe eine isothermale Phase voran- und nachgestellt wird. Die erzeugte Wärmeflußkurve in Abhängigkeit von der Temperatur zeigt das dT -Signal, das nach der Normalisierung auf die Probenmasse und die Heizrate direkt proportional der spezifischen Wärmekapazität ist.

Die experimentellen Bedingungen hängen vom Temperaturbereich und der Probe ab. Die Basislinie sollte im interessierenden Bereich möglichst flach sein. Alle Kalibrierungen bezüglich Temperatur und Zellkonstante müssen vollzogen sein.

Die unten beschriebene Vorgehensweise entspricht der ASTM-Vorschrift TM-01-06A / E-37).

4.7.2 Versuchsreihe

Grundsätzlich sind drei Läufe zur Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität unbekannter Materialien notwendig. Das sind der Lauf zur Bestimmung der Basislinie, der Lauf mit einem Standardmaterial wie z.B. Saphir und der Lauf mit der Probe.

Die Proben Tiegel und Deckel werden zunächst mit Dichlormethan gewaschen und bei 400°C getrocknet. Sucht man für die drei Experimente Tiegel gleichen Gewichts aus, so kann man sich später das Umrechnen der verschiedenen Massen ersparen.

Nun werden die Proben- und Referenztiegel für die drei Läufe mit Deckeln zusammengesetzt und in trockener Atmosphäre aufbewahrt. Die Proben werden in der Mitte der Tiegel möglichst flach auf den Tiegelboden gelegt um beste Reproduzierbarkeit und guten thermischen Kontakt zu ermöglichen.

Das Heizprogramm startet mit einem 10-minütigen isothermalen Segment ca. 50°C unterhalb des interessierenden Temperaturbereiches. Danach folgt eine Rampe bis zu einer Temperatur oberhalb des interessierenden Temperaturbereiches, der dann wieder ein 10-minütiges isothermales Segment folgt.

Folgende Heizmethode ist ein Beispiel für eine typische Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität:

Sample Interval 0,2 sec/point

Equilibrate

Wählen Sie eine Temperatur ca. 50°C unterhalb der interessierenden Temperatur.

Isothermal

Zur Stabilisierung des Wärmeflusses programmieren Sie eine 10-minütige isothermale Phase.

Ramp

Heizrata (5°C bis 20°C/min) bis zur maximal interessierenden Temperatur.

Isothermal

Zur Stabilisierung des Wärmeflusses programmieren Sie eine 10-minütige isothermale Phase.

Hinweis

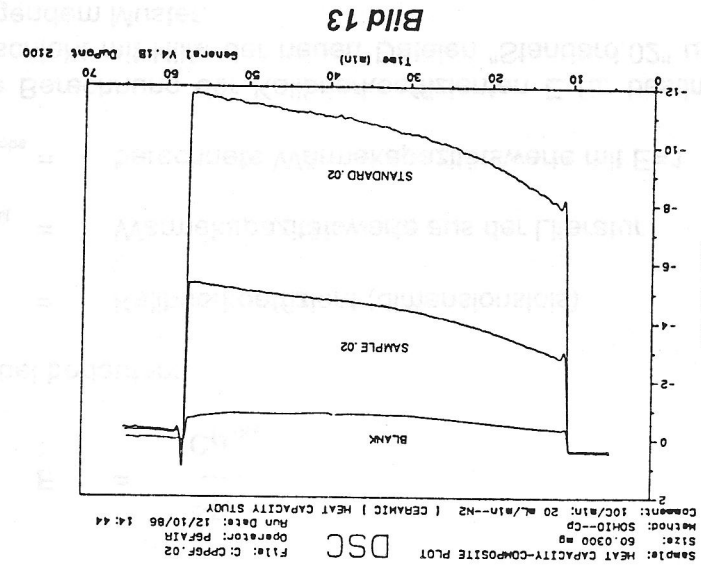
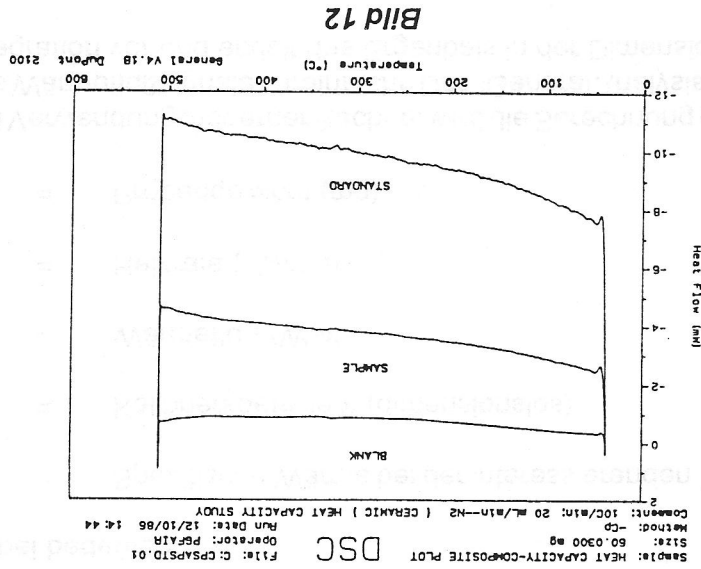
Steht kein Kühlgerät zu Verfügung, muß die Starttemperatur oberhalb der Raumtemperatur liegen.

Achtung

Beachten Sie bei Verwendung eines MCA-Kühlgerätes dessen obere Temperaturgrenze.

4.7.3 Wärmekapazitätsbestimmung unter Verwendung der Programme "File Modification Utility" und "General Analysis Program"

In Abbildung 12 sehen Sie die Ergebnisse der drei Läufe mit leeren Tiegel, Saphir als Standard und einer unbekanntem Probe. Die drei Plots wurden mit dem "General Analysis Program" auf ein Blatt gedruckt. Abbildung 13 zeigt dieselben Ergebnisse, jedoch mit einer Zeitdarstellung auf der Abszisse. Hier sieht man die isothermalen Equilibrierphasen an Anfang und Ende.



4.7.3.1 Berechnung

Der erste Schritt zur Bestimmung von Cp ist das Laden des "File Modification Program". Mit dessen Hilfe wird die Kurve der Basislinie von den Kurven des Standardmaterials und des Probenmaterials subtrahiert. Das Programm generiert zwei neue Dateien, z.B. "Standard.02" und "Probe.02". Alle folgenden Schritte werden mit diesen beiden Dateien unternommen.

Die folgende Gleichung erlaubt die Berechnung der spezifischen Wärmekapazität:

$$Cp = \frac{E \cdot q}{B} \cdot \frac{\text{min}}{1000g} \cdot \frac{g}{W}$$

Dabei bedeuten:

- Cp = Spezifische Wärme bei der interessierenden Temperatur in J/g·K
- E = Kalibrierkoeffizient (dimensionslos)
- q = Wärmefluss (Watt)
- B = Heizrate (°C/min)
- W = Probengewicht (mg)

Bei Verwendung moderner Rechner wird die Berechnung durch die Integration des Wärmeflussignale vereinfacht. Das "General Analysis Program" nimmt die Integration vor und erzielt das Ergebnis in der Dimension Joule/Gramm.

Der Kalibrierkoeffizient E ist durch folgende Gleichung definiert:

$$E = \frac{Cp_{lit}}{Cp_{obs}}$$

Dabei bedeuten:

- E = Kalibrierkoeffizient (dimensionslos)
- Cp_{lit} = Wärmekapazitätswerte aus der Literatur
- Cp_{obs} = berechnete Wärmekapazitätswerte mit E=1

Die Berechnung der Kalibrierkoeffizienten E für bestimmte Temperaturen geschieht mit Hilfe der neuen Dateien "Standard.02" und "Probe.02" nach folgendem Muster:

1. Laden Sie das "General Analysis Program" und rufen Sie die Datei "Standard.02" in der Darstellungsweise dt/Ttime auf den Bildschirm. Geben Sie als Zellkonstante das Molekulargewicht des Standardmaterials in g/mol ein.

2. Wählen Sie die Funktion zur Peakintegration und legen Sie eine Basislinie möglichst horizontal und nahe an den dt-Wert = 0. Zeichnen Sie die Kurve neu mit der Funktion "Redraw versus Temperature".

3. Fallen Sie Lote unter Benutzung der Funktion "Perpendicular Drop". Wählen Sie 1°C-Abstände indem Sie die Temperaturwerte als Zahlenwerte eingeben. Dies ist genauer als die Benutzung der Kursoren. Als Temperatur wählen Sie jeweils Werte, die auch in Literaturtabellen aufgeführt sind (Bild 14).

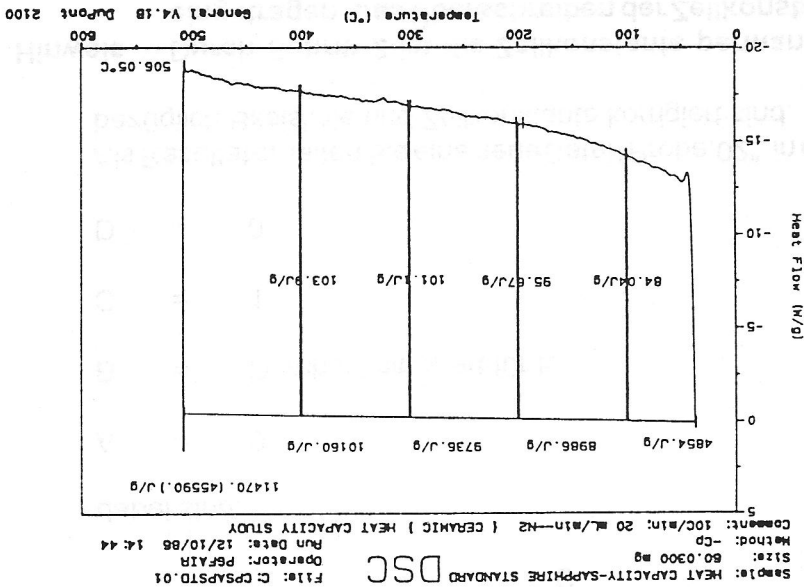


Bild 14

4. Die berechneten Flächenwerte in J/g entsprechen den Werten in J/mol, da das Molekulargewicht als Zellkonstante eingegeben wurde. Die Fläche innerhalb des 1°C-Intervalls ist die molare Wärmekapazität (J/mol°C) des Standardmaterials.

5. Bestimmen Sie mehrere Flächenwerte von Temperaturintervallen bei verschiedenen Temperaturen von Interesse. Benutzen Sie die Funktion "Reposition Label" zur anschaulichen Platzierung der Ergebnisse (Bild 14).

6. Sie können die Ergebnisse tabellarisch mit der Funktion "Write Report" ausdrucken.
7. Mit Hilfe eines Taschenrechners können nun die Werte für E bei verschiedenen Temperaturen errechnet werden ($E = C_{p,II} / C_{p,obs}$).
8. Berechnen Sie den Durchschnittswert für E.
- Nun können Wärmekapazitätswerte von Proben wie folgt bestimmt werden.
- Laden Sie das "File Modification Program" und geben Sie den Durchschnittswert E als "Cell Constant" für die Datei "Probe.02" ein.
 - Führen Sie eine lineare Transformation mit Hilfe der folgenden Gleichung durch:

$$\text{Signal} = (\text{Wert-A} \cdot B) \cdot C + D$$

dabei sind:

$$A = 0$$

$$B = \text{Durchschnittswert für E}$$

$$C = 1$$

$$D = 0$$

Als Resultat erhalten Sie eine neue Datei "Probe.02", in der die Meßwerte bezüglich Basislinie und Zellkonstante korrigiert sind.

Hinweis Durch Schritt 2 ist die Zellkonstante permanent in die Datei eingetragen. Das Überschreiben der Zellkonstanten im "General Analysis Program" ist nur von temporärer Art und nur gültig, bis eine neue Datei geladen wird.

- Laden Sie das "General Analysis Program" und stellen Sie die Datei "Probe.02" mit der Zeit als Abszisse dar (ähnlich Bild 13).
- Verwenden Sie die "Integrate Peak" Funktion und wählen Sie eine möglichst horizontale Basislinie bei $dt=0$.
- Zeichnen Sie die Kurve neu, nun mit der Temperatur auf der Abszisse (ähnlich Bild 12).
- Fällen Sie Lote in 1°C-Intervallen, indem Sie die Temperaturwerte als Zahlenwerte vorgeben (Das Benutzen des Cursors ergibt keine genauen Intervalle).

Bild 16

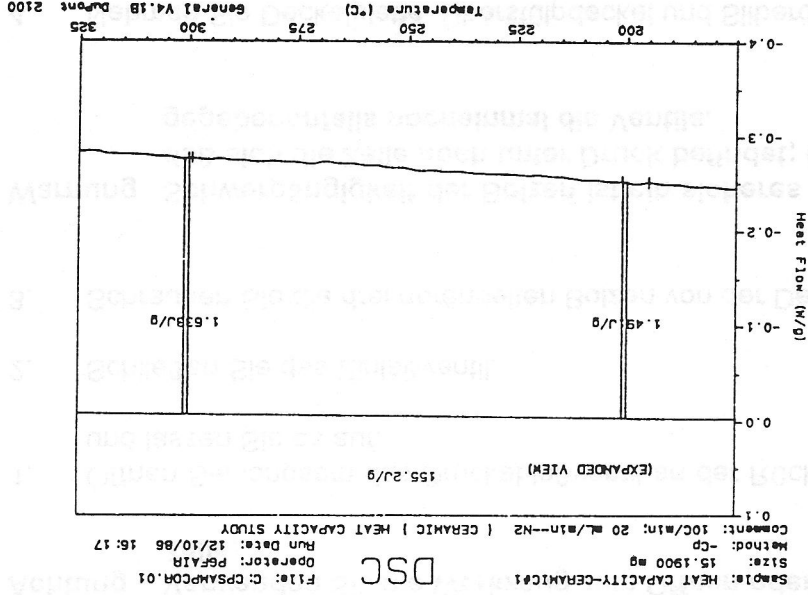
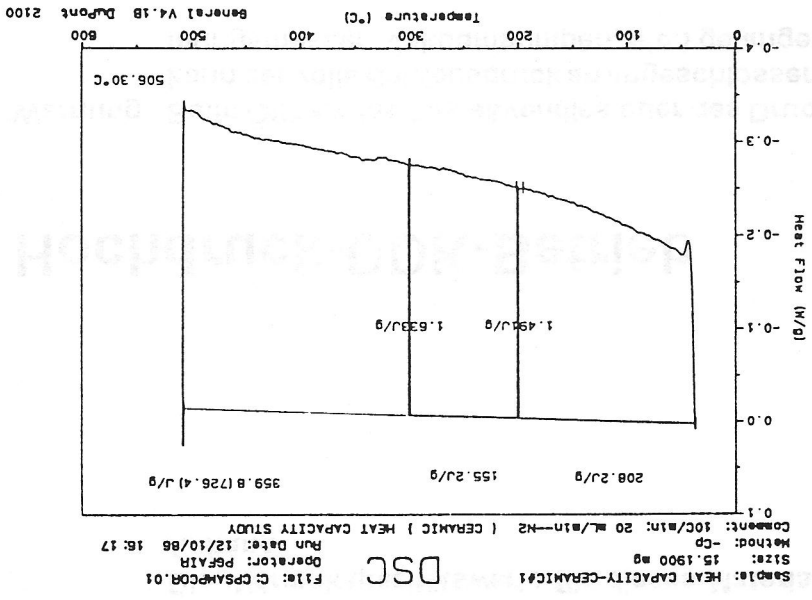


Bild 15



7. Die für die verschiedenen Temperaturen berechneten Werte entsprechen der Wärmekapazität in $J/g \cdot ^\circ C$ (Bild 22). Bild 23 zeigt einen Ausschnitt.

8. Sie können nun eine Tabelle der Resultate erstellen, indem Sie die "Write Report"-Funktion benutzen.

Hinweis Als Standardmaterial ist dem System ein Saphir beigegeben. Die Wärmekapazitätswerte für dieses Material finden Sie im Anhang.

4.8 Hochdruck-DDK-Betrieb

Warnung Beim Öffnen des Auslaßventiles oder des Druckablaßventiles kann der volle Betriebsdruck an angeschlossene Geräte (Stromungsmesser, Vakuumpumpen, etc.) gelangen.

4.8.1 Laden der Hochdruck-DDK-Zelle

Achtung Verwenden Sie nie Werkzeug zum Öffnen oder Schließen der Zelle.

1. Öffnen Sie langsam das Druckablaßventil an der Rückseite der Zelle, und lassen Sie es auf.

2. Schließen Sie das Einlaßventil.

3. Schrauben Sie die drei gerändelten Bolzen von der Deckplatte los.

Warnung Schwergängigkeit der Bolzen ist ein sicheres Zeichen dafür, daß sich die Zelle noch unter Druck befindet; überprüfen Sie gegebenenfalls nochmal die Ventile.

4. Nehmen Sie Deckplatte, Überstülpedeckel und Silberdeckelchen ab.

5. Stellen Sie, wie in einer normalen DDK-Zelle auch, den Probenriegel auf die vordere und den Referenzriegel auf die hintere Plattform der Konstantanschleibe.

6. Setzen Sie Silberdeckelchen, Überstülpdeckel und Deckelplatte wieder auf ihre Plätze. Drücken Sie die Deckelplatte soweit es geht nach unten; erschüttern Sie die Zelle jedoch nicht, da die Tiegel sonst verrutschen könnten.
7. Drehen Sie die drei gerändelten Bolzen gleichmäßig fingerfest.

4.8.2 Panschleifen des Silberdeckelchens und -sitzringes

Wenn eine Hochdruck-DDK-Zelle eine sinusartig verrauschte Basislinie liefert, liegt das Silberdeckelchen vermutlich nicht mehr plan auf seinem Sitzring auf, und beides sollte plangeschliffen werden:

1. Legen Sie das Silberdeckelchen auf ein Blatt feines Schmirgelpapier und beschreiben Sie damit einige male eine Acht, bis seine Auflagefläche wieder plan ist.

2. Kleben Sie ein Stück "abrasive paper" (Teil-Nr. 900994.902) mit dem beiliegenden doppelseitigen Klebepapier am "gas ring lapping tool" (Teil-Nr. 008837.000) fest, und schneiden Sie das überstehende Spezialpapier ab. Drehen Sie das Schleifwerkzeug mit leichtem bis mittelfestem Druck in dem Silbersitzring hin und her. Entfernen Sie den Staub mit einem Glasfaserpinsel und dann mit Druckluft.

4.8.3 Bedienung der Hochdruck-DDK-Zelle

4.8.3.1 Ausspülen der Luft aus der Hochdruck-DDK-Zelle

1. Schließen Sie das Einlaßventil.
2. Öffnen Sie das Auslaßventil.
3. Stellen Sie den Druckregler an der Spülgasquelle auf den gewünschten Anfangsdruck ein. Für volumenkonstanten Betrieb beträgt der maximal zulässige Anfangsdruck 7 MPa.

4.8.3.2 Ausspülen der Luft aus der Hochdruck-DDK-Zelle unter Verwendung einer Vakuumpumpe

1. Schließen Sie mit Vakuumschlauch eine Vakuumpumpe am Spülgasausgang an. Stecken Sie irgendwo ein T-Stück mit einem geeigneten Manometer dazwischen.
2. Schließen Sie alle drei Ventile an der Zelle.
3. Schalten Sie die Vakuumpumpe ein und öffnen Sie langsam das Auslaßventil.
4. Beobachten Sie das Manometer am Vakuumschlauch, während Sie das Einlaßventil langsam öffnen. Beachten Sie unbedingt den zulässigen Betriebsdruck der Vakuumpumpe.
5. Lassen Sie das Spülgas einige Minuten lang durch die Zelle fließen.
6. Schließen Sie zuerst das Auslaß- und dann das Einlaßventil.

4.8.3.3 Volumenkonstanter Betrieb

Stellen Sie nach erfolgter Ausspülung der Luft den gewünschten Anfangsdruck ein. Öffnen Sie dazu wie benötigt Ein- oder Auslaßventil nur langsam und nicht zu weit; beachten Sie, daß Sie auf der Druckanzeige der Zelle zeitlich verzögerte Werte ablesen.

Warnung Für volumenkonstanten Betrieb beträgt der maximal zulässige Anfangsdruck bei Zimmertemperatur 7 MPa.

4.8.3.4 Druckkonstanter Betrieb

Nach erfolgter Ausspülung der Luft aus der Zelle sind alle drei Ventile geschlossen.

1. Stellen Sie am Regler der Spülgasquelle einen etwas oberhalb des gewünschten Betriebsdruckes liegenden Druck ein.

2. Schließen Sie an den Spülgasausgang der Zelle einen Druckregler an, und stellen Sie ihn auf einen geringeren als den gewünschten Druck ein.

3. Öffnen Sie langsam das Einlaßventil, wobei sich der Zellenndruck etwas oberhalb des gewünschten Betriebsdruckes stabilisiert.

4. Öffnen Sie langsam das Auslaßventil und stellen Sie den Ausgangsdruckregler genau auf den gewünschten Betriebsdruck ein. Nach einer kurzen Ausgleichszeit sollte auch die Druckanzeige der Zelle den gewünschten Betriebsdruck anzeigen. Aus dem Spülgasausgang sollte ständig Gas entweichen.

4.8.3.5 Betrieb unter dynamischem Druck (d.h. bei konstantem Volumenstrom)

Nach erfolgter Ausspülung der Luft aus der Zelle sind alle drei Ventile geschlossen.

1. Schließen Sie einen widerstandsfreien Strömungsmesser am Spülgasausgang an.

2. Stellen Sie den Druckregler der Spülgasquelle auf einen geeigneten Druck ein.

3. Öffnen Sie das Auslaßventil der Zelle langsam ein Stückweit.

4. Öffnen Sie das Einlaßventil der Zelle langsam ein Stückweit, und warten Sie, bis sich die Volumenstromanzeige stabilisiert hat.

5. Stellen Sie mit dem Einlaßventil den gewünschten Volumenstrom ein. Wenn der Volumenstrom bei völlig geöffnetem Einlaßventil noch immer zu gering ist, öffnen Sie das Auslaßventil etwas weiter. Wenn der Volumenstrom auch bei völlig geöffnetem Ein- und Auslaßventil zu gering ist, ist der Quellendruck zu gering.

Die maximale Endtemperatur der Hochdruck-DDK-Zelle ist abhängig von Heizrate, Betriebsdruck und Wärmeleitfähigkeit des Spülgases. Tabelle A gibt die maximalen Endtemperaturen für Stickstoff und Helium unter verschiedenen Bedingungen an.

Tabelle A

Gas	Heizrate °C/min	Druck in MPa	1,4	2,8	5,6	7,0	
N ₂	(mit Fluß)	100	385	720	720	720	
		50	720	600	720	600	
		20	720	720	720	600	
	(ohne Fluß)	100	385	720	720	720	605
		50	720	720	720	720	605
		20	720	720	720	720	720
He	(mit Fluß)	100	255	450	535	510	
		50	465	450	535	510	
		20	-	570	535	510	
	(ohne Fluß)	100	-	500	565	615	
		50	460	500	565	615	
		20	610	610	565	615	
10	685	685	615	615	620		

Warnung Der Ausgang des Volumenstrommessers muß offen bleiben, da dieser sonst unter Druck gesetzt würde.

Hinweis Wenn Sie Spülgaseingang und -ausgang vertauschen, wird das Spülgas vor Eintritt in die Probenkammer vorgeheizt, und Zersetzungsprodukte werden besser aus der Probenkammer herausgespült. Betrachten Sie in dem Fall das Auslaßventil als Einlaßventil und umgekehrt. Berücksichtigen Sie bei hohem Betriebsdruck bei der Berechnung des Volumenstromes an der Probe unbedingt den Druckabfall am Strömungsmesser.

Achtung Verstellen Sie den Quellendruckregler nie bei offenem Einlaßventil, sondern schließen Sie bei zu geringem Quelldruck alle Ventile an der Zelle, und beginnen Sie wieder bei Schritt 2.

4.8.3.6 Fahren von Temperaturprogrammen

Lesen Sie hierüber im Handbuch der Steuereinheit, oder Verfahren Sie nach den Angaben im Kapitel über DDK-Betrieb in diesem Handbuch.

4.8.3.7 Ablassen des Zellendruckes

Öffnen Sie zum Ablassen des Zellendruckes langsam das Druckablaßventil an der Rückseite der Zelle.

Warnung Das aus dem Druckablaßventil entweichende Gas kann durchaus heiß genug sein, um Verbrennungen und Brände hervorzurufen.

Achtung Allzu schnelles Ablassen des Zellendruckes kann zu Schäden an der Zelle führen.

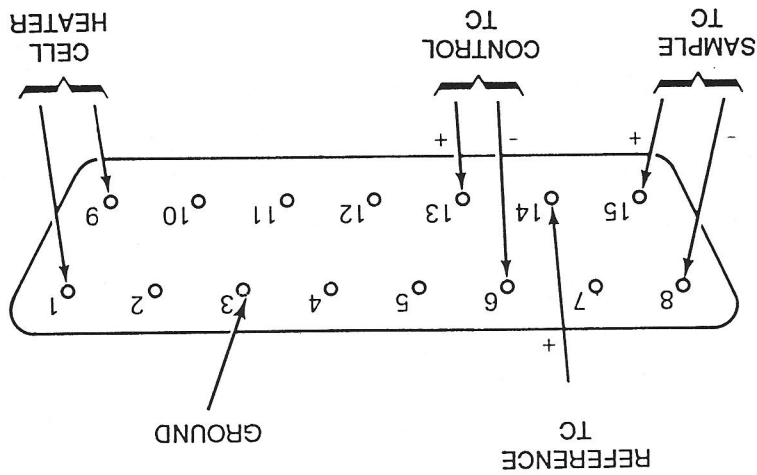
4.8.3.8 Vakuumbetrieb

Schließen Sie die Vakuumpumpe am Druckablaßventil an, und lassen Sie die beiden anderen Ventile geschlossen. Bei Vakuumbetrieb lassen sich Empfindlichkeit und Auflösung durch die Verwendung einer Silikon-Wärmepaste (z. B. Dow Corning type 340) zwischen Tiegel und Konstantanschleibe erheblich steigern. Beachten Sie jedoch unbedingt die Temperaturangaben des Pastenherstellers. Verfahren Sie ansonsten wie im Kapitel über DDK-Betrieb beschrieben.

4.8.3.9 Quantitative Messungen

Sie können auch mit einer Hochdruck-DDK-Zelle wie im Kapitel über DDK-Betrieb beschrieben verfahren. Beachten Sie jedoch, daß der Kalibrierlauf zur Bestimmung des Kalibrierkoeffizienten E unter den gleichen Bedingungen wie der beabsichtigte Probenlauf stattfindet.

Bild 17 - Anschlussbelegung der Zellenstecker

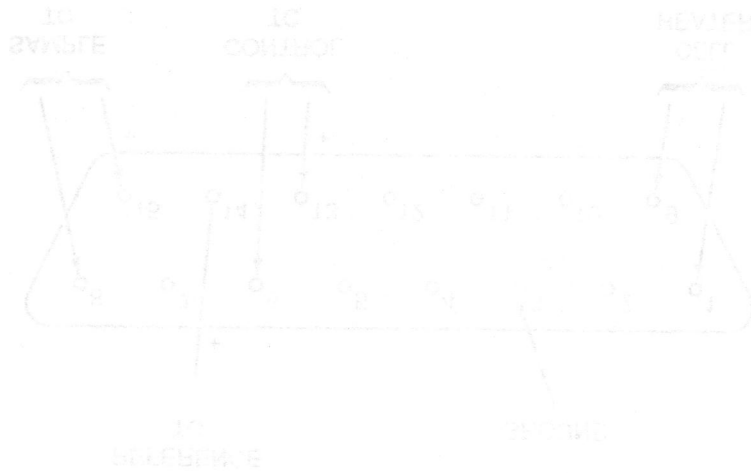


5.1 Prüfen der Thermoelemente und Heizwicklungen mit einem Ohmmeter

Warnung Wegen der vorhandenen hohen Spannungen dürfen Wartungs- und Instandsetzungsarbeiten im Inneren des DDK 10 nur von hierfür geschulten Fachkräften vorgenommen werden.

Normalerweise müssen am DDK-System 10 abgesehen von der regelmäßigen Reinigung der Zellen keine Wartungsarbeiten durchgeführt werden. Auf oder in die Geräte ausgelassene Flüssigkeiten sollten möglichst schnell entfernt werden.

5. Wartung



5.2 Wartung der Probenpresse

Messen Sie an der ausgebauten Zelle von unten am Stecker die Widerstände aller Thermoelemente und der Heizwicklung. Normalerweise sollten alle Thermoelemente bei Zimmertemperatur einen Widerstand von höchstens 2 Ohm haben; hat ein Thermoelement mehr als 5 Ohm, ist es vermutlich (d.h. wenn nicht eine schlechte Lötstelle oder ein abgerissenes Kabel o. ä. daran schuld ist) defekt. Bei der DDK-Zelle muß der Meßkopf ausgetauscht werden, da ihre Konstantanplatte Teil ihrer Thermoelemente ist.

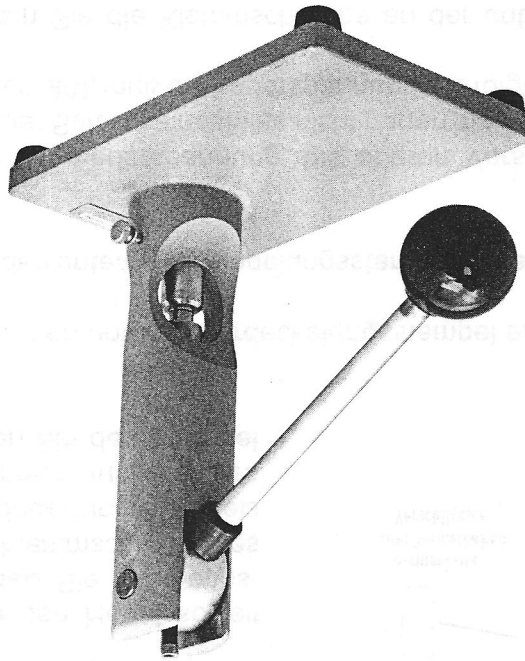
Die Heizeinheit hat einen Widerstand von 80 - 100 Ohm.

Ihre Stempel müssen ständig frei von Spänen gehalten werden; ansonsten braucht die Probenpresse nur gelegentlich etwas Öl.

1. Stellen Sie den unteren Verdeckelungsstempel mit dem größeren Teil nach oben in die untere Stempelhalterung. Der obere Verdeckelungsstempel befindet sich bei Lieferung der Presse bereits an seinem Platz.
2. Die beiden Stempel müssen sich bei ganz heruntergezogenem Hebel genauso berühren. Stellen Sie den Stempelabstand gegebenenfalls ein: Lockern Sie die Klemmschraube an der unteren Stempelhalterung, drehen Sie die Stempelhöhenstellschraube an der Unterseite der Bodenplatte bei ganz heruntergezogenem Hebel hinein, bis sich die beiden Stempel berühren, und dann eine Viertelumdrehung wieder zurück. Drehen Sie die Klemmschraube wieder fest.

6.1 Vorbereiten der Probeniegelpresse zum nicht-hermetischen Verdecken

Bild 18

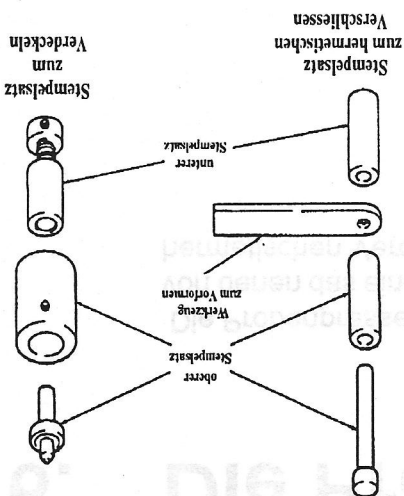


Die Probenpresse ist mit zwei austauschbaren Stempelpaaren ausgestattet, von denen das eine zum hermetischen Versiegeln und das andere zum nicht-hermetischen Verdecken gebraucht wird.

6. Die Probeniegelpresse

6.2

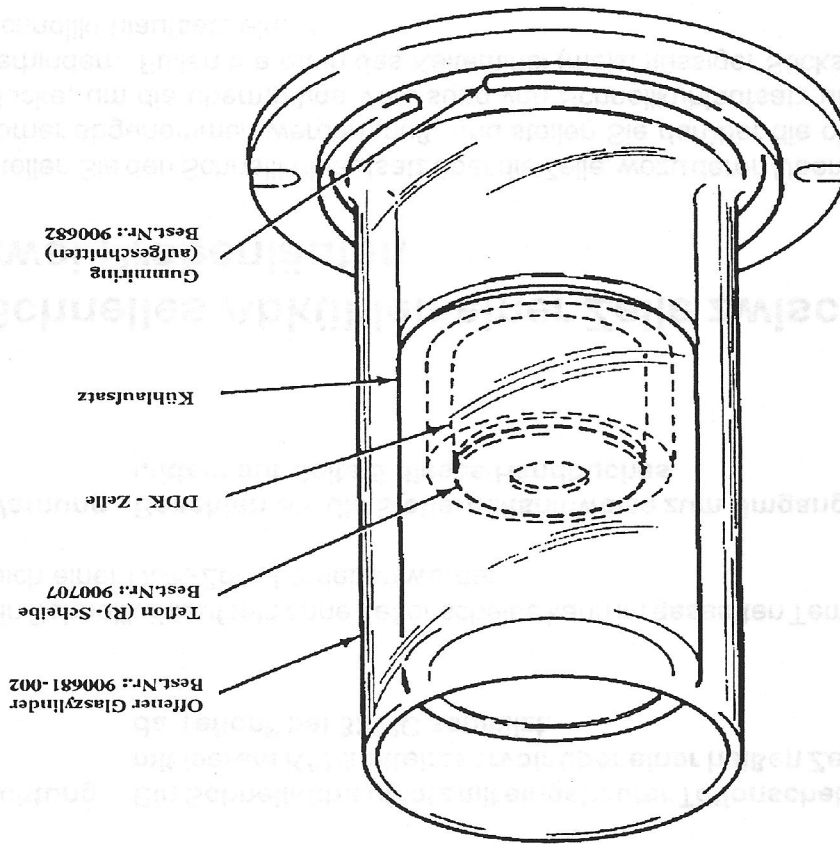
Vorbereiten der Probeniegelpresse zum hermetischen Versiegeln



1. Ziehen Sie den Hebel soweit herunter, daß Sie die Sechskant-Inbus-Klemmschraube des oberen Verdecklungsstempels lockern können, tun Sie dies und nehmen Sie den Stempel heraus.
2. Nehmen Sie den unteren Verdecklungsstempel einfach heraus.
3. Stellen Sie den unteren Versiegelungsstempel in die untere Stempelhalterung.
4. Prüfen Sie die Federspannung des oberen Versiegelungsstempels. Wenn sich der Stift in seiner Mitte nicht gegen die Federspannung nach oben drücken läßt, muß die Federspannung wie folgt eingestellt werden:
 - Lockern Sie die Klemmschraube an der unteren Stempelhalterung, drehen Sie die Stempelhöhenstellerschraube an der Unterseite der Bodenplatte bei ganz heruntergezogenem Hebel hinein, bis sich die beiden Stempel berühren, und dann eine Vierteldrehung wieder zurück.
 - Lockern Sie bei noch immer ganz heruntergezogenem Hebel die Klemmschraube am oberen Stempel, sodas die Feder den oberen Stempel gegen den unteren schnappen läßt, und drehen Sie die Klemmschraube wieder fest.
 - Prüfen Sie nochmals die Federspannung und wiederholen Sie gegebenenfalls die Einstellprozedur.
5. Die beiden Stempel müssen sich bei ganz heruntergezogenem Hebel geradeso berühren. Stellen Sie den Stempelabstand gegebenenfalls ein: Lockern Sie die Klemmschraube an der unteren Stempelhalterung, drehen Sie die Stempelhöhenstellerschraube an der Unterseite der Bodenplatte bei ganz heruntergezogenem Hebel hinein, bis sich die beiden Stempel berühren, und dann eine Vierteldrehung wieder zurück. Drehen Sie die Klemmschraube wieder fest.

Der metallene Schnellkühlaufsatz wird bei Bedarf über die DDK-Zelle gestellt; er enthält oben ein Kühlmittelreservoir. Eine oben offene Glaslocke und eine Teflonscheibe gehören zum Lieferumfang.

Bild 20



7.1 Der Schnellkühlaufsatz

7. DDK-Kältezubehör

7.1.1 Anwendungen des Schnellkühlaufsatzs

- Schnelles Abkühlen einer Zelle zwischen zwei Probenläufen (Abkühlung von 700°C auf Zimmertemperatur dauert ca. 3 Minuten)
- Abkühlen einer Zelle auf eine tiefe Starttemperatur
- Stetiges Kühlen bei ständig gefülltem Kühlmittelreservoir.
Diese Anwendung macht den Einbau der Teflonscheibe erforderlich. Eine einmal eingebaute Teflonscheibe kann nicht mehr ausgebaut werden.

Achtung Ein Schnellkühlaufsatz mit eingebauter Teflonscheibe darf nie mit leerem Kühlmittelreservoir über einer heißen Zelle stehen, da Teflon® bei 325°C schmilzt.

Ein Schnellkühlaufsatz ohne Teflonscheibe kann im gesamten Temperaturbereich einer DDK-Zelle betrieben werden.

Warnung Beachten Sie die Sicherheitshinweise zum Umgang mit Kältemitteln auf Seite 5 dieses Handbuchs.

7.1.2 Schnelles Abkühlen einer Zelle zwischen zwei Probenläufen

Stellen Sie den Schnellkühlaufsatz über die Zelle, wozu deren Überstülpedeckel vorher abgenommen werden muß, und stellen Sie darüber die offene Glasglocke, um die übermäßige Vereisung von Schnellkühlaufsatz und Zelle zu verhindern. Füllen Sie dann das Kältemittel (meist flüssiger Stickstoff) in den Schnellkühlaufsatz ein.

7.1.3 Abkühlen einer Zelle auf eine tiefe Starttemperatur

1. Bereiten Sie die Zelle wie gewohnt vor, ohne jedoch den Überstülpedeckel oder die Glasglocke aufzusetzen.

2. Stellen Sie den Schnellkühlaufsatz über die Zelle und darüber die offene Glasglocke, um die übermäßige Vereisung von Schnellkühlaufsatz und Zelle zu verhindern. Füllen Sie dann das Kältemittel (meist flüssiger Stickstoff) in den Schnellkühlaufsatz ein.

3. Warten Sie bis die Zelle auf die gewünschte Starttemperatur abgekühlt ist. Nehmen Sie dann den Schnellkühlaufsatz ab, und setzen Sie den Überstülpedeckel und die geschlossene Glasglocke auf.

Hinweis Nehmen Sie das Silberdeckelchen bei tieferer Zelle nicht ab, da die Konstantanscheibe vereisen würde.

7.1.4 Stetiges Kühlen einer Zelle

1. Bereiten Sie die Zelle wie gewohnt vor, jedoch ohne den Überstülpedeckel oder die Glasglocke aufzusetzen.
2. Legen Sie die Teflonscheibe in den Schnellkühlaufsatz; sie schwächt die Reaktion der Basislinie auf das Nachfüllen von Kältemittel ab.
3. Stellen Sie den Schnellkühlaufsatz über die Zelle und darüber die offene Glasglocke. Füllen Sie dann das Kältemittel (meist flüssiger Stickstoff) in den Schnellkühlaufsatz ein.
4. Fahren Sie den Probenlauf. Sorgen Sie während des Laufes durch Nachfüllen dafür, daß der Kältemittelstand im Reservoir des Schnellkühlaufsatzes nicht unter die Hälfte absinkt.

7.2 Das Kompressions-Kältegerät

Das Kompressions-Kältegerät beschickt über eine Kühlmittelleitung einen Kühlikopf, der auf die zu kühlende Zelle gesetzt wird. Dies ermöglicht ein schnelles Abkühlen im Temperaturbereich von -75° bis +350°C, oder ein stetiges Kühlen bis -70°C.

Weitere Angaben entnehmen Sie bitte der Bedienungsanleitung des Kompressions-Kältegerätes.

Das Kompressions-Kältegerät
Mittels anderer Mittel lassen Sie sich das Frostschmelzverhalten des Kompressions-Kältegerätes bei -10°C
schmelzen und im Temperaturbereich von -10 bis +30°C das ein
Kältegerät, das bei der zu messenden Stelle eingesetzt wird. Das einbringen
des Kompressions-Kältegerätes erfordert eine Kühlleistung von 0,5 kW

1.3 Das Kompressions-Kältegerät

1. Kältegerät nicht über die Maße hinaus
Nachdem Sie das Kompressions-Kältegerät im Bereich des Schmelz-
Bereichs des Frostschmelzgerätes einbringen, lassen Sie sich das Kompressions-Kältegerät
den Schmelz-Kältegerät einbringen.
2. Einstellen Sie die Kühlleistung des Kompressions-Kältegerätes (siehe Tabelle 1) in
Stellen Sie den Schmelz-Kältegerät einbringen und lassen Sie das Kompressions-Kältegerät
Kältegerät einbringen und lassen Sie das Kompressions-Kältegerät einbringen.
3. Lassen Sie die Temperatur des Schmelz-Kältegerätes einbringen und lassen Sie
oder die Schmelz-Kältegerät einbringen.
4. Lassen Sie die Temperatur des Schmelz-Kältegerätes einbringen und lassen Sie
oder die Schmelz-Kältegerät einbringen.

1.4 Einbringen des Kompressions-Kältegerätes

- Hinweis: Lassen Sie das Kompressions-Kältegerät einbringen und lassen Sie
das Kompressions-Kältegerät einbringen und lassen Sie das Kompressions-Kältegerät einbringen.
1. Lassen Sie das Kompressions-Kältegerät einbringen und lassen Sie das Kompressions-Kältegerät einbringen.
 2. Lassen Sie das Kompressions-Kältegerät einbringen und lassen Sie das Kompressions-Kältegerät einbringen.
 3. Lassen Sie das Kompressions-Kältegerät einbringen und lassen Sie das Kompressions-Kältegerät einbringen.

8. Spezifische Wärmekapazität von Aluminiumoxid

Die in der folgenden Tabelle wiedergegebenen Werte wurden von den Herren Ginnings und Furukawa vom National Bureau of Standards ermittelt; (c) 1953 by the American Chemical Society. Abdruckgenehmigung liegt vor.
 Untersucht wurde Aluminiumoxid in Form von synthetischem Saphir in Stücken, die ein #10-Sieb passiert hatten und von einem #40-Sieb zurückgehalten worden waren. Die Verunreinigung betrug zwischen 0,01 und 0,02 Gew.-%. Alle Messungen wurden bei konstantem Druck von 100 kPa durchgeführt. Nicht messbare Werte wurden nach der Debye-Formel errechnet.

K	J/°g-mole	K	J/°g-mole	K	J/°g-mole
0	0.0	260	69.75	610	113.03
5	0.0012	270	72.36	620	113.54
10	0.0094	280	74.84	630	114.03
15	0.0316	290	77.19	640	114.5
20	0.0759	298.16	79.01	650	114.95
25	0.1417	300	79.41	660	115.4
30	0.2627	310	81.52	670	115.82
35	0.4377	320	83.5	680	116.24
40	0.6907	330	85.39	690	116.64
45	1.039	340	87.18	700	117.03
50	1.492	350	88.88	720	117.77
55	2.069	360	90.52	740	118.46
60	2.78	370	92.06	760	119.12
65	3.62	380	93.51	780	119.74
70	4.582	390	94.88	800	120.33
75	5.668	400	96.18	820	120.88
80	6.895	410	97.4	840	121.4
85	8.247	420	98.55	860	121.9
90	9.692	430	99.64	880	122.37
95	11.232	440	100.69	900	122.82
100	12.84	450	101.68	920	123.24
110	16.31	460	102.64	940	123.65
120	20.05	470	103.54	960	124.03
130	23.96	480	104.42	980	124.4
140	27.96	490	105.25	1000	124.74
150	31.99	500	106.05	1020	125.08
160	35.99	510	106.81	1040	125.39
170	39.94	520	107.55	1060	125.69
180	43.79	530	108.26	1080	125.98
190	47.53	540	108.93	1100	126.26
200	51.14	550	109.59	1120	126.52
210	54.60	560	110.21	1140	126.77
220	57.92	570	110.82	1160	127.01
230	61.09	580	111.4	1180	127.24
240	64.12	590	111.97	1200	124.47
250	67.01	600	112.51		

