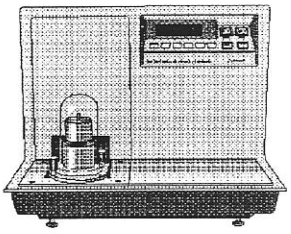
TA Instruments
Thermische Analyse & Rheologie
Ein Unternehmen der Waters Corporation



DSC 2920 CE

Dynamisches Differenz-Kalorimeter

Bedienerhandbuch

TA Instruments GmbH
Systeme für die Thermische Analyse
Siemensstraße 1
63755 Alzenau
Deutschland

Rev. C (Mai 1997)

Bedienerhandbuch DSC 2920 CE

Aus dem Englischen übertragen von Michael K. Weise
Revision C (Mai 1997)
Originalfassung zu Kapitel 1-4,6: PN 815008.001 Rev. C (Februar 1997)
Originalfassung zu Kapitel 5: PN 991103.002 Rev. D (Juni 1996)

Wichtige Hinweise

Die Angaben in diesem Handbuch erachten wir als ausreichend für den bestimmungsgemäßen Gebrauch des Geräts. Sollen das Gerät oder die Verfahrensanleitungen anders oder für andere als die beschriebenen Zwecke eingesetzt werden, so muß eine Unbedenklichkeitsbestätigung von TA Instruments eingeholt werden. Wird dies unterlassen, so übernimmt TA Instruments weder eine Garantie für die Zwecktauglichkeit noch irgend eine andere Verpflichtung oder Haftung. Dieses Handbuch beinhaltet weder eine Lizenz zur Arbeit mit irgendwelchen Verfahrenspatenten, noch eine Empfehlung, bestehende Verfahrenspatente zu verletzen.

Die von TA Instruments gelieferte Software (TA-Betriebssoftware, Gerätesteuerungssoftware, Datenauswertungssoftware und Dienstprogramme) sowie alle dazugehörigen Handbücher sind geistiges Eigentum von TA Instruments und urheberrechtlich geschützt. Dem Käufer eines Softwarepakets wird eine Lizenz gewährt, die entsprechende Software in Verbindung mit dem Gerät und der Steuereinheit, die zusammen mit dem Softwarepaket erworben wurden, zu nutzen. Der Käufer darf die Software ohne vorherige schriftliche Einwilligung von TA Instruments nicht vervielfältigen. Die Eigentumsrechte an jedem lizensierten Softwareprogramm verbleiben ausschließlich bei TA Instruments. Dem Käufer werden keine anderen Rechte oder Lizenzen gewährt als die in diesem Absatz ausdrücklich genannten.

Hinweis:

Einzelne Abschnitte dieses Handbuchs setzen voraus, daß Sie das Bedienerhandbuch Ihrer TA-Steuersoftware (in der Regel *Thermal Solutions*) gelesen und verstanden haben. Sollten Sie während des Lesens auf unbekannte Begriffe stoßen, klären Sie diese bitte anhand des *Thermal Solutions*-Handbuchs oder anderer Literatur, bevor Sie weiterlesen.

Inhalt

Inhalt

Inhalt

HINWEIS, ACHTUNG und WARNUNG

Besonders wichtige Stellen in diesem Handbuch werden wie folgt durch eine spezielle Kennzeichnung hervorgehoben:

HINWEIS:

Ein HINWEIS hebt wichtige Informationen im Text zur besonderen Beachtung hervor.

ACHTUNG:

Eine mit ACHTUNG markierte Stelle enthält Anweisungen, deren Nichtbeachten Datenverlust oder Schäden an Ihren Geräten zur Folge haben kann.

WARNUNG

Eine WARNUNG kennzeichnet sicherheitsrelevante Anweisungen, deren Nichtbeachten zur ernsthaften Gefährdung des Bedieners und seiner weiteren Umwelt führen kann.

Wie Sie uns erreichen

In Deutschland:

TA Instruments GmbH
Siemensstraße 1
63755 Alzenau

Telefon 06023-30044
Telefax 06023-30823

In Belgien:

TA Instruments Benelux
Ottergemsesteenweg 461
B-9000 Gent

Telefon 32-9-220-79-89
Telefax 32-9-220-83-21

In den USA:

TA Instruments, Inc.
109 Lukens Drive
New Castle, DE 19720

Telefon (001) 302-427-4000
Telefax (001) 302-427-4001

In Frankreich:

TA Instruments France
18 Rue Jean-Bart
Parc D'Activities De La Grande Ile
78960 Voisins-Le-Bretonneux

Telefon (1) 30489460
Telefax (1) 30489451

In Japan:

TA Instruments Japan
Iwata Building #5
28-11 Nishigotanda 2-Chome
Shinagawa-Ku, Tokyo 141

Telefon 813-5434-2711
Telefax 813-5434-2770

In England:

TA Instruments Ltd.
Europe House
Bilton Centre
Cleeve Road
Leatherhead, Surrey KT22 7UQ

Telefon 44-1-372-360363
Telefax 44-1-372-360135

Sicherheitshinweise

Das DSC 2920 CE erfüllt die folgenden Sicherheitsnormen:

- IEC 1010-1/1990 + A1/1992 + A2/1995
- IEC 1010-2-010/1992 + A1/1996
- EN 61010-1/1993 + A2/1995
- EN 61010-2-010/1994
- UL 3101-1, erste Ausgabe.

Gefahrensymbole

Besonders gefährliche Teile des DSC 2920 CE sind wie folgt mit Symbolen gekennzeichnet:

Symbol	Bedeutung
	Es besteht eine Gefahr durch bewegliche Teile, lebensgefährliche elektrische Spannung oder beides.
	Es besteht eine Gefahr durch möglicherweise hohe Oberflächentemperaturen. Halten Sie Hände, brennbare Substanzen und temperaturempfindliches Werkzeug fern von dieser Oberfläche.

Bitte nehmen Sie alle am Gerät angebrachten Gefahrensymbole ernst und treffen Sie entsprechende Vorsichtsmaßnahmen. Beachten Sie weiterhin zum Schutz Ihrer körperlichen Unversehrtheit auch die Warnungen in diesem Handbuch .

Elektrische Sicherheit

WARNUNG

Aus Sicherheitsgründen bleibt die Stromzufuhr zu einer DDK-Zelle gesperrt, solange nicht beide Zellenbefestigungsschrauben vollständig eingedreht sind. Sie können mit dem DSC 2920 CE keine Versuche durchführen, ohne die Zelle vorschriftsmäßig befestigt zu haben.

ACHTUNG:

Das DSC 2920 CE benötigt eine Betriebsspannung von 115 V +/-10% bei 50 oder 60 Hz. Eine zu große Betriebsspannung kann das Gerät beschädigen; eine zu kleine kann zu Funktionsstörungen führen.

Das DSC 2920 CE führt in seinem Inneren lebensgefährliche Spannungen. Ziehen Sie daher vor Inangriffnahme jeglicher Wartungsarbeiten unbedingt den Netzstecker.

WARNUNG

Das DSC 2920 CE führt in seinem Inneren lebensgefährliche Spannungen. Aus Sicherheitsgründen dürfen Wartungs- und Instandsetzungsarbeiten im Inneren des Geräts nur von speziell geschulten Fachkräften vorgenommen werden. Öffnen Sie die Gehäuse nur, wenn Sie entsprechend qualifiziert sind.

WARNUNG

Für Fehlersucharbeiten am eingeschalteten Gerät ist ein Trenntrafo zu verwenden. Beachten Sie, daß ein Trenntrafo keinen Schutz gewährleisten kann, wenn das Gerät auf indirektem Wege (z. B. durch ein geerdetes Meßinstrument) geerdet wird. Beachten Sie weiterhin, daß einige der Niedervolt-Schaltkreise des Geräts indirekt mit lebensgefährlichen Spannungen verbunden sind.

WARNUNG

Die aufgeführten Sicherheitsstandards gelten für trockene Betriebsbedingungen. Sollte das Gerät unter feuchten Bedingungen transportiert oder gelagert worden sein, ist die Einhaltung der Sicherheitsstandards erst nach vorschriftsmäßiger Trocknung (s. Abschnitt 1.2.2) wieder gewährleistet.

Erste Hilfe bei Verbrennungen durch Flüssigstickstoff

1. Bringen Sie die verbrannte Stelle (Haut oder Augen) *sofort* mit großen Mengen kühlen Wassers in Berührung.

2. Legen Sie kalte Kompressen an.

3. Wenn sich Brandblasen bilden oder Verdacht auf eine Augenverletzung besteht, muß *unverzüglich* ärztliche Hilfe aufgesucht werden.

Andere gefährliche Substanzen

WARNUNG

Leiten Sie *nie* Wasserstoff oder andere explosive Gase in Ihr DSC 2920 CE ein.

WARNUNG

Versuche, bei denen gefährliche Gase aus der Probe entweichen könnten, sollten unter einer Abzugshaube durchgeführt werden. Der Vakuumanschluß kann als Anschluß an die Zellenatmosphäre dienen.

ACHTUNG:

Die Einleitung von Chlorgas führt zu Schäden an der Meßzelle.

ACHTUNG:

Einwirkung von oxidierenden Atmosphären bei Temperaturen oberhalb von 450 °C über längere Zeiträume verkürzt die Lebensdauer einer Meßzelle.

WARNUNG

Bei Verwendung von Sauerstoff als Spülgas muß zur Vermeidung stark exothermer Reaktionen stets sichergestellt werden, daß die Meßzelle frei von brennbaren Rückständen ist. Das Empfohlene Verfahren zur Reinigung einer Meßzelle ist in Abschnitt 3.1.2 beschrieben. Es sollte in gewöhnlicher Luft durchgeführt werden, bevor die Zellenatmosphäre mit Sauerstoff angereichert wird.

Sachgerechter Umgang mit Flüssigstickstoff

Das DSC 2920 CE arbeitet mit flüssigem Stickstoff als Kältemittel. Aufgrund seiner tiefen Temperatur von -195 °C führt flüssiger Stickstoff bei Kontakt mit menschlicher Haut zu Verbrennungen. Darüber hinaus kann entweichendes Stickstoffgas unter schlechten Lüftungsbedingungen eine Erstickungsgefahr darstellen. Bitte treffen Sie beim Umgang mit flüssigem Stickstoff die folgenden Sicherheitsvorkehrungen:

!WARNUNG

Verdrängung des Sauerstoffs aus der Atemluft durch Stickstoffgas kann zu rascher Erstickung ohne Vorwarnung führen. Flüssiger Stickstoff verdampft bei Zimmertemperatur recht schnell zu Stickstoffgas. Stellen Sie daher absolut sicher, daß Räumlichkeiten, in denen mit flüssigem Stickstoff umgegangen wird, ausreichend belüftet sind. Installieren Sie im Zweifelsfall eine Anlage, die den Sauerstoffgehalt der Atemluft ständig überwacht.

1. Tragen Sie eine Gesichtsmaske oder Schutzbrille, eine Gummischürze und Handschuhe, die groß genug sind, um sich auch nach eventueller Vereisung leicht ausziehen zu lassen. Zusätzlich empfiehlt sich festes, knöchelhohes Schuhwerk, dessen Öffnungen vom Hosenbein abgedeckt werden.

2. Füllen Sie Flüssigstickstoff immer nur langsam um, um Ihre Ausrüstung vor thermischen Schockwirkungen zu schützen. Verwenden Sie nur ausreichend kältefeste Behältnisse, und geben Sie *nie* flüssigen Stickstoff in einen luftdicht verschlossenen Behälter ohne Überdruckventil.

3. Flüssiger Stickstoff reichert sich bei Luftkontakt langsam mit kondensiertem Sauerstoff an. Wenn ein wesentlicher Teil des Flüssigstickstoffs aus einem Behälter verdampft ist, sollte die verbleibende Flüssigkeit vor Verwendung auf ihre Zusammensetzung hin geprüft werden. Dies gilt insbesondere bezüglich Anwendungen, wo ein hoher Sauerstoffgehalt in dem vermeintlichen Flüssigstickstoff zu Explosions- oder anderen Gefahren führen könnte.

Gewicht des Geräts

WARNUNG

Das DSC 2010 CE ist zu schwer, um von einer Person alleine sicher getragen werden zu können. Heben oder tragen Sie das Gerät nie ohne die Hilfe einer zweiten Person.

Verbrennungsgefahren

Die Oberflächen einer Meßzelle können während und nach einem Versuch heiß genug sein, um ernsthafte Verbrennungen hervorzurufen. Lassen Sie eine Meßzelle nach Durchführung eines Versuchs auf Zimmertemperatur abkühlen, bevor Sie sie berühren.

Wenn Sie Kälteversuche durchführen, sollten Sie daran denken, daß tiefe Temperaturen ebenso zu Verbrennungen führen können wie hohe. Lassen Sie eine Meßzelle in jedem Fall zur Zimmertemperatur zurückkehren, bevor Sie irgend etwas in ihrem Inneren berühren.

Technische Daten

Hinweis: Nur die mit Toleranzangaben versehenen Werte stellen garantierte Spezifikationen dar. Alle ohne Toleranzen angegebenen Werte sind unverbindlich und sollen lediglich zu Informationszwecken dienen.

DSC 2920 CE

Abmessungen	Länge 45,5 cm Breite 58,5 cm Höhe 49,5 cm
Gewicht (ca.)	18 kg
Stromversorgung	120 V ±10% 50 oder 60 Hz 1000 VA
Umgebungstemperatur (Betrieb)	15 bis 30 °C
Schutzisolierung	Elektrische Trennung zwischen Schaltkreisen, die gefährliche Spannungen führen, und SELV-Schaltkreisen erfüllt die Anforderungen an verstärkte Schutzisolierung ("reinforced insulation") nach IEC-950 und IEC-1010.

Standard-DDK-Zelle

Abmessungen	Tiefe 24 cm Breite 13,5 cm Höhe 18,8 cm
Gewicht (ca.)	1,7 kg
Betriebstemperatur	Umgebungstemperatur bis 725°C (über 600°C nur bei Inertgasspülung) (bis -150°C mit LNCA oder Schnellkühlaufsatz; -70°C bis -400°C mit RCS)

ACHTUNG:

Einwirkung von oxidierenden Atmosphären bei Temperaturen oberhalb von 450 °C über längere Zeiträume verkürzt die Lebensdauer einer Meßzelle.

Kühlrate	abhängig von Kühlgerät und Betriebstemperatur
Probengröße	0,5 bis 100 mg (nominal)
Probenvolumen	10 mm^3 in hermetischen Tiegeln
Probentiegel	offene und hermetische Tiegel aus verschiedenen Materialien sind erhältlich
Betriebsdruck	Normaldruck bis 266 Pa (2 torr)
Gasspülung	vorgeheizt, maximal 200 ml/min, typischerweise 25 bis 50 ml/min
Empfohlene Spülgase	Druckluft, Argon, Helium, Stickstoff, Sauerstoff
Zellenvolumen	2 cm^3
Temperaturwiederholbarkeit	± 0,1 K
Differenzial-Thermoelemente	Chromel - Konstantan (Typ E)
Proben-Thermoelement	Chromel - Alumel (Typ K)
Steuer-Thermoelement	Platinel® II
Kalorimetrische Empfindlichkeit	0,2 µW (rms)
Konstante kalorimetrische Empfindlichkeit	± 2,5% von -100 bis 500 °C
Kalorimetrische Genauigkeit	1% (für Metallproben)
Basislinienrauschen	0,1 µW (rms)

Platinel ist ein eingetragenes Warenzeichen von Engelhard Industries.

Doppelproben-DDK-Zelle

Abmessungen	Tiefe 24 cm Breite 13,5 cm Höhe 18,8 cm
Gewicht (ca.)	1,7 kg

Die übrigen Eigenschaften der Doppelproben-DDK-Zelle ähneln denen der Standard-DDK-Zelle und sind vom gewählten Spülgas und Zellendruck abhängig. Bei Kälteversuchen kann die Doppelproben-DDK-Zelle ein deutlich schlechteres Basislinienverhalten aufweisen als die Standard-DDK-Zelle.

CE-Spezifikationen

Sicherheit

Das DSC 2920 CE erfüllt folgende Sicherheitsnormen der EG-Richtlinie 73/23/EEC, wie durch 93/68/EEC ergänzt:

- EN 61010-1/1993 + A2/1995, Installationskategorie II
- EN 61010-2-010/1994

Elektromagnetische Verträglichkeit

Das DSC 2920 CE erfüllt die folgenden EMV-Spezifikationen der EG-Richtlinie 89/336/EEC (EMV-Richtlinie):

- Emissionen:

  EN 55022: 1995, Klasse B (30 bis 1000 MHz) Strahlung

  EN 55022: 1995, Klasse B (0,15 bis 30 MHz) Leitung

- Störsicherheit:

  EN 50082-1: 1992 Elektromagnetische Verträglichkeit-Allgemeine Störsicherheitsnorm, Teil 1: Wohnung, Büro und leichte Industrie

  - IEC 801-2: 1991, 8 kV Luftentladung
  - IEC 801-2: 27 bis 500 MHz, 3 V/m.
    Keine Reaktion oberhalb von 10 µW (55 nV) Wärmestrom (ΔE_t) und 0,01°C Probentemperatur.
  - IEC 801-4: 1988 Schnelle Gleichtakttransienten, 1 kV Wechselspannung

1. Installation des DSC 2920 CE

Ihr DSC 2920 CE wurde vor der Auslieferung auf mechanische und elektronische Fehlerfreiheit geprüft, so daß es nach Installation gemäß dieser Anleitung sofort betriebsbereit sein wird. Der Installationsvorgang setzt sich aus den folgenden Arbeiten zusammen:

- Auspacken des Meßmoduls
- Überprüfen der Lieferung auf Vollständigkeit und Unversehrtheit
- Aufstellen und Anschließen des Moduls an eine TA-Steuereinheit
- Anschließen der Stromversorgung, der Gasleitungen und etwaiger Zubehörgeräte
- Installieren der gewünschten Meßzelle

Wenn Sie möchten, daß ein Techniker von TA Instruments Ihr DSC 2920 CE betriebsfertig installiert, rufen Sie uns an, um einen Termin zu vereinbaren.

1.1 Auspacken des DSC 2920 CE

Hinweis:

Es empfiehlt sich, sämtliche Teile der Originalverpackung aufzubewahren, falls sich zu einem späteren Zeitpunkt die Notwendigkeit ergibt, das Gerät nochmals für den Versand zu verpacken.

Warnung

Zum Auspacken des DSC 2929 CE werden Sie die Hilfe einer zweiten Person benötigen. Versuchen Sie es nicht alleine!

1. Öffnen Sie den Versandkarton und entnehmen Sie den Zubehör-Karton.
2. Nehmen Sie den Stabilisier-Einsatz aus dem Versandkarton heraus.
3. Fassen Sie das Gerät an einer Seite, während Ihr Assistent es an der gegenüberliegenden Seite faßt. Heben Sie nun beide gleichzeitig das Gerät langsam aus dem Versandkarton.

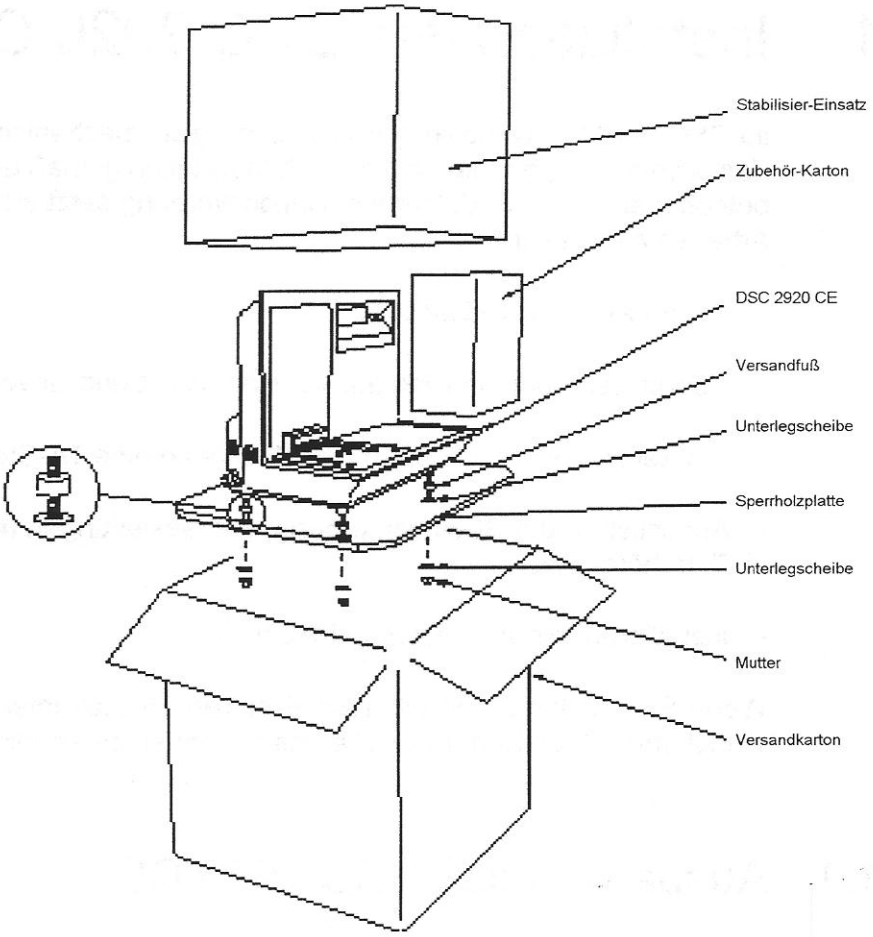


Abbildung 1.1 — Die Versandverpackung des DSC 2920 CE

4. Stellen Sie das Gerät so auf den Rand eines Tisches, daß zwei der Muttern von unten her zugänglich sind (s. Abb. 1.2) und bitten Sie Ihren Assistenten, es **so lange festzuhalten, wie es sich in dieser Position befindet.**

5. Schrauben Sie, während das Gerät von einer zweiten Person festgehalten wird, die beiden Muttern mit einem Schraubenschlüssel ab und legen Sie diese zusammen mit den Unterlegscheiben beiseite. Heben Sie das Gerät dann zusammen mit Ihrem Assistenten und drehen Sie es, so daß die anderen beiden Muttern von unten her zugänglich sind. **Das Gerät muß weiterhin von einer zweiten Person festgehalten werden, solange es sich in dieser Position befindet.**

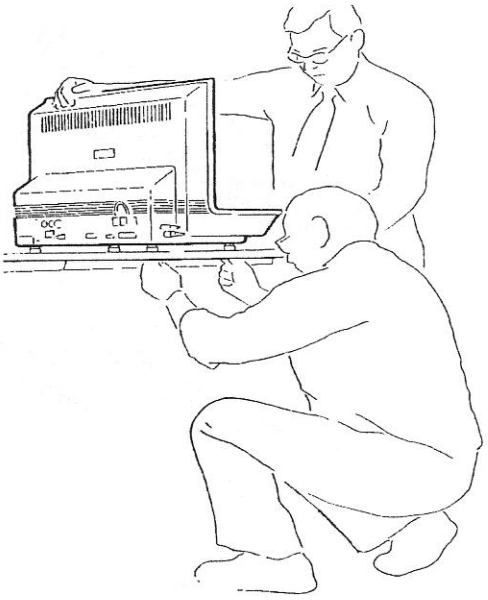


Abbildung 1.2 — Entfernen der Sperrholzplatte

6. Schrauben Sie die anderen beiden Muttern ab und legen Sie diese zusammen mit den Unterlegscheiben beiseite.

7. Lassen Sie das gesamte Gerät von Ihrem Assistenten anheben, während Sie die Sperrholzplatte abziehen.

8. Stellen Sie das Gerät ganz auf den Tisch. Bitten Sie Ihren Assistenten, eine Seite anzuheben, während Sie die beiden zugänglichen Versandfüße (Gummi) abschrauben. Lassen Sie dann die Gegenüberliegende Seite des Geräts anheben, um die anderen beiden Versandfüße abzuschrauben.

9. Lassen Sie Ihren Assistenten wiederum erst eine und dann die gegenüberliegende Seite des Geräts anheben, während Sie mit Hilfe eines Schraubenschlüssels die vier Standfüße anschrauben (s. Abbildung 1.3).

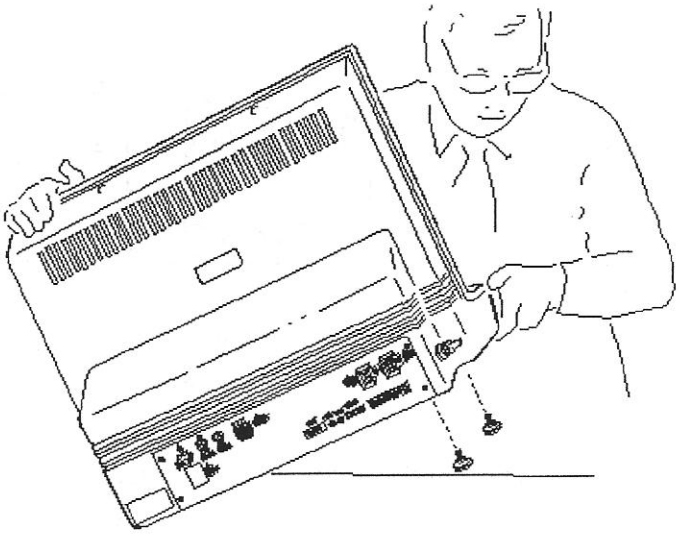


Abbildung 1.3 — Anschrauben der Standfüße

1.1.1 Verpacken des DSC 2920 CE zum Versand

Richten Sie sich sinngemäß rückwärts nach der Anleitung zum Auspacken in Abschnitt 1.1, um die Originalverpackung wiederherzustellen.

1.2 Aufstellen des Geräts

1.2.1 Überprüfen der Lieferung

Prüfen Sie Ihre Lieferung während und nach dem Auspacken sorgfältig auf Anzeichen von Transportschäden, und vergewissern Sie sich, daß alle auf dem Lieferschein verzeichneten Teile tatsächlich geliefert wurden.

- Sollten Transportschäden festzustellen sein, benachrichtigen Sie unverzüglich das Transportunternehmen und TA Instruments.
- Sollte die Lieferung unvollständig sein, bzw. nicht mit dem Lieferschein übereinstimmen, benachrichtigen Sie TA Instruments.

1.2.2 Wählen eines geeigneten Aufstellorts

Um später Messungen mit größtmöglicher Genauigkeit durchführen zu können, sollten Sie Ihr DSC 2920 CE so aufstellen, daß störende Umwelteinflüsse möglichst weitgehend ausgeschlossen werden. Beachten Sie bei der Auswahl und Vorbereitung eines geeigneten Aufstellortes folgende Punkte:

- Das Modul sollte auf einer ebenen, stabilen, sauberen, hitzebeständigen und feuerfesten Fläche stehen.
- Der gewählte Raum sollte keinen starken Temperaturschwankungen unterworfen sein. Empfohlen wird eine Umgebungstemperatur im Bereich von 15 bis 30 °C.
- Vorder- und Rückseite des Moduls müssen gut zugänglich sein.
- Denken Sie auch an den Platz, den Sie später eventuell für verschiedene Hilfsgeräte brauchen werden.
- Sorgen Sie für ausreichende Belüftung, ohne jedoch das Modul Zugluft-einflüssen auszusetzen.
- Staubige oder feuchte Umgebungen eignen sich nicht zum Betrieb von TA-Systemen.
- Brennbare Substanzen sollten nicht in der Nähe des Moduls aufbewahrt werden.
- Der Aufstellort sollte keiner direkten Sonneneinstrahlung ausgesetzt sein.
- Analysenmodul und TA-Steuereinheit müssen aufgrund der GPIB-Kabel-reichweite nah beieinander aufgestellt werden.
- Das DSC 2920 CE benötigt eine Betriebsspannung von nominal 120 V bei 50 oder 60 Hz, die mit 15 A belastet werden kann. Wenn Sie nicht bereits über eine solche Spannungsquelle verfügen, werden Sie zur Verwendung des 220 V-Lichtnetzes einen geeigneten Transformator zwischenschalten müssen.
- Versuche, in deren Verlauf die Meßzelle gekühlt werden soll, erfordern die erreichbare Nähe einer Druckluftquelle. Vermutlich werden Sie für einige Ihrer Versuche auch verschiedene andere Spülgase verwenden wollen.

ACHTUNG:

Sollte Ihr DSC 2920 CE Feuchtigkeit ausgesetzt worden sein, muß es getrocknet werden. Teile des Geräts bestehen aus keramischen Werkstoffen, deren Isoliereigenschaften durch Feuchtigkeitsaufnahme soweit beeinträchtigt werden können, daß die Einhaltung der am Anfang dieses Handbuchs aufgeführten Sicherheitsnormen nicht mehr vollständig gewährleistet ist.

Trocknen Sie ein feucht gewordenes DSC 2920 CE aus, indem Sie folgende Methode (s. Kapitel 2) ausführen:

1 Ramp at 10°C/min to 400°C
2 Isothermal for 30 min

WARNUNG

Vergewissern Sie sich vor dem Einschalten des DSC 2920 CE stets, daß die Erdleitung des Netzsteckers vorschriftsmäßig geerdet ist.

1.2.3 Anschließen der Kabel und Gasleitungen

Alle Kabel und Gasleitungen werden an der Rückseite des DSC 2920 CE angeschlossen (s. Abb. 1.4). Alle Richtungsbegriffe in Abschnitten 1.2.3.1 bis 1.2.3.5 gehen davon aus, daß Sie vor der Rückseite das Geräts stehen.

HINWEIS:

Stellen Sie alle anderen Kabelverbindungen her, bevor Sie die Netzkabel an die Betriebsspannungsquelle anschließen. Bitte drehen Sie alle an den Kabeln vorhandenen Rändelschrauben ein.

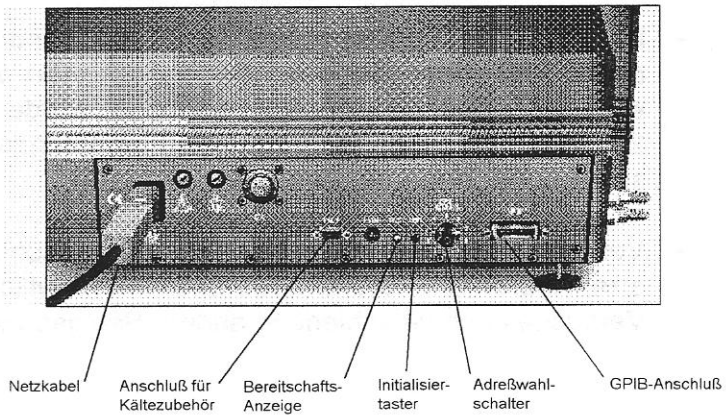


Abbildung 1.4 — Rückseite des DSC 2920 CE

ACHTUNG:

Ziehen Sie zum Trennen einer Steckverbindung nie am Kabel, sondern stets am Stecker selbst.

WARNUNG

Suchen Sie beim Verlegen von Kabeln und Leitungen nicht den kürzesten, sondern den sichersten Weg. Achten Sie insbesondere darauf, keine Stolpergefahren zu schaffen.

1.2.3.1 Anschließen des GPIB-Kabels

Stellen Sie die GPIB-Verbindung zwischen Modul und Steuereinheit wie folgt her:

1. Schließen Sie das GPIB-Kabel am GPIB-Anschluß des Moduls (s. Abbildung 1.4) an. Das GPIB-Kabel ist daran erkennbar, daß es mit seinen Steckern als einziges in diesen Anschluß paßt.

2. Schrauben Sie den Stecker am Modulgehäuse fest.

3. Schließen Sie das andere Ende des GPIB-Kabels an den GPIB-Anschluß Ihrer TA-Steuereinheit oder an den GPIB-Anschluß eines bereits an die Steuereinheit angeschlossenen Moduls an. Schrauben Sie auch diesen Stecker fest.

4. Stellen Sie am Adreßwahlschalter des Moduls (s. Abbildung 1.5) eine GPIB-Adresse zwischen 1 und 9 ein, die von keinem anderen Gerät in Ihrem TA-System benutzt wird.

HINWEIS:

Wenn an zwei oder mehr Geräten in Ihrem System dieselbe GPIB-Adresse eingestellt ist, wird die Steuereinheit die Meßmodule nicht ansprechen können.

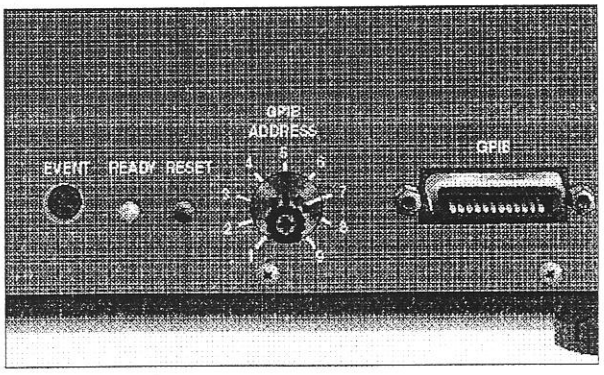


Abbildung 1.5 — Adreßwahlschalter (hier auf GPIB-Adresse 7 eingestellt)

Hinweis:

Die GPIB-Adresse eines korrekt angeschlossenen Meßmoduls wird beim Systemstart angezeigt. Zusätzlich kann die GPIB-Adresse eines Moduls auf der Modul-Statusanzeige abgerufen werden.

Hinweis:

Wenn Sie die GPIB-Adresse eines eingeschalteten Meßmoduls ändern, wird die neue Adresse erst nach erneuter Initialisierung des Moduls wirksam. Drücken Sie dazu den Initialisiertaster (Beschriftung: "RESET"; s. Abbildung 1.4), und warten Sie nach dem Loslassen des Tasters ca. 30 Sekunden, bis die Bereitschaftsanzeige (Beschriftung: "READY") stetig leuchtet. Folgen Sie dann der Anleitung im Bedienerhandbuch Ihrer Steuereinheit, um das Modul online zu bringen.

1.2.3.2 Anschließen der Spülgasleitung

Oft will man die Atmosphäre, der die Probe während eines Versuchs ausgesetzt ist, durch Einleitung eines Spülgases genau bekannter Zusammensetzung kontrollieren. Entsprechende Gasquellen sind wie folgt an das DSC 2920 CE anzuschließen:

1. Finden Sie den Spülgasanschluß (Beschriftung: "PURGE") hinten rechts am Modulgehäuse (s. Abbildung 1.6).

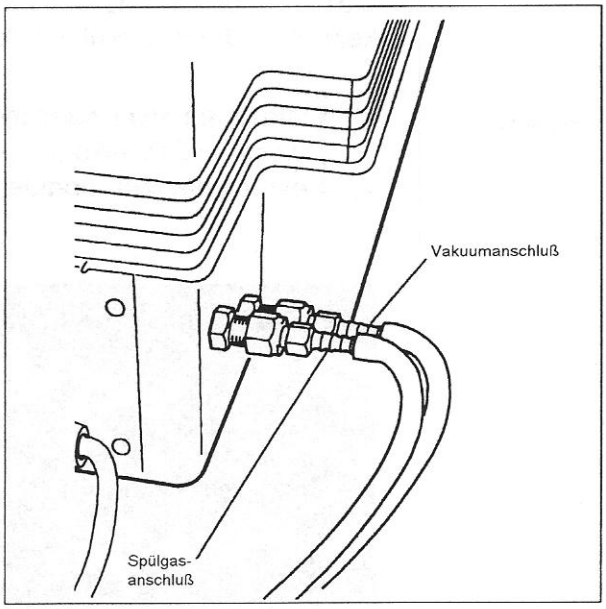


Abbildung 1.6 — Der Spülgasanschluß und der Vakuumanschluß

2. Vergewissern Sie sich, daß Ihre Spülgasquelle zwischen 5 und 30 psi (34 bis 207 kPa) abgibt, und daß ein Volumenstromregler zwischengeschaltet ist, der auf bis zu 200 ml/min eingestellt werden kann.

WARNUNG

Von der Einleitung explosiver Gase in das DSC 2920 CE wird aus Sicherheitsgründen stark abgeraten!

ACHTUNG:

Die Einleitung ätzender Gase verkürzt die Lebensdauer von Modul und Meßzelle.

WARNUNG

Bei Verwendung von Sauerstoff als Spülgas muß zur Vermeidung stark exothermer Reaktionen stets sichergestellt werden, daß die Meßzelle frei von brennbaren Rückständen ist. Das Empfohlene Verfahren zur Reinigung einer Meßzelle ist in Abschnitt 3.1.2 beschrieben. Es sollte in gewöhnlicher Luft durchgeführt werden, bevor die Zellenatmosphäre mit Sauerstoff angereichert wird.

3. Schließen Sie Ihre Spülgasquelle mit einem Stück Schlauch von ¼ Zoll Innendurchmesser an den Spülgasanschluß an.

1.2.3.3 Anschließen der Vakuumleitung

Bei Versuchen, in denen gasförmige Zersetzungsprodukte aus der Probe entweichen, können diese durch den Vakuumanschluß abgesaugt werden. Bei Kälteversuchen dient derselbe Anschluß zur Trockenhaltung der Meßzelle.

1. Finden Sie den Vakuumanschluß (Beschriftung: "VACUUM") hinten rechts am Modulgehäuse (s. Abbildung 1.6).

2. Schließen Sie Ihre Vakuumpumpe bzw. Gasquelle mit einem Stück Schlauch von ¼ Zoll Innendurchmesser an den Vakuumanschluß an.

HINWEIS:

Bei Kälteversuchen empfiehlt es sich, getrockneten Stickstoff mit 100 bis 150 ml/min in den Vakuumanschluß einzuleiten: Dies wirkt einer Verfälschung der Meßergebnisse durch innerhalb der Zelle kondensierende Feuchtigkeit entgegen.

1.2.3.4 Anschließen der Kühlgasleitung

Schließen Sie die Kühlgasleitung wie folgt an:

1. Finden Sie den Kühlgasanschluß (Beschriftung: "COOLING GAS – 120 psi maximum") hinten links am Modulgehäuse (s. Abbildung 1.7). Im Gegensatz zu den anderen Gasanschlüssen besitzt der Kühlgasanschluß ein Schraubgewinde.

2. Vergewissern Sie sich, daß die anzuschließende Kühlgasquelle auf einen Druck im Bereich von 20 bis 120 psi (138 bis 827 kPa) eingestellt ist.

ACHTUNG:

Innerhalb des Moduls strömt das Kühlgas durch ein Druckventil, welches bei 15 psi (103 kPa) öffnet. Achten Sie daher darauf, daß der angelegte Kühlgasdruck diesen Wert während eines Versuchs nie unterschreitet.

3. Schließen Sie Ihre Kühlgasquelle mit einer Druckleitung an den Kühlgasanschluß an.

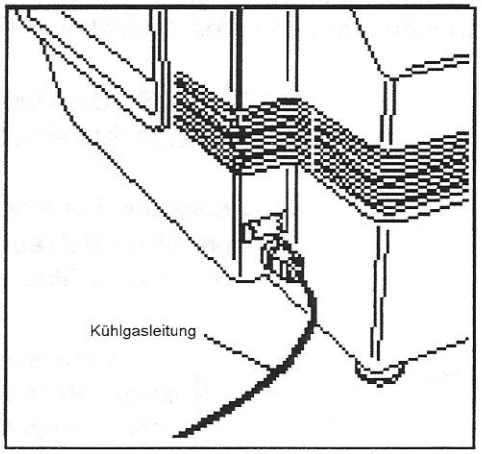


Abbildung 1.7 — Der Kühlgasanschluß des DSC 2920 CE

Hinweis:

Für die Durchführung von Kälteversuchen mit einer Standard-DDK-Zelle empfiehlt sich zur Vibrationsdämpfung die Verwendung eines offenen Dichtrings zwischen Zelle und Zellenhaube. Im Lieferumfang des Schnellkühlaufsatzes ist ein offener Dichtring enthalten. Sollten Sie keinen offenen Dichtring haben, können Sie entweder bei TA Instruments einen bestellen, oder selbst aus einem gewöhnlichen Zellendichtring ein ca. 10 mm langes Stück herausschneiden.

1.2.3.5 Anschließen der Betriebsspannung

Hinweis:

Im Lieferumfang des DSC 2920 CE ist ein Ferrit-abgeschirmtes Netzkabel enthalten. Die Einhaltung der auf Seite xiii aufgeführten EMV-Normen ist nur dann gewährleistet, wenn das Gerät mit dem original-Netzkabel betrieben wird.

Achtung:

Schließen Sie alle anderen Kabel und alle Gasleitungen an, bevor Sie das Netzkabel an die Betriebsspannungsquelle anschließen.

1. Vergewissern Sie sich, daß das Modul ausgeschaltet ist (Schalter "POWER" auf Stellung "0"; s. Abbildung 1.8).

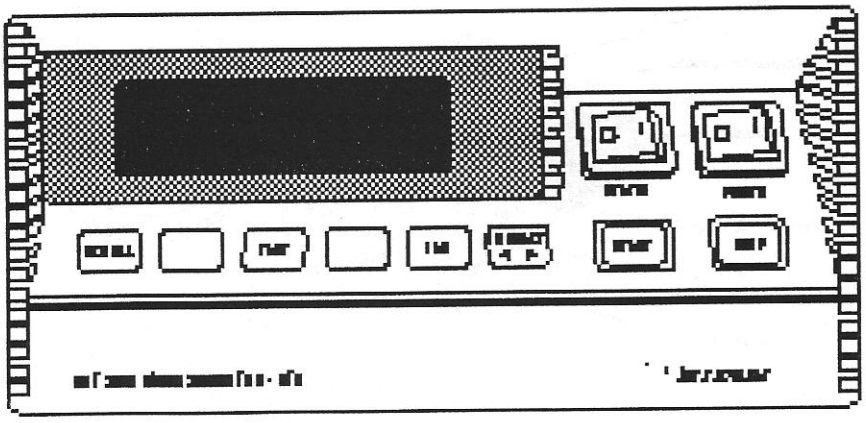


Abbildung 1.8 — Bedienfeld des DSC 2920 CE

2. Schließen Sie das Netzkabel am Modul an.

ACHTUNG:

Das DSC 2920 CE benötigt eine Betriebsspannung von 115 V +/-10% bei 50 oder 60 Hz. Schließen Sie das Netzkabel nicht direkt an das deutsche 220 V-Lichtnetz an. Im deutschen Sprachraum wird in der Regel ein Transformator zur Spannungsversorgung notwendig sein. Vergewissern Sie sich, daß die Spezifikationen Ihrer Spannungsquelle die Anforderungen des Geräts (s. Aufkleber neben dem Netzanschluß) erfüllen, bevor Sie das Netzkabel anschließen. Der Versuch, eine ungeeignete Spannungsquelle zu verwenden, kann die sofortige Zerstörung des Geräts zur Folge haben.

3. Schließen Sie das Netzkabel an eine geeignete Spannungsquelle an.

HINWEIS:

Das DSC 2920 CE benötigt spezielle Meßzellen. Es ist nicht kompatibel mit den Meßzellen seiner Vorgängermodelle.

1.3 Installation einer Standard-DDK-Zelle oder Doppelproben-DDK-Zelle

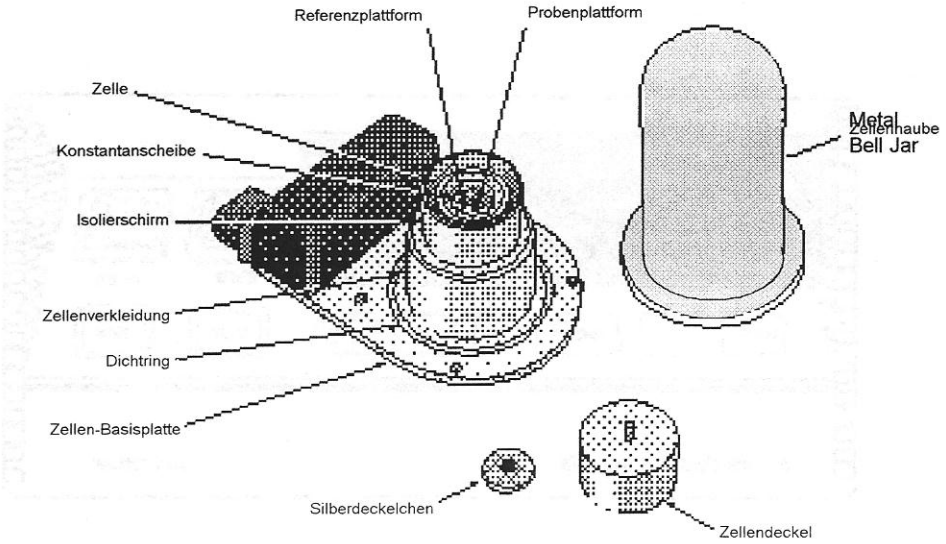


Abbildung 1.9 — Standard-DDK-Zelle

Führen Sie die folgenden Schritte aus, um eine Standard-DDK-Zelle oder Doppelproben-DDK-Zelle auf Ihrem DSC 2920 CE zu installieren. (Die Schritte zur Installation einer Doppelproben-DDK-Zelle sind identisch mit denen zur Installation einer Standard-DDK-Zelle.)

1. Falls die zu installierende Zelle neu ist, entfernen Sie alle Teile der Originalverpackung, einschließlich aller Polyethylen-Folie und allen Klebebands.

2. Nehmen Sie die metallene Zellenhaube (s. Abbildung 1.9) von der zu installierenden Zelle ab.

3. Abbildung 1.10 zeigt die Führungsschienen des DSC 2920 CE. Schieben Sie die Zelle wie in Abbildung 1.11 angedeutet soweit zwischen die Führungsschienen ein, daß die Stecker der Zelle in den entsprechenden Anschlüssen des Moduls sitzen.

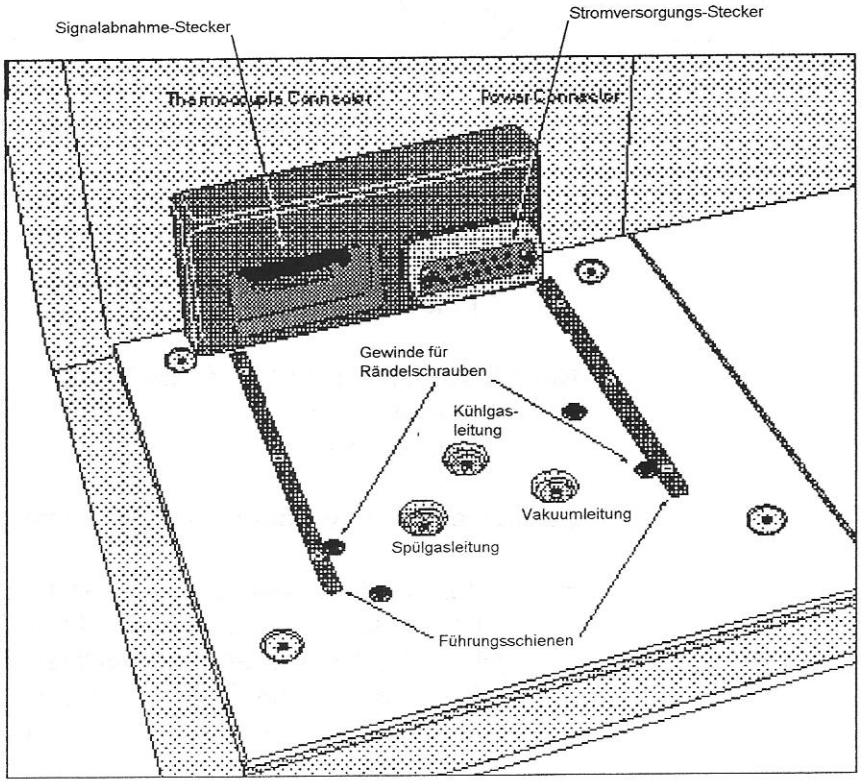


Abbildung 1.10 — Die Meßzellen-Schnittstelle des DSC 2920 CE

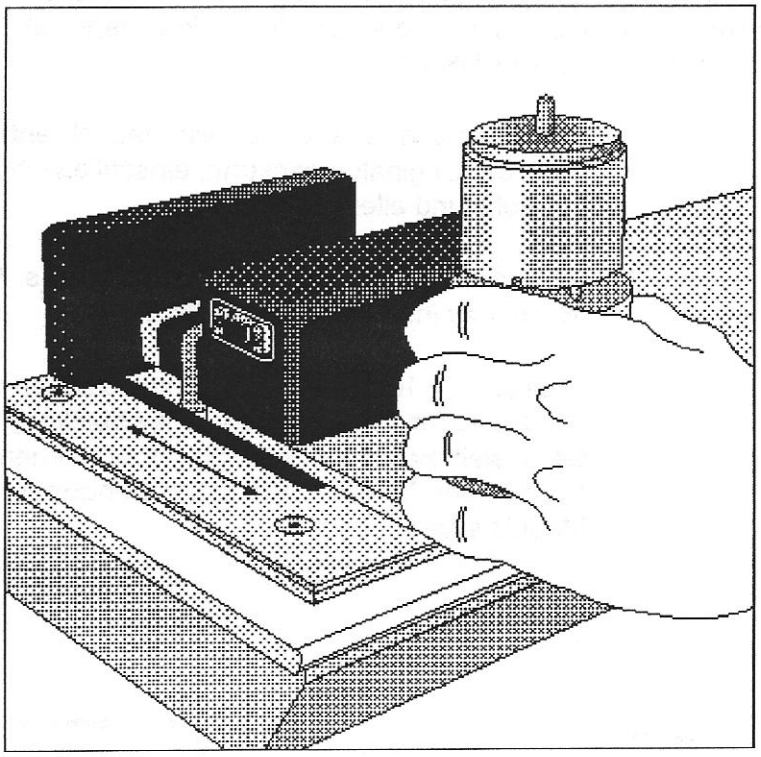


Abbildung 1.11 — Aufschieben einer Meßzelle auf das DSC 2920 CE

4. Sobald alle elektrischen Kontakte zwischen Zelle und Modul hergestellt sind, erscheint der folgende Text auf der Anzeige:

   Establishing contact with cell.

Nach kurzer Zeit erscheint die Meldung:

Contact complete.
DSC Standard.

Danach erscheint wieder die normale Statusanzeige.

5. Drehen Sie die beiden Zellenbefestigungsschrauben (Rändelschrauben) aus dem Zubehörkarton wie in Abbildung 1.12 gezeigt ein. Ziehen Sie die Schrauben langsam mit der bloßen Hand fingerfest an, um dichte Gasleitungsverbindungen zwischen Zelle und Modul zu gewährleisten.

ACHTUNG:

Verwenden Sie nie Zangen oder andere Werkzeuge zum Festziehen der Zellenbefestigungsschrauben.

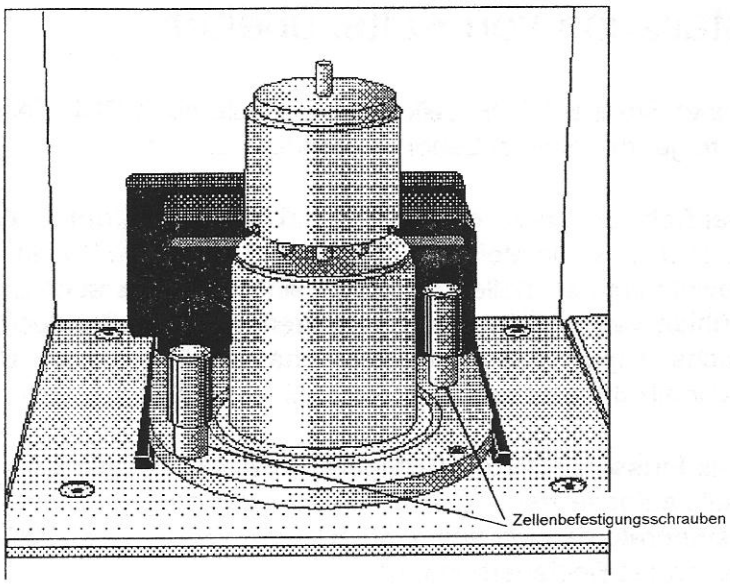


Abbildung 1.12 — Installierte DDK-Zelle mit Zellenbefestigungsschrauben

WARNUNG

Aus Sicherheitsgründen bleibt die Stromzufuhr zu einer Meßzelle gesperrt, so lange nicht beide Zellenbefestigungsschrauben vollständig eingedreht sind. Sie können mit dem DSC 2920 CE keine Versuche durchführen, ohne die Zelle vorschriftsmäßig befestigt zu haben.

6. Legen Sie den Dichtring in seine Aussparung ein, und vergewissern Sie sich, daß er rundherum flach auf dem Boden der Aussparung aufliegt.

7. Stellen Sie die Zellenhaube auf die Zelle.

1.4 Installation von Kältezubehör

Mit einer Standard-DDK-Zelle oder Doppelproben-DDK-Zelle kann je nach Bedarf folgendes Kältezubehör verwendet werden:

- Der **Schnellkühlaufsatz für DDK-Zellen (DSC Cooling Can)** wird bei Bedarf einfach über die Meßzelle gestellt und mit einem Kältemittel gefüllt. Er kann sowohl zum schnellen Abkühlen einer Zelle als auch zum programmierten Kühlen verwendet werden; in letzterem Fall muß jedoch während des Versuchs immer wieder Kältemittel nachgefüllt werden. Die Installation des Schnellkühlaufsatzes ist in Abschnitt 1.4.1 beschrieben.

- Das **Flüssigstickstoff-Kühlgerät (LNCA)** ermöglicht mit Hilfe eines auf die Zelle aufgesetzten LNCA-Kühlkopfes das programmierte Kühlen der Zelle im Temperaturbereich von -150 °C bis 725 °C. Das LNCA verfügt über ein separates Bedienerhandbuch.

- Das **Kompressions-Kühlgerät (RCS)** arbeitet nach dem Prinzip eines Kühlschranks. Der auf die Zelle aufgesetzte RCS-Kühlkopf kann diese im Temperaturbereich von -70 °C bis 400 °C kühlen, wobei die erreichbare Kühlrate von der Temperatur abhängig ist. Das RCS und seine Installation sind in Kapitel 5 beschrieben.

1.4.1 Installation des Schnellkühlaufsatzes für DDK-Zellen

Der Schnellkühlaufsatz ist im wesentlichen eine metallene Dose, deren unterer Teil genau auf eine Standard- oder Doppelproben-DDK-Zelle paßt und deren oberer Teil mit einem Kältemittel (z.B. Flüssigstickstoff) gefüllt wird. Im Lieferumfang des Schnellkühlaufsatzes sind eine offene Zellenhaube, ein offener Zellenhauben-Dichtring und ein Abstandhalter aus Aluminium enthalten. Führen Sie die folgenden Schritte aus, um einen Schnellkühlaufsatz zu installieren:

1. Nehmen Sie die Zellenhaube von der Meßzelle ab.

2. Entfernen Sie den Zellenhauben-Dichtring, und legen Sie den mit dem Schnellkühlaufsatz gelieferten, offenen Dichtring ein.

3. Setzen Sie den Abstandhalter wie in Abbildung 1.13 angedeutet auf die Meßzelle auf.

4. Stellen Sie den Schnellkühlaufsatz auf die Meßzelle.

5. Stellen Sie die mit dem Schnellkühlaufsatz gelieferte, offene Zellenhaube über die Meßzelle und den Schnellkühlaufsatz.

HINWEIS:

Bei Kälteversuchen sollte sichergestellt werden, daß das durch den Spülgasanschluß eingeleitete Spülgas trocken ist. Zusätzlich empfiehlt es sich, getrockneten Stickstoff mit 100 bis 150 ml/min in den Vakuumanschluß einzuleiten: Dies wirkt einer Verfälschung der Meßergebnisse durch innerhalb der Zelle kondensierende Feuchtigkeit entgegen.

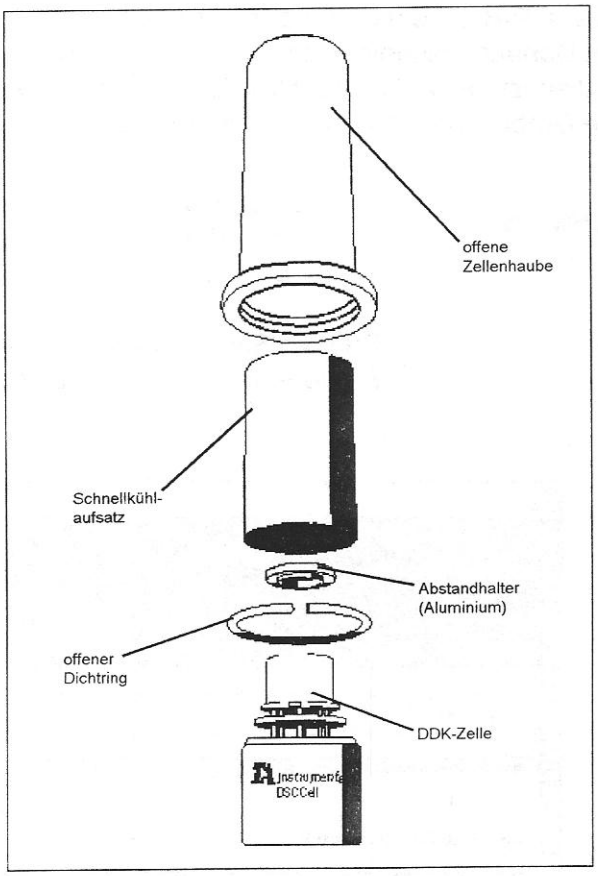


Abbildung 1.13 — Installieren des Schnellkühlaufsatzes

1.5 Einschalten des DSC 2920 CE

1. Vergewissern Sie sich, daß alle Kabel und Leitungen korrekt angeschlossen sind.

2. Schalten Sie das DSC 2920 CE ein, indem Sie den Netzschalter ("POWER") in die Stellung "1" bringen.

Hinweis: Niedrige Betriebsspannung kann zum Flackern der POWER- und HEATER-Schalter führen.

3. Das Modul führt einen automatischen Selbsttest durch. Beobachten Sie während des automatischen Selbsttests die Modulanzeige, und notieren Sie etwaige Fehlermeldungen. Sollte ein Fehler auftreten, wenden Sie sich mit einer möglichst vollständigen Fehlerbeschreibung an Ihren TA Instruments-Kundendienst.

Nach erfolgreichem Abschluß des automatischen Selbsttests werden Modulstatus, GPIB-Adresse und zur Verfügung stehender Meßdatenspeicher angezeigt. Danach erscheinen ein urheberrechtlicher Hinweis und, falls eine Meßzelle installiert ist, die Zellenidentifikation. Schließlich signalisiert die Bereitschaftsanzeige (Abbildung 1.14) eine erfolgreich abgeschlossene Initialisierung.

Hinweis: Lassen Sie Ihr DSC 2920 CE vor der Durchführung eines Versuchs mindestens eine halbe Stunde lang warmlaufen.

4. Bringen Sie das Meßmodul wie im Bedienerhandbuch Ihrer Steuereinheit beschrieben online.

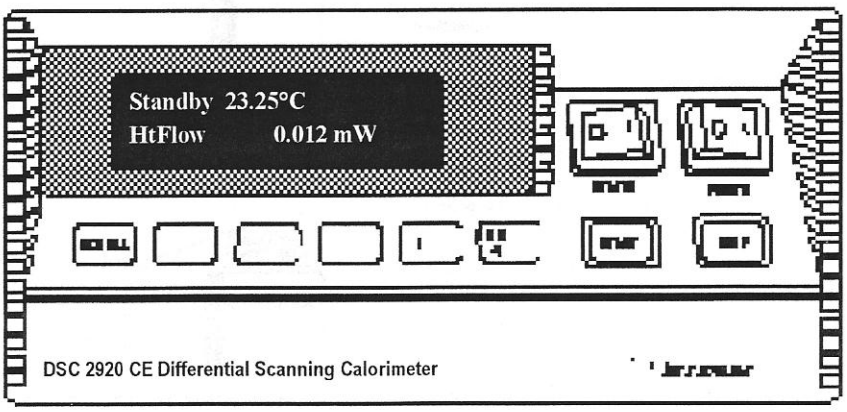


Abbildung 1.14 — Bereitschaftsanzeige des DSC 2920 CE

1.5.1 Ausschalten oder laufenlassen?

Alle Komponenten Ihres TA-Systems sind für sehr lange Einschaltzeiten ausgelegt. Das DSC 2920 CE wird, ebenso wie Ihre Steuereinheit und alle anderen Meßmodule, zuverlässiger funktionieren, wenn seine Elektronik nicht mit unnötigen Abkühl- und Warmlaufzyklen belastet wird. Von häufigem Ein- und Ausschalten der Komponenten Ihres TA-Systems wird daher abgeraten.

Während der Durchführung von Versuchen mit anderen Meßmodulen können Sie Ihr DSC 2920 CE bedenkenlos eingeschaltet lassen – es wird den Betrieb anderer Systemkomponenten in keiner Weise stören.

Wenn Sie Ihr DSC 2920 CE für eine Dauer von mehr als fünf Tagen nicht benötigen werden, sollten Sie es auszuschalten, indem Sie die Schalter "POWER" und "HEATER" jeweils in die Stellung "0" bringen.

2. Durchführen von Versuchen mit dem DSC 2920 CE

In diesem Kapitel finden Sie Anleitungen zur Durchführung von Versuchen mit dem DSC 2920 CE in Verbindung mit einer Standard-DDK-Zelle oder Doppelproben-DDK-Zelle. Die Verwendung anderer, mit dem DSC 2920 CE kompatibler Meßzellen ist in separaten Handbüchern beschrieben.

Im Allgemeinen setzt sich die Durchführung eines DDK-Versuchs aus den folgenden Schritten zusammen:

- Vorbereiten der Probe
- Laden von Probentiegel und Referenztiegel in die Meßzelle
- Eingeben aller Versuchsparameter in die Steuereinheit
- Erstellen und Auswählen einer Methode auf der Steuereinheit
- Gegebenenfalls — Anschließen und Vorbereiten benötigter externer Geräte (z. B. Spülgasquelle, LNCA, etc.)
- Starten des Versuchs

2.1 Voraussetzungen

Bevor Sie mit der Durchführung eines Versuchs beginnen, sollten Sie

- das DSC 2920 CE entsprechend der Anleitung in Kapitel 1 installiert haben.
- eine Meßzelle der dem durchzuführenden Versuch entsprechenden Art auf dem Modul installiert haben (s. Kapitel 1).
- gegebenenfalls gewünschte optionale Erweiterungen für Ihr DSC 2920 CE installiert haben.
- alle Komponenten Ihres TA-Systems eingeschaltet haben.
- das Bedienerhandbuch Ihrer Steuereinheit studiert haben.
- das Meßmodul zur Steuereinheit online gebracht haben (s. Bedienerhandbuch Ihrer Steuereinheit).
- die installierte Meßzelle kalibriert haben (s. Abschnitt 2.2).

2.2 Kalibrieren einer Meßzelle

Um zuverlässige Meßergebnisse zu gewährleisten, muß jede Meßzelle vor der erstmaligen Inbetriebnahme und danach in regelmäßigen Abständen kalibriert werden. Die Ergebnisse der Kalibrierung werden in der Meßzelle gespeichert und bei jedem Meßzellenwechsel automatisch vom Meßmodul registriert. Das heißt, Sie können verschiedene Meßzellen abwechselnd benutzen, ohne nach jedem Zellenwechsel neu kalibrieren zu müssen.

Zur Erzielung einer genauen Kalibrierung ist es wichtig, daß ein Kalibrierlauf möglichst genau den Temperaturbereich, der für spätere Versuche benötigt wird, abdeckt. Weiterhin sollte im Interesse genauer Meßergebnisse auch bei Änderung der Heiz- oder Kühlrate, des Spülgases oder des Kältezubehörs (LNCA, RCS oder Schnellkühlaufsatz) eine Neukalibrierung stattfinden.

Nach Durchführung einer Kalibrierung können Sie die Kalibrierergebnis-Datei zur späteren Wiederverwendung auf der Festplatte der Steuereinheit speichern. Wenn Sie über eine gespeicherte Kalibrierergebnis-Datei verfügen, deren Betriebsbedingungen denen des beabsichtigten Versuchs ähnlich genug sind, können Sie anstelle einer vollständigen Neukalibrierung die gespeicherte Datei laden.

Jede Meßzelle erfordert mehrere Kalibriervorgänge, die sich je nach Meßzellentyp unterscheiden. Die folgenden Abschnitte beschreiben alle an der Standard-DDK-Zelle und der Doppelproben-DDK-Zelle durchzuführenden Kalibriervorgänge. Grundsätzlich gliedert sich jeder Kalibriervorgang in zwei Teile: Durchführung des Kalibrierlaufs und Berechnung der Kalibrierparameter aus der Meßdatendatei des Kalibrierlaufs. Die genaue Arbeitsweise hängt jeweils davon ab, mit welcher TA-Software (z. B. Thermal Solutions) Ihre Steuereinheit ausgerüstet ist. Genaue Arbeitsanleitungen für die einzelnen Kalibriervorgänge finden Sie daher im Bedienerhandbuch Ihrer TA-Software (z. B. Kapitel 4 im Thermal Solutions-Handbuch).

2.2.1 Basislinienkalibrierung

Die Basislinie einer DDK-Zelle ist die Wärmestromkurve der leeren Zelle. Aufgrund unterschiedlichen Verhaltens der Proben- und Referenzthermoelemente fallen Basislinien in der Praxis nicht exakt mit der X-Achse zusammen – daher die Basislinienkalibrierung.

In einem Basislinien-Kalibrierlauf wird die Basislinie einer DDK-Zelle über den gesamten für nachfolgende Versuche benötigten Temperaturbereich gemessen. Bei der Auswertung der Kalibrierdaten wird die Korrekturgerade mit der kleinsten Fehlerquadratsumme berechnet. Spätere Meßdaten können dann automatisch

um die Werte dieser Geraden (definiert durch Offset und Steigung) korrigiert werden. Für jede Meßzelle muß eine eigene Basislinienkalibrierung durchgeführt werden.

Abbildung 2.1 zeigt die Wärmestromkurven zweier Basislinien-Kalibrierläufe an verschiedenen Standard-DDK-Zellen von 25 bis 400 °C.

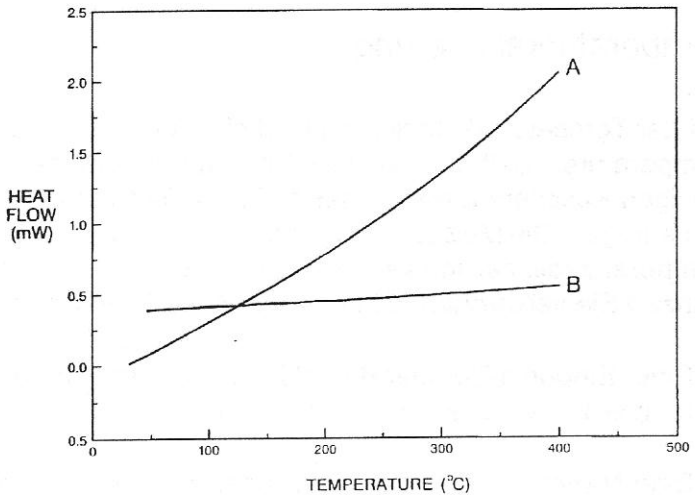


Abbildung 2.1 — Basislinien-Kalibrierung

2.2.2 Zellkonstanten-Kalibrierung

Die Zellkonstante einer Meßzelle ist das Verhältnis der tatsächlichen spezifischen Schmelzwärme einer Kalibriersubstanz (z. B. Indium) zu der unkalibriert gemessenen spezifischen Schmelzwärme derselben Substanz. Zur Bestimmung der gemessenen spezifischen Schmelzwärme wird der Flächeninhalt des Schmelzpeaks (absolute Schmelzwärme) um das Probengewicht normiert.

Die Steigung im Anfang des Schmelzpeaks (onset slope) ist ein Maß für das bei Einsatz des Schmelzvorgangs zwischen Probe und Probenthermoelement entstehende Temperaturgefälle. Theoretisch sollte der Schmelzvorgang bei einer konstanten Temperatur stattfinden. Da jedoch der Schmelzvorgang selbst der Probe Wärme entzieht, entsteht eine Temperaturdifferenz zwischen Probenthermoelement und Probe. Der Wärmedurchlaßwiderstand zwischen diesen beiden Punkten einer Meßzelle macht z.B. bei Reinheitsbestimmungen und thermokinetischen Messungen eine entsprechende Korrektur der Meßdaten erforderlich. Daher wird bei der Zellkonstanten-Kalibrierung als zweiter Kalibrierwert die Steigung im Anfang des Schmelzpeaks in der Wärmestrom-Temperatur-Kurve ermittelt und gespeichert.

Diese beiden Kalibrierwerte werden aus den Meßdaten eines Kalibrierlaufs, in dem eine Kalibriersubstanz bekannter Schmelzwärme (z. B. Indium) über ihren Schmelzpunkt hinweg erhitzt wird, gewonnen. Zur Zellkonstanten-Kalibrierung einer Doppelproben-DDK-Zelle muß für jede der beiden Probenpositionen ein eigener Kalibrierlauf durchgeführt werden. (D. h., im ersten Kalibrierlauf wird die Kalibrierprobe auf Probenposition A gestellt, während Probenposition B leer bleibt. Im zweiten Kalibrierlauf steht die Kalibrierprobe auf Probenposition B, und Probenposition A bleibt leer.)

2.2.3 Temperaturkalibrierung

Bei der Temperaturkalibrierung wird eine Meßzelle bezüglich der Messung von Temperaturen kalibriert. Wahlweise kann die Temperaturkalibrierung an einer einzigen Kalibriersubstanz oder an bis zu fünf verschiedenen Kalibriersubstanzen erfolgen. Die Meßdatendatei aus dem Zellkonstanten-Kalibrierlauf kann zur Temperaturkalibrierung verwendet werden. Je mehr verschiedene Kalibriersubstanzen Sie verwenden, desto genauer die Temperaturkalibrierung.

- Eine Einpunkt-Temperaturkalibrierung korrigiert die gemessene Probentemperatur stets um einen konstanten Wert.

- Eine Mehrpunkt-Temperaturkalibrierung korrigiert die Probentemperatur im Bereich zwischen dem niedrigsten und dem höchsten Kalibrierpunkt um den Funktionswert einer Approximationsfunktion. Unterhalb des niedrigsten Kalibrierpunktes und oberhalb des höchsten Kalibrierpunktes korrigiert sie die Probentemperatur jeweils um einen konstanten Wert.

2.2.4 Übersprech-Kalibrierung

Die Übersprech-Kalibrierung betrifft nur Doppelproben-DDK-Zellen. Sie erfordert keinen zusätzlichen Kalibrierlauf, sondern verwendet die Meßdatendateien aus den Zellkonstanten-Kalibrierläufen, um zwischen den beiden Probenpositionen der Zelle auftretende Signalübersprech-Effekte zu berechnen. Die Berechnungsergebnisse dienen zum automatischen Ausgleich solcher Störeffekte in späteren Versuchen.

2.3 Vorbereiten der Probe

2.3.1 Wahl der optimalen Probengröße

Im Allgemeinen wird für DDK-Versuche eine Probengröße von 5 bis 20 mg empfohlen. Tabelle 2.1 gibt die empfohlenen Probengrößen und Heizraten für einige Sonderfälle an:

Art der Messung	Probengröße [mg]	Heizrate [K/min]
Glasübergang	10 bis 20	10 bis 20
Schmelzpunkt	2 bis 10	5 bis 10
Kinetik (n. Borchardt & Daniels)	5 bis 10	5 bis 20
Kinetik (ASTM)	*	0,5 bis 20
spezifische Wärme	10 bis 70	20**
Reinheit	1 bis 30	5 bis 1
Oxidative Stabilität; Kristallinität	5 bis 10	5 bis 10

* Probengröße ist umgekehrt proportional zur Heizrate: Verwenden Sie bei einer hohen Heizrate eine kleine Probe; bei einer geringen Heizrate eine große Probe.

**Gilt nicht bei Einsatz von MDSC™ (s. Kapitel 6)

Tabelle 2.1 — Empfohlene Probengrößen und Heizraten

2.3.2 Physikalische Form der Probe

Bei quantitativen Messungen, oder wenn Sie an exakter Reproduzierbarkeit eines Versuchs interessiert sind, ist eine möglichst gute Wärmeleitung zwischen Thermoelement und Probe sehr wichtig. Je nach physikalischer Form der Probe sind folgende Punkte zu beachten:

- Pulver- und granulatförmige Proben sollten möglichst gleichmäßig über die gesamte Bodenfläche des Probentiegels verteilt werden.
- Wenn die Probe ein Festkörper ist, sollte ihre größte ebene Fläche auf den Boden des Tiegels gelegt werden.
- Prüfen Sie den Boden des Tiegels nach dem Verdeckeln, und drücken Sie ihn nötigenfalls gegen eine Tischplatte eben.

HINWEIS:

Der Wärmeleitkontakt zwischen dem Probentiegel und der Probenplattform in der Konstantanscheibe ist ebenso wichtig wie der Wärmeleitkontakt zwischen Probe und Tiegel.

2.3.3 Wahl geeigneter Probentiegel

Zur Verwendung mit dem DSC 2920 CE steht eine breite Auswahl von Probentiegeln in verschiedenen Materialien, Ausführungen und Größen zur Verfügung. Bestimmende Faktoren der Tiegelwahl sind in erster Linie der zulässige Temperaturbereich, der zulässige Innendruck und mögliche Wechselwirkungen zwischen Probe und Tiegelmaterial.

2.3.3.1 Material der Probentiegel

Soweit keine besonderen Anforderungen dagegensprechen, sind Aluminiumtiegel aus Kostengründen vorzuziehen. Tabelle 2.2 vergleicht die maximal zulässigen Temperaturen und Innendrücke der einzelnen Tiegelmaterialien. Neben den zulässigen Betriebsbedingungen stellen u. a. der Wärmeleitkontakt zwischen Tiegel und Probe sowie die Vermeidung unerwünschter Wechselwirkungen zwischen Probensubstanz und Tiegelmaterial wichtige Auswahlkriterien dar. Ein Versintern der Probe mit dem Tiegel, beispielsweise, kann durch Verwenden eines Graphittiegels ausgeschlossen werden.

ACHTUNG:

Obwohl die maximale zulässige Betriebstemperatur einer Standard-DDK-Zelle bei inerter Zellenatmosphäre 725 °C beträgt, dürfen die mitgelieferten Aluminiumtiegel nur bis maximal 600 °C eingesetzt werden. Messungen oberhalb von 600 °C müssen unter Verwendung von Probentiegeln aus Gold, Platin, Kupfer oder Graphit durchgeführt werden.

ACHTUNG:

Einwirkung von oxidierenden Atmosphären bei Temperaturen oberhalb von 450 °C über längere Zeiträume verkürzt die Lebensdauer einer Meßzelle.

Tiegelmaterial	Zulässiger Temperaturbereich [°C]	Zulässiger Innendruck für hermetische Tiegel
Aluminium	-180 bis 600	-
Kupfer	-180 bis 725	-
Gold	-180 bis 725	-
Platin	-180 bis 725	-
Graphit	-180 bis 725	-
Aluminium (SFI)*	-180 bis 600	-
Aluminium (hermetisch)	-180 bis 600	300 kPa (3 atm)
Eloxiertes Aluminium (hermetisch)	-180 bis 200	300 kPa (3 atm)
Gold (hermetisch)	-180 bis 725	600 kPa (6 atm)

*SFI = solid fat index

Tabelle 2.2 — Zulässige Betriebsbedingungen verschiedener Probentiegel

2.3.3.2 Art der Probentiegel

Die verschiedenen Tiegelarten und ihre jeweiligen Stärken sind im folgenden kurz beschrieben. Tabelle 2.3 auf der nächsten Seite faßt einige gängige Auswahlkriterien zusammen.

Nichthermetische Tiegel

Der nichthermetische Aluminiumtiegel ist für "typische" DDK-Versuche, die keinerlei besondere Anforderungen stellen, die häufigste Wahl. Im Vergleich zu offenen Tiegeln stellen nichthermetische Tiegel wesentlich besseren Wärmeleitkontakt zur Probe her, reduzieren thermische Gradienten innerhalb der Probe und schützen vor einem Verschütten der Probe.

Hermetische Tiegel

Hermetisch versiegelte Probentiegel bleiben auch bei hohem Innendruck (s. Tabelle 2.2) gasdicht. Sie eignen sich für Messungen an leicht flüchtigen Stoffen, an wässerigen Lösungen bei Temperaturen oberhalb von 100 °C, und für die Untersuchung von Zersetzungsvorgängen in selbstgenerierter Atmosphäre. Aufgrund ihrer größeren Masse erlauben hermetische Tiegel eine geringfügig schlechtere zeitliche Auflösung als andere Tiegelarten. (Die kalorimetrische Genauigkeit Ihrer Messungen wird durch die Tiegelwahl jedoch nicht beeinflußt.)

Beachten Sie, daß sich während eines Versuchs aufbauender Innendruck zur Verformung eines hermetischen Tiegels führen kann. Solche Verformungen werden nicht ohne Einfluß auf die Basislinie bleiben, da sich die Größe der Kontaktfläche zwischen Tiegel und Probenplattform verändern wird.

ACHTUNG:

Achten Sie bei der Verwendung hermetischer Tiegel darauf, daß der sich beim Erhitzen der Probe im Inneren des Tiegels aufbauende Druck den zulässigen Innendruck des Tiegels (s. Tabelle 2.2) nicht überschreitet. Andernfalls kann die Probe explosionsartig aus dem Tiegel austreten und dabei die Konstantanscheibe der Meßzelle beschädigen.

Offene Probentiegel

Offene Probentiegel haben keinen Deckel und eignen sich für Versuche, in denen die Probe während des Versuchs der Zellenatmosphäre ausgesetzt sein soll. (Wahlweise können für solche Versuche auch hermetische Tiegel mit gelochtem Deckel verwendet werden.)

SFI-Tiegel

SFI-Tiegel sind nach der Solid Fat Index (SFI)-Prüfnorm, für die sie ursprünglich entworfen wurden, benannt. Sie verfügen über eine spezielle Konstruktion, die Öle und Wachse daran hindert, an den Tiegelwänden emporzukriechen — und somit eine konstante Probenoberfläche sicherstellt. Dies ist z. B. bei Oxidationsmessungen sehr wichtig, da eine Vergrößerung der mit der Zellenatmosphäre in Kontakt stehenden Oberfläche zu beschleunigter Oxidation führen würde.

Probensubstanz	Messung	Geeignete Tiegelarten
Feststoff (nichtflüchtig)	Tg oder Tm	nichthermetisch, hermetisch oder offen
	oxidative Stabilität	SFI oder offen
	Cp	nichthermetisch
Feststoff (flüchtig)	Cp	hermetisch
Flüssigkeit	Kristallisation, Tg oder Tm	hermetisch, SFI oder offen
	Cp	hermetisch
	Oxidation	SFI oder offen
Wäßrige Lösung	Cp, Tm oder Tg	hermetisch aus eloxiertem Aluminium

Tabelle 2.3 — Geeignete Tiegelarten für bestimmte Messungen

2.3.4 Verdeckeln von Probentiegeln

Die Probentiegelpresse (s. Kapitel 4) dient zum Vercrimpen eines hermetischen oder nichthermetischen Probentiegels mit seinem Deckel. Vor der Benutzung muß die Probentiegelpresse entsprechend der Anleitung in Kapitel 4 für die verwendete Tiegelart vorbereitet werden.

2.3.4.1 Verdeckeln nichthermetischer Probentiegel

1. Bereiten Sie die Probentiegelpresse wie in Kapitel 4 beschrieben für nichthermetische Probentiegel vor. Wenn Sie bisher noch nicht mit der Probentiegelpresse gearbeitet haben, sollten Sie die folgenden Arbeitsschritte zunächst an einigen leeren Probentiegeln üben.

2. Wenn Sie quantitative Messungen durchzuführen beabsichtigen, wiegen Sie den Probentiegel zusammen mit seinem Deckel.

Hinweis:

Berühren Sie einen Probentiegel, der für einen quantitativen Versuch bestimmt ist, nur mit einer Pinzette: Fingerabdrücke könnten die Meßergebnisse beeinflussen.

3. Geben Sie die Probe in den Tiegel. Wenn es sich um ein Pulver oder um ein Granulat handelt, verteilen sie es gleichmäßig über die gesamte Fläche des Tiegelbodens.

4. Versehen Sie den Tiegel mit seinem Deckel:

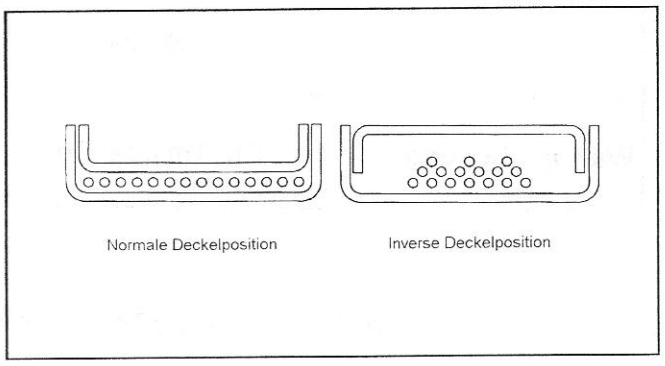


Abbildung 2.2 — Deckelpositionen für nichthermetische Tiegel

- Verwenden Sie die normale Deckelposition (konkave Seite des Deckels nach oben; s. Abbildung 2.2 links), wenn die Probe in Form eines Pulvers, Granulats oder flachen Festkörpers vorliegt.

- Verwenden Sie die inverse Deckelposition (konkave Seite des Deckels nach unten; s. Abbildung 2.2 rechts), wenn die Probe sperrig oder sehr groß ist.

Hinweis: Tiegel mit invers aufgelegten Deckeln sollten nicht gecrimpt werden.

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

6. Ziehen Sie den Hebel bis zum Anschlag herunter.

7. Stellen Sie den Hebel wieder nach oben zurück, und entnehmen Sie den Tiegel mit einer Pinzette.

8. Prüfen Sie den Tiegel: Der Tiegelboden sollte völlig eben sein, und der Crimpfalz sollte wie gerollt aussehen.

   Wenn Unebenheiten im Tiegelboden auftreten, senken Sie den unteren Stempel, indem Sie seine seitlich angebrachte Rändelschraube lockern und ihn um eine Vierteldrehung im Uhrzeigersinn drehen. Wiederholen Sie Schritte 5 bis 8 so oft wie nötig, um einen völlig ebenen Tiegelboden zu erhal-

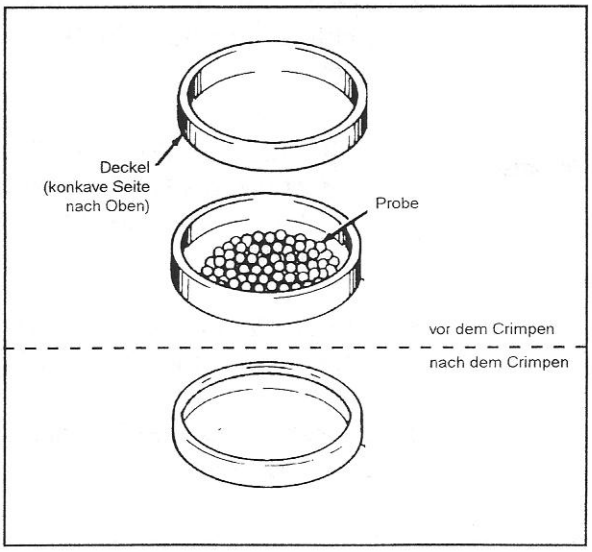


Abbildung 2.3 — Verdeckeln eines nichthermetischen Tiegels

ten. Sichern Sie den unteren Stempel anschließend mit der seitlich angebrachten Rändelschraube gegen unbeabsichtigtes Verstellen.

Hinweis:

Beim Verdeckeln sperriger Proben kann der Deckel aufreißen. Sollte sich ein Riß zeigen, muß der untere Stempel gesenkt werden.

9. Wenn Sie quantitative Messungen durchzuführen beabsichtigen, wiegen Sie den gecrimpten Tiegel und subtrahieren Sie das in Schritt 2 festgestellte Gewicht des leeren Tiegels, um das Probengewicht zu errechnen.

10. Verfahren Sie ebenso mit einem identischen, aber leeren Tiegel zur Verwendung als Referenztiegel.

Hinweis:

Beim Vorbereiten des Referenztiegels ist die gleiche Sorgfalt wie beim Vorbereiten des Probentiegels geboten. Der Tiegelboden muß eben sein.

2.3.4.2 Versiegeln hermetischer Probentiegel

1. Bereiten Sie die Probentiegelpresse wie in Kapitel 4 beschrieben für hermetische Probentiegel vor. Wenn Sie bisher noch nicht mit der Probentiegelpresse gearbeitet haben, sollten Sie die folgenden Arbeitsschritte zunächst an einigen leeren Probentiegeln üben.

2. Wenn Sie quantitative Messungen durchzuführen beabsichtigen, wiegen Sie den Probentiegel zusammen mit seinem Deckel.

Hinweis:

Berühren Sie einen Probentiegel, der für einen quantitativen Versuch bestimmt ist, nur mit einer Pinzette: Fingerabdrücke könnten die Meßergebnisse beeinflussen.

3. Geben Sie die Probe vorsichtig in den Tiegel. Achten Sie dabei darauf, nichts auf die Dichtfläche gelangen zu lassen.

4. Versehen Sie den Tiegel mit seinem Deckel (s. Abbildung 2.4) und stellen Sie ihn in den unteren Stempel der Presse.

Hinweis:

Für die Durchführung quantitativer kalorimetrischer Messungen — und insbesondere für Reinheitsbestimmungen — an festen Proben sollte der Deckel mit seiner konkaven Seite nach oben (umgekehrt wie in Abbildung 2.4 gezeigt) eingelegt werden. Auf diese Weise wird weniger Luft in den Tiegel eingeschlossen und ein besserer Wärmeleitkontakt zwischen Tiegel und Probe hergestellt.

5. Halten Sie die ebene Fläche des Formwerkzeugs (Preforming Tool) mit einer Hand an den oberen Stempel, während Sie mit der anderen Hand den Hebel bis zum Anschlag herunterziehen.

6. Stellen Sie den Hebel nach oben zurück und legen Sie das Formwerkzeug beiseite.

7. Ziehen Sie den Hebel in einer gleichmäßig durchgehenden Bewegung bis zum Anschlag herunter. Stellen Sie dann den Hebel wieder nach oben zurück, und entnehmen Sie den Tiegel mit einer Pinzette.

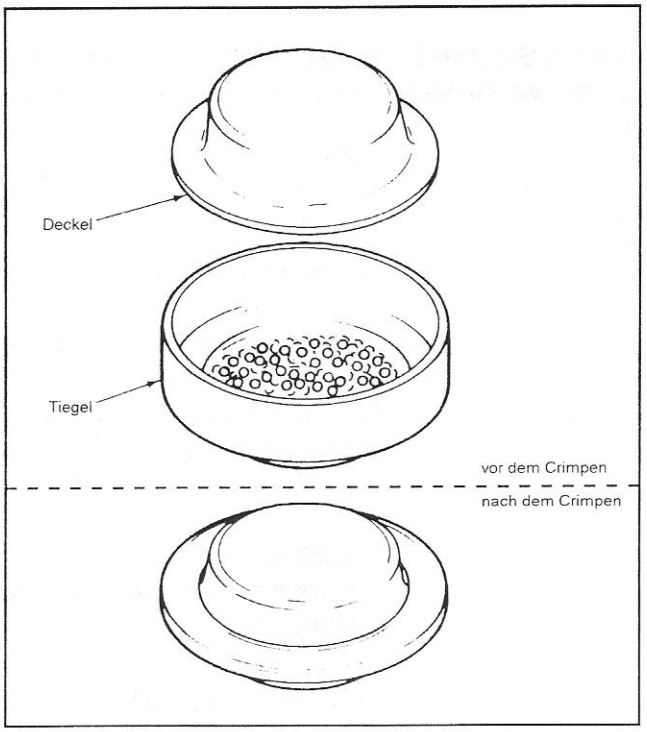


Abbildung 2.4 — Verdeckeln eines hermetischen Tiegels

8. Prüfen Sie den Tiegel: Der Tiegelboden sollte völlig eben sein, und der Crimpfalz sollte um den gesamten Tiegelrand herum gleichmäßig fest und glatt (nicht gerollt, wie bei einem nichthermetischen Tiegel) aussehen.

9. Wenn Sie quantitative Messungen durchzuführen beabsichtigen, wiegen Sie den gecrimpten Tiegel und subtrahieren das in Schritt 2 festgestellte Gewicht des leeren Tiegels, um das Probengewicht zu errechnen.

10. Verfahren Sie ebenso mit einem identischen, aber leeren Tiegel zur Verwendung als Referenztiegel.

Hinweis:

Beim Vorbereiten des Referenztiegels ist die gleiche Sorgfalt wie beim Vorbereiten des Probentiegels geboten. Der Tiegelboden muß eben sein.

2.4 Durchführen eines Versuchs

2.4.1 Vorbereiten der Steuereinheit

Bereiten Sie Ihre Steuereinheit für einen Versuch vor, indem Sie die folgenden Schritte wie im Bedienerhandbuch Ihrer TA-Steuersoftware beschrieben ausführen.

1. Selektieren Sie das zu verwendende Meßmodul.

2. Wählen Sie den gewünschten Betriebsmodus.

3. Geben Sie die Versuchsparameter ein.

4. Geben Sie alle Modulparameter ein. (Eingegebene Modulparameter werden in der Meßzelle gespeichert und müssen danach nur bei Änderungen neu eingegeben werden.)

5. Erstellen Sie, falls noch nicht vorhanden, eine geeignete Methode für Ihren Versuch. Wählen Sie die zu verwendende Methode aus.

   Eine Methode (auch: Temperaturprogramm) ist eine Abfolge von Steuerbefehlen (Segmenten), die bestimmen, welchen physikalischen Bedingungen (Temperatur, etc.) eine Probe während eines Versuchs unterworfen wird.

Beim Erstellen von Methoden für kalorimetrische Messungen ist zu beachten, daß eine Temperaturrampe stets weit unterhalb der Temperatur des zu untersuchenden Übergangs beginnen sollte. Dadurch wird gewährleistet, daß sich die Heizrate vor Eintritt des Übergangs auf dem Sollwert eingependelt haben wird. Weiterhin empfiehlt es sich, der Meßzelle zur vollständigen Stabilisation einer bestimmten Solltemperatur mindestens zwei Minuten Zeit zu geben.

ACHTUNG:

Obwohl die maximal zulässige Betriebstemperatur einer Standard-DDK-Zelle bei inerter Zellenatmosphäre 725 °C beträgt, dürfen die mitgelieferten Aluminiumtiegel nur bis maximal 600 °C eingesetzt werden. Messungen oberhalb von 600 °C müssen unter Verwendung von Probentiegeln aus Gold, Platin, Kupfer oder Graphit durchgeführt werden.

ACHTUNG:

Einwirkung von oxidierenden Atmosphären bei Temperaturen oberhalb von 450 °C über längere Zeiträume verkürzt die Lebensdauer einer Meßzelle.

2.4.2 Vorbereiten externer Hilfsgeräte

Wenn Ihr Versuch den Einsatz externer Hilfsgeräte (z. B. Kühlgerät, Druckluft- oder Spülgasquelle) erfordert, müssen diese vorschriftsmäßig angeschlossen, konfiguriert und eingeschaltet sein. Vergewissern Sie sich, daß alle Temperaturvorgaben in Ihrer Methode tatsächlich von der Meßzelle eingehalten werden können: Vergleichen Sie z. B. die geforderten Temperaturen, Heiz- und Kühlraten mit den Spezifikationen Ihrer Ausrüstung.

Einige häufig zur Anwendung kommende Hilfsgeräte sind:

Druckluftquelle

- Vergewissern Sie sich, daß die Quelle einen Druck im Bereich von 20 bis 120 psi (138 bis 827 kPa) abgibt.
- Öffnen Sie alle Ventile in der Zuleitung.

Spülgasquelle

- Vergewissern Sie sich, daß das korrekte Gas angeschlossen ist und daß die vorrätige Menge zur Durchführung des geplanten Versuchs ausreichen wird.
- Stellen Sie den Spülgasstrom wie benötigt ein.

Flüssigstickstoff-Kühlgerät (LNCA)

- Füllen Sie den Tank des LNCA wie im LNCA-Bedienerhandbuch beschrieben mit flüssigem Stickstoff.
- Installieren Sie den LNCA-Kühlkopf auf Ihrer Meßzelle, und vergewissern Sie sich, daß alle Kabel und Leitungen korrekt angeschlossen sind.
- Schalten Sie das LNCA ein.

HINWEIS:

Wenn das LNCA an das DSC 2920 CE angeschlossen ist, werden alle seiner Funktionen vom Modul gesteuert. Das LNCA muß lediglich eingeschaltet sein; alle anderen Einstellungen am LNCA sind völlig unerheblich.

Kompressions-Kühlgerät (RCS)

- Installieren Sie den RCS-Kühlkopf auf Ihrer Meßzelle, und vergewissern Sie sich, daß alle Kabel und Leitungen korrekt angeschlossen sind.
- Schalten Sie das RCS ein.

Schnellkühlaufsatz (Cooling Can)

- Installieren Sie den Schnellkühlaufsatz auf Ihrer Meßzelle (s. Abschnitt 1.4.1), und füllen Sie das gewünschte Kältemittel ein.
- Achten Sie während des Versuchs auf den Kältemittelstand, und füllen Sie nötigenfalls Kältemittel nach.

Gasumschaltventil (GSA)

- Schalten Sie das Gasumschaltventil ein.
- Vergewissern Sie sich, daß die zu verwendenden Gasquellen angeschlossen sind und daß die Absperrventile der Gasquellen geöffnet sind.

2.4.3 Laden der Probe in die Meßzelle

WARNUNG

Eine kürzlich benutzte Meßzelle kann sehr heiß sein. Berühren Sie Zellendeckel und Silberdeckelchen daher vorsichtshalber grundsätzlich nie mit Ihren Händen, sondern verwenden Sie eine Pinzette.

1. Nehmen Sie die Zellenhaube, den Zellendeckel und das Silberdeckelchen von der Zelle ab.

2. Stellen Sie die Tiegel sorgfältig wie folgt auf ihre Plätze:

   Standard-DDK-Zelle: Stellen Sie den Probentiegel auf die vordere Plattform der Konstantanscheibe und den Referenztiegel auf die hintere. Richten Sie sich nach den Hilfslinien (s. Abbildung 2.5), um jeden Tiegel auf seiner Plattform zu zentrieren.

   Doppelproben-DDK-Zelle: Stellen Sie Probe A auf die linke Plattform, Probe B auf die rechte und den Referenztiegel auf die obere (s. Abbildung 2.6). Achten Sie darauf, daß jeder Tiegel mittig auf seiner Plattform steht und die drei Tiegel ein exakt gleichseitiges Dreieck bilden.

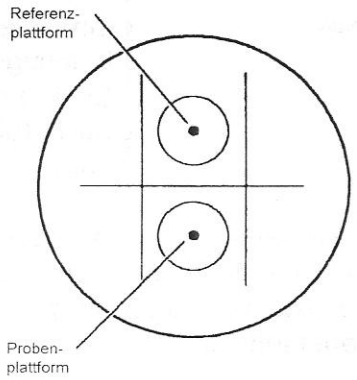


Abbildung 2.5 — Die Tiegelplattformen der Standard-DDK-Zelle

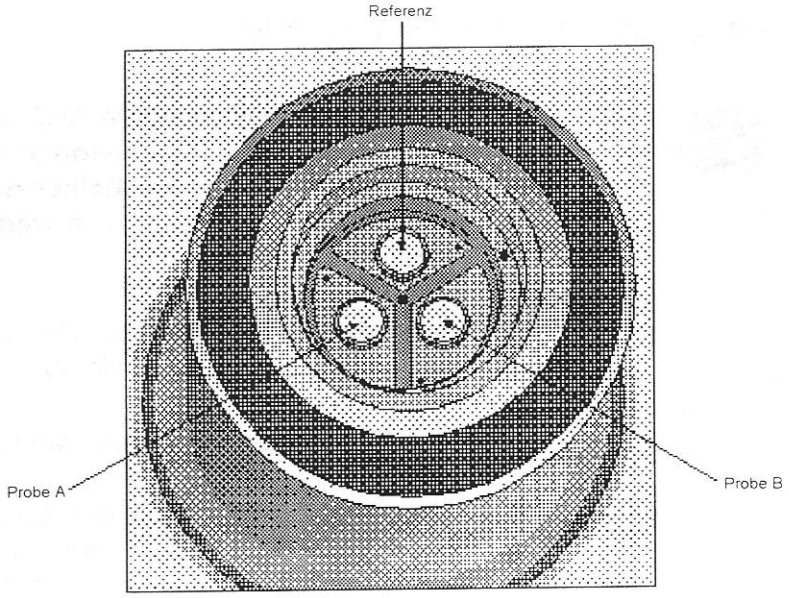


Abbildung 2.6 — Laden von zwei Proben in eine Doppelproben-DDK-Zelle

3. Setzen Sie das Silberdeckelchen, den Zellendeckel und die Zellenhaube wieder auf die Zelle.

2.4.4 Starten eines Versuchs

Vergewissern Sie sich vor dem Starten eines Versuchs, daß alle Versuchsparameter eingegeben wurden und das Modul online ist.

!WARNUNG

Aus Sicherheitsgründen bleibt die Stromzufuhr zu einer Meßzelle gesperrt, solange nicht beide Zellenbefestigungsschrauben vollständig eingedreht sind. Sie können mit dem DSC 2920 CE keine Versuche durchführen, ohne die Zelle vorschriftsmäßig befestigt zu haben.

Starten Sie einen Versuch, indem Sie entweder die Taste START auf dem Bedienfeld des Moduls drücken, oder in der TA-Steuersoftware auf Ihrer Steuereinheit (z. B. Thermal Solutions) den ***Start***-Befehl auslösen (s. Bedienerhandbuch Ihrer Steuersoftware).

2.4.5 Abbrechen eines Versuchs

Sie können einen laufenden Versuch jederzeit abbrechen, indem Sie wahlweise die Taste STOP auf dem Bedienfeld des DSC 2920 CE drücken oder in Ihrer Steuersoftware den Befehl ***Stop*** wählen. Die vor dem Abbruch aufgenommenen Meßdaten eines mit der Funktion STOP abgebrochenen Versuchs bleiben gespeichert. Wenn Sie einen Versuch abbrechen und gleichzeitig alle seiner Meßdaten löschen wollen, verwenden Sie stattdessen die Funktion REJECT.

ACHTUNG: **Alle Meßdaten eines mit REJECT abgebrochenen Versuchs gehen verloren.**

2.5 Kälteversuche

Um mit Ihrem DSC 2920 CE Messungen bei Temperaturen unterhalb der Umgebungstemperatur durchzuführen, muß eines der drei folgenden Zusatzgeräte installiert sein:

- Der **Schnellkühlaufsatz für DDK-Zellen (DSC Cooling Can)** kann zum schnellen Abkühlen einer Zelle und zur Durchführung von Versuchen bei Temperaturen unterhalb der Umgebungstemperatur verwendet werden. Die Installation des Schnellkühlaufsatzes ist in Abschnitt 1.4.1 beschrieben; seine Verwendung in Abschnitt 2.5.1.

- Das **Flüssigstickstoff-Kühlgerät (LNCA)** ermöglicht mit Hilfe eines auf die Meßzelle aufgesetzten LNCA-Kühlkopfes das programmierte Kühlen der Zelle im Temperaturbereich von -150 °C bis 725 °C. Das LNCA verfügt über ein separates Bedienerhandbuch.

- Das **Kompressions-Kühlgerät (RCS)** arbeitet nach dem Prinzip eines Kühlschranks. Es kann im Temperaturbereich von -70 °C bis 400 °C eingesetzt werden, wobei die erreichbare Kühlrate von der Temperatur abhängig ist. Installation und Betrieb des RCS sind in Kapitel 5 beschrieben.

2.5.1 Der Schnellkühlaufsatz (Cooling Can)

Der Schnellkühlaufsatz für DDK-Zellen ist im wesentlichen eine metallene Dose, deren unterer Teil genau auf eine Standard- oder Doppelproben-DDK-Zelle paßt und deren oberer Teil mit einem Kältemittel (z.B. Flüssigstickstoff) gefüllt wird. Im Lieferumfang des Schnellkühlaufsatzes sind eine offene Zellenhaube und ein offener Zellenhauben-Dichtring enthalten.

Der Schnellkühlaufsatz eignet sich

- zum Schnellkühlen einer DDK-Zelle zwischen zwei Versuchen. Dies nimmt erheblich weniger Zeit in Anspruch als eine Kühlung mit Druckluft (z. B. 700 °C auf Zimmertemperatur in 3 Minuten).
- zum Abkühlen einer Zelle auf eine tiefe Starttemperatur.

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

2.5.1.1 Schnellkühlen zwischen Versuchen

1. Nehmen Sie den – möglicherweise sehr heißen – Zellendeckel vorsichtig mit einer Pinzette von der Zelle ab. Stellen Sie den Schnellkühlaufsatz (ohne Teflonscheibe) auf die Zelle und die offene Zellenhaube darüber, um übermäßige Vereisung von Schnellkühlaufsatz und Zelle zu verhindern. Füllen Sie dann das Kältemittel (i. d. R. Flüssigstickstoff) in den Schnellkühlaufsatz ein.

Beachten Sie beim Umgang mit Flüssigstickstoff unbedingt die Sicherheitshinweise am Anfang dieses Handbuchs.

2. Beobachten Sie die Temperaturanzeige, und warten Sie, bis die Meßzelle Zimmertemperatur erreicht hat.

3. Laden Sie Proben- und Referenztiegel in die Meßzelle.

Sofern die Meßzelle weiter abgekühlt werden soll:

4. Stellen Sie den Schnellkühlaufsatz und die Zellenhaube auf die Meßzelle zurück.

5. Warten Sie, bis die gewünschte Temperatur erreicht ist, und nehmen Sie dann die Zellenhaube und den Schnellkühlaufsatz von der Zelle ab.

6. Versehen Sie die Meßzelle mit dem Zellendeckel und der normalen (gläsernen) Zellenhaube.

7. Starten Sie den Versuch. Die verwendete Steuermethode sollte direkt mit einem ***Ramp***-Segment – ohne vorheriges ***Equilibrate***-Segment – beginnen. (Steuermethoden sind im Bedienerhandbuch Ihrer Steuereinheit erläutert.)

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

2.5.1.2 Kühlen auf eine tiefe Starttemperatur

1. Versorgen Sie den Kühlgasanschluß und den Vakuumanschluß des DSC 2920 CE mit einem getrockneten Stickstoffstrom von ca. 150 cm^3/min.

2. Laden Sie Proben- und Referenztiegel in die zimmerwarme Meßzelle, und legen Sie das Silberdeckelchen auf. (Legen Sie den Zellendeckel nicht auf.)

3. Stellen Sie den Schnellkühlaufsatz auf die Zelle und die offene Zellenhaube darüber, um übermäßige Vereisung von Schnellkühlaufsatz und Zelle zu verhindern. Füllen Sie dann das Kältemittel (i. d. R. Flüssigstickstoff) in den Schnellkühlaufsatz ein.

4. Beobachten Sie die Temperaturanzeige, und warten Sie, bis die gewünschte Temperatur erreicht ist. Nehmen Sie dann den Schnellkühlaufsatz und die offene Zellenhaube ab, und versehen Sie die Meßzelle mit dem Zellendeckel und der normalen (gläsernen) Zellenhaube.

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

5. Beobachten Sie die Temperaturanzeige, und warten Sie, bis die Probentemperatur nicht mehr weiter absinkt.

6. Starten Sie den Versuch. Die verwendete Steuermethode sollte direkt mit einem ***Ramp***-Segment – ohne vorheriges ***Equilibrate***-Segment – beginnen. (Steuermethoden sind im Bedienerhandbuch Ihrer Steuereinheit erläutert.)

3. Wartung und Fehlerdiagnose

Dieses Kapitel beschreibt die Wartungsarbeiten, die Sie ohne weiteres selbst durchführen können. Wartungs- und Reparaturarbeiten, die hier nicht behandelt sind, sollten nur von entsprechend qualifizierten Fachkräften vorgenommen werden. Wenden Sie sich im Zweifelsfall an Ihren TA Instruments-Kundendienst.

WARNUNG

Das DSC 2920 CE arbeitet mit lebensgefährlichen elektrischen Spannungen. Aus Sicherheitsgründen dürfen Wartungs- und Instandsetzungsarbeiten an den elektrischen Schaltkreisen des DSC 2920 CE nur von entsprechend geschultem Fachpersonal vorgenommen werden.

3.1 Wartung

3.1.1 Reinigen des Moduls

Entfernen Sie verschüttete Proben und andere Verschmutzungen stets so bald wie möglich. Insbesondere der Zellensteckplatz muß sauber und trocken gehalten werden, um einwandfreie elektrische Verbindungen zwischen Modul und Zelle zu gewährleisten.

Der Überzug des Tastenfelds besteht aus Mylar* und ist spritzwasserfest, jedoch weder wasserdicht noch Lösungsmittelbeständig. Bei Bedarf kann das Tastenfeld mit handelsüblichem Fensterreiniger gereinigt werden; Sprühen Sie den Fensterreiniger jedoch nicht direkt auf das Tastenfeld, sondern auf das Tuch, mit dem Sie es abwischen.

3.1.2 Reinigen einer Meßzelle

Eine schlechte Basislinie deutet oft auf eine verunreinigte Meßzelle hin. Das Abkratzen von Rückständen ist nicht empfehlenswert, da die Konstantanscheibe nur 0,1 mm dick ist und eine verbogene Konstantanscheibe wohl kaum einer verschmutzten vorzuziehen ist. Die Meßzelle kann durch einen unbedachten Reinigungsversuch sogar völlig unbrauchbar werden.

* Mylar ist ein eingetragenes Warenzeichen von Du Pont.

Reinigen Sie eine verschmutzte Meßzelle wie folgt:

1. Heizen Sie die Zelle leer und ohne Zellenhaube bei Luftspülung mit 20 K/min auf 600 °C auf.

2. Warten Sie, bis die Zelle abgekühlt ist, und bürsten Sie sie mit dem Glasfaserstift aus dem Zubehörkasten vorsichtig und ohne Druck aus.

3. Fahren Sie nochmals die in Schritt 1 geschilderte Temperaturrampe, und vergleichen Sie die beiden Basislinien. Ist eine merkliche Verbesserung eingetreten, so sind die Rückstände vermutlich zu einer inerten Asche oxidiert.

4. Wenn die Basislinie noch immer nicht akzeptabel ist, heizen Sie die Zelle ein drittes mal wie in Schritt 1 beschrieben auf.

5. Macht die Konstantanscheibe nach drei Reinigungsläufen einen sauberen, unbeschädigten Eindruck, ohne daß sich die Basislinie normalisiert hätte, so ist das Problem vermutlich nicht auf Verunreinigung zurückzuführen. Setzen Sie sich in dem Fall mit Ihrem TA Instruments-Kundendienst in Verbindung.

3.1.3 Warten der Probentiegelpresse

Halten Sie alle Stempel stets frei von Spänen und anderen Fremdkörpern. Abgesehen von einem gelegentlichen Tropfen leichten Maschinenöls auf den Hebelnocken bedarf die Probentiegelpresse keiner Wartung.

3.2 Diagnose von Stromversorgungsproblemen

3.2.1 Sicherungen

Das DSC 2920 CE besitzt zwei von außen her zugängliche Sicherungen, deren Halterungen mit "F1" und "F2" beschriftet sind (s. Abbildung 3.1).

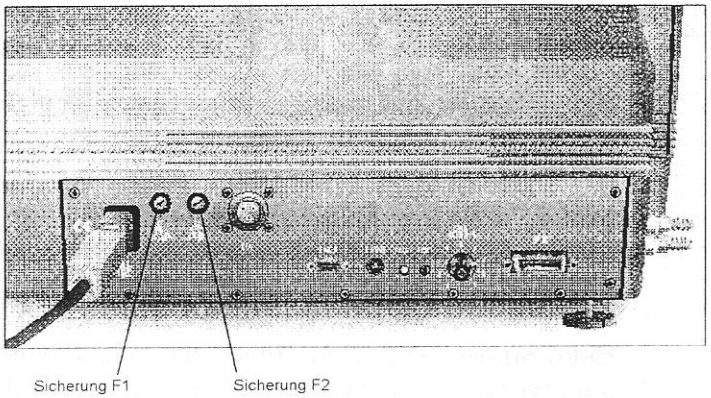


Abbildung 3.1 — Rückseite des DSC 2920 CE mit Sicherungen

WARNUNG

Das DSC 2920 CE verfügt über mehrere interne Sicherungen, die nicht von außen her zugänglich sind. Das Durchbrennen einer dieser Sicherungen deutet möglicherweise auf einen gefährlichen Defekt hin. Überlassen Sie das Prüfen und Auswechseln der Sicherungen im Inneren des Moduls daher Ihrem TA Instruments-Kundendienst.

WARNUNG

Ziehen Sie immer den Netzstecker des Moduls, bevor Sie eine Sicherung prüfen oder auswechseln.

ACHTUNG:

Ersetzen Sie eine Sicherung nur mit Sicherungen gleicher Nennstromstärke und Geschwindigkeit. Wenn eine ausgewechselte Sicherung sofort wieder durchbrennt, ist das Gerät reparaturbedürftig. Setzen Sie sich in dem Fall mit Ihrem TA Instruments-Kundendienst in Verbindung.

Die Sicherung F1 sichert alle vom Modul aufgenommenen Ströme ab, mit Ausnahme des Heizstroms. Wenn diese Sicherung durchgebrannt ist, reagiert das Gerät nicht auf Ihr Betätigen des Hauptschalters.

Die Sicherung F2 ist zwischen den Netzanschluß und den Hauptschalter ("POWER") des Moduls geschaltet. Sie sichert alle vom Modul aufgenommenen Ströme ab, einschließlich des Heizstroms; wenn diese Sicherung durchgebrannt ist, reagiert das Gerät ebenfalls nicht.

3.2.2 Die Heizstrom-Kontrolleuchte

Die Heizstrom-Kontrolleuchte im Heizstromschalter ("HEATER") brennt, wenn die Zellenheizung oder das optionale Flüssigstickstoff-Kühlgerät (LNCA) mit Strom versorgt wird. Wenn sie während der Ausführung einer Methode nicht brennt, ist entweder das Modul reparaturbedürftig oder die Kontrolleuchte selbst ist defekt. Benachrichtigen Sie in diesem Fall Ihren TA Instruments-Kundendienst.

Beim Starten einer Steuermethode erfolgt eine automatische Prüfung der Heizstromversorgung. Der Heizstrom wird sowohl durch den Heizstromschalter ("HEATER"), als auch durch ein computergesteuertes Relais geschaltet. Wenn der Heizstromschalter ausgeschaltet ist (sich in der Stellung "0" befindet), läßt sich keine Steuermethode starten.

Hinweis:

Die Heizstrom-Kontrolleuchte leuchtet erst nach dem Starten eines Versuchs auf. Sie leuchtet so lange weiter, bis das Modul zum Status ***Stand by*** zurückkehrt – selbst, wenn der Heizstromschalter ausgeschaltet (in die Stellung "0" gebracht) wird.

Wenn die Heizstrom-Kontrolleuchte nach Beendigung einer Steuermethode weiterleuchtet, liegt i. d. R. einer von drei Fällen vor:

1. Das DSC 2920 CE wird mit einem automatischen Probenwechsler betrieben, und die Meßzelle wird auf die eingestellte Ladetemperatur gebracht.

2. Ein Flüssigstickstoff-Kühlgerät (LNCA) ist an das Modul angeschlossen und eingeschaltet, und die Option "Air Cool" wurde in der Methode nicht aktiviert. In diesem Fall wird die Kontrolleuchte erst 15 Minuten später erlöschen, weil der Heizmantel des LNCA-Wärmetauschers nach Abschluß eines Versuchs noch 15 Minuten lang aktiv bleibt. Zusätzlich brennt die Kontrolleuchte, wann immer das LNCA Flüssigstickstoff nachpumpt.

3. In der Methode wurde die Option "Return to temperature range" (s. Handbuch Ihrer Steuersoftware) aktiviert.

In jedem dieser Fälle kann die laufende Aktivität durch Drücken der Taste **STOP** auf dem Bedienfeld des Moduls abgebrochen werden. Wenn Fall 1 und Fall 2 zutreffen, muß die Taste **STOP** zweimal gedrückt werden (Der erste Tastendruck bricht die Rückkehr zur Ladetemperatur ab; der zweite alle LNCA-Funktionen).

3.2.2 Stromausfälle

Ein erheblicher Abfall der Betriebsspannung, der 20 Millisekunden oder länger andauert, führt dazu, daß das DSC 2920 CE nach Wiederkehr der Betriebsspannung einen Neustart (Reset) durchführt.

Auf einen geringfügigen oder kürzer als 20 Millisekunden andauernden Abfall der Betriebsspannung kann das Gerät mit der Fehlermeldung "ERR F02" reagieren. In diesem Fall hat das Modul sich selbst deaktiviert, und Sie müssen durch Drücken der Taste **RESET** einen Neustart auslösen. Wenn die Fehlermeldung ERR F02 nach dem Neustart sofort wieder auftritt, sollten Sie die Stromversorgung (einschließlich aller Kabel und Steckverbindungen) überprüfen. Wenn die Fehlermeldung bei einwandfreier Betriebsspannung auftritt, ist das Modul defekt. Wenden Sie sich gegebenenfalls an Ihren TA Instruments-Kundendienst.

ACHTUNG:

Das DSC 2920 CE benötigt eine Betriebsspannung von nominal 110 V (+/-10%) bei 50 oder 60 Hz. Eine zu große Betriebsspannung kann das Gerät beschädigen; eine zu kleine kann zu Funktionsstörungen führen.

3.3 Automatische Fehlererkennung

Das DSC 2920 CE führt nach jedem Einschalten oder Neustarten einen automatischen Selbsttest durch, um seine Funktionsfähigkeit sicherzustellen. Während des normalen Betriebs werden periodisch Prüfroutinen an den einzelnen Funktionsgruppen des Geräts ausgeführt. Darüber hinaus verfügt das DSC 2920 CE über einen speziellen Diagnosemodus, der dem TA Instruments-Kundendienst das Lokalisieren von Fehlern erleichtert.

3.3.1 Der Automatische Selbsttest

Das DSC 2920 CE führt jedesmal, wenn es eingeschaltet oder warmgestartet wird, einen automatischen Selbsttest durch. Der automatische Selbsttest prüft fast jede einzelne Funktionsgruppe des Geräts auf ihre Funktionsfähigkeit hin. Für ein DSC 2920 CE ohne optionale Erweiterungen nimmt der gesamte Vorgang ca. 4 Sekunden in Anspruch.

Während des automatischen Selbsttests gibt eine zweistellige Hexadezimalzahl auf der Anzeige des Moduls an, welcher Funktionsbereich gerade getestet wird (s. Tabelle 3.1). Viele der Einzeltests sind von zu kurzer Dauer, um die Testnummer sehen zu können. Nach Abschluß aller Tests erscheint eine Folge von Bereitschaftsmeldungen auf der Anzeige, das Modul prüft ob eine Meßzelle installiert ist und zeigt gegebenenfalls den Zellentyp an, und die Bereitschaftsleuchte an der Rückseite des Moduls zeigt Betriebsbereitschaft an.

Wenn während des automatischen Selbsttests ein Fehler festgestellt wird, erscheint eine Fehlermeldung in der unteren Zeile der Anzeige. Handelt es sich um einen nicht-kritischen Fehler, so wird die Fehlermeldung drei Sekunden lang angezeigt, wonach der automatische Selbsttest fortgesetzt wird. Handelt es sich hingegen um einen kritischen Fehler, so wird der automatische Selbsttest abgebrochen und die Bereitschaftsleuchte bleibt aus. Ein kritischer Fehler ist eine Fehlfunktion, die jeglichen sinnvollen Betrieb des Moduls unmöglich macht. Rufen Sie Ihren TA Instruments-Kundendienst an, wenn Ihr DSC 2920 CE beim automatischen Selbsttest eine Fehlermeldung anzeigt.

Test-nummer	getestete Funktionsgruppe
--	Prozessor
30	CMOS-Speicher
4n	Befehlsspeicher
5n	Ein-/Ausgabefunktionen
6n	Datenspeicher
70	GPIB
82	Tastenfeld
An	Analogschaltkreise
Bn	Schnittstellenfunktion
D0	Prüfsumme des nicht-flüchtigen Speichers

Tabelle 3.1 — Der automatische Selbsttest

3.4 Ersatzteilverzeichnis für das DSC 2920 CE

Praktisch jedes auswechselbare Teil des DSC 2920 CE kann einzeln bei TA Instruments nachbestellt werden. Tabelle 3.2 zeigt die Bestellnummern einiger der wichtigsten Artikel.

Bestell-nummer	Artikel
900660.903	1 DDK-Zubehörsatz
815401.901	1 Standard-DDK-Zelle
815201.901	1 Doppelproben-DDK-Zelle
910824.001	1 Reinigungsbürste für DDK-Zellen
900639.901	1 Zellendeckel für DDK-Zelle
915033.901	1 Zellenbefestigungsschraube mit Federscheibe
815008.001	1 Bedienerhandbuch DSC 2920 CE, englisch
205220.021	1 Feinsicherung, 1,25 A, keramisch
205220.040	1 Feinsicherung, 12,00 A
900682.001	1 Dichtring, offen, Silikon (für Schnellkühlaufsatz)
900786.901	200 nichthermetische Tiegel, Aluminium
900779.901	200 nichthermetische Tiegeldeckel, Aluminium
900635.000	1 Silberdeckelchen, flach mit Loch
259538.000	1 Pinzette, Edelstahl, spitz
202515.000	Saphir-Kalibrierstandard
900902.901	Indium-Kalibrierstandard
008837.001	1 Läppwerkzeug
281050.001	1 Dichtring für pneumatische Verbindung
270726.001	1 Dichtring, leitend
815025.001	1 Zellenhaube, Metall

Tabelle 3.2 — Ersatzteilverzeichnis für das DSC 2920 CE

4. Die Probentiegelpresse

Die Probentiegelpresse (Abbildung 4.1) dient sowohl zum Vercrimpen nichthermetischer Tiegel (s. Abschnitt 2.3.4.1), als auch zum Versiegeln hermetischer Tiegel (s. Abschnitt 2.3.4.2). Sie wird mit zwei Stempelsätzen geliefert, die entsprechend der jeweils beabsichtigten Verwendung gegeneinander auszuwechseln sind. Die Installation des Stempelsatzes für nichthermetische Tiegel ist in Abschnitt 4.1 beschrieben; die des Stempelsatzes für hermetische Tiegel in Abschnitt 4.2.

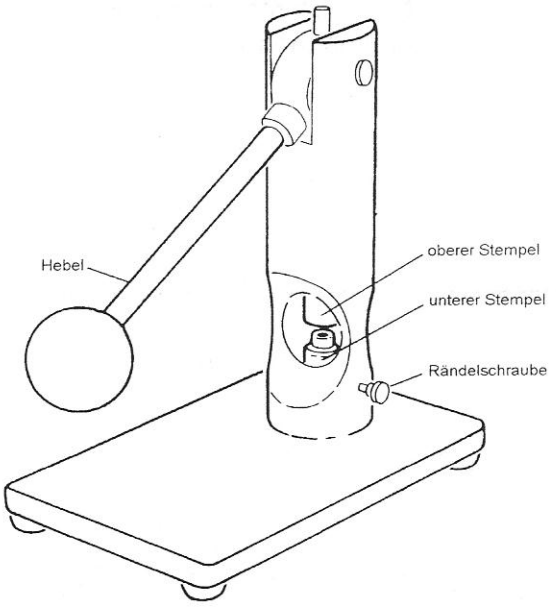


Abbildung 4.1 — Die Probentiegelpresse (nichthermetische Stempel installiert)

4.1 Installation des Stempelsatzes für nicht-hermetische Tiegel

1. Lockern Sie die seitlich an der Säule der Presse angebrachte Rändelschraube (s. Abbildung 4.1), um den unteren hermetischen Stempel freizugeben.

2. Senken Sie die untere Stempelhalterung, indem Sie die Schraube an der Unterseite der Presse linksherum drehen (s. Abbildung 4.2).

3. Entnehmen Sie den unteren hermetischen Stempel.

4. Stellen Sie den unteren nichthermetischen Stempel (s. Abbildung 4.3) mit dem größeren Ende nach oben in die untere Stempelhalterung.

5. Stellen Sie den Hebel der Presse nach unten, und schieben Sie den oberen nichthermetischen Stempel auf den Kolben des oberen hermetischen Stempels auf. (Der obere hermetische Stempel ist fest in die Presse eingebaut und wird nie entnommen.)

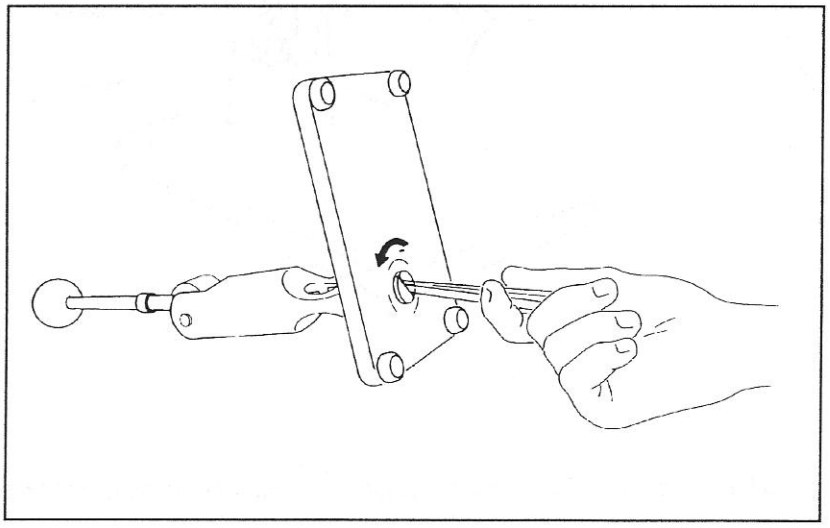


Abbildung 4.2 — Senken der unteren Stempelhalterung

6. Schieben Sie den oberen nichthermetischen Stempel gegen die Federspannung nach oben, und ziehen Sie seine Feststellschraube (s. Abbildung 4.3) mit einem 0,05-Zoll-Sechskant-Inbusschlüssel fest.

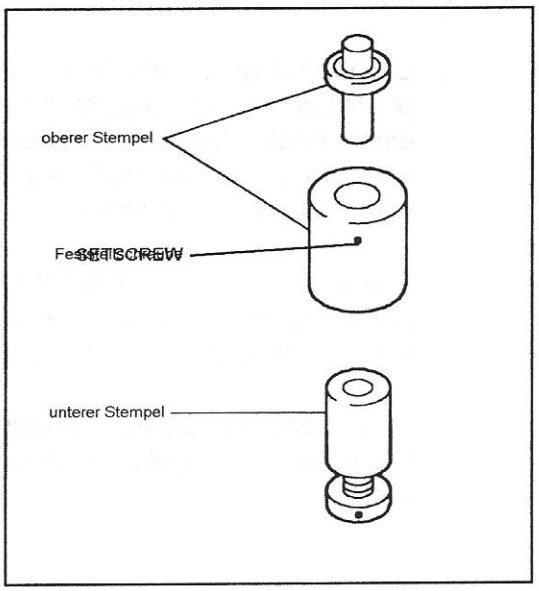


Abbildung 4.3 — Der nichthermetische Stempelsatz

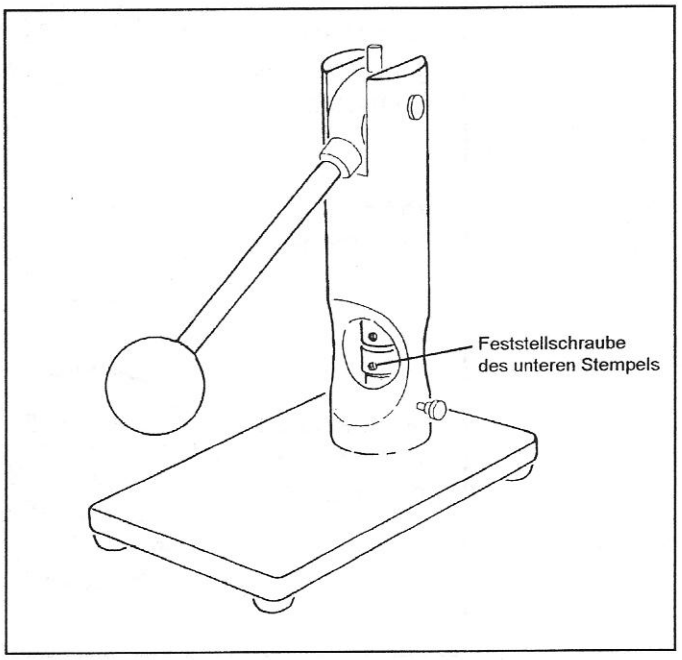


Abbildung 4.4 — Die Feststellschraube des unteren Stempels

7. Die beiden Stempel müssen sich bei ganz heruntergezogenem Hebel gerade so berühren. Stellen Sie den Stempelabstand wie folgt ein:

   a. Ziehen Sie den Hebel der Presse bis zum Anschlag herunter.

   b. Drehen Sie die Schraube an der Unterseite der Bodenplatte bis zum Anschlag rechtsherum, und dann um ca. eine Vierteldrehung nach links. (Die Angabe einer Vierteldrehung ist ein Richtwert, der je nach Höhe der Probe eventuell variiert werden muß.)

   c. Ziehen Sie die Rändelschraube an der unteren Stempelhalterung fingerfest an, um die Stempelhöhe gegen versehentliches Verstellen zu sichern.

   d. Probieren Sie an einigen Tiegeln aus, ob die eingestellte Stempelhöhe zu guten Ergebnissen (s. Abbildung 4.5) führt.

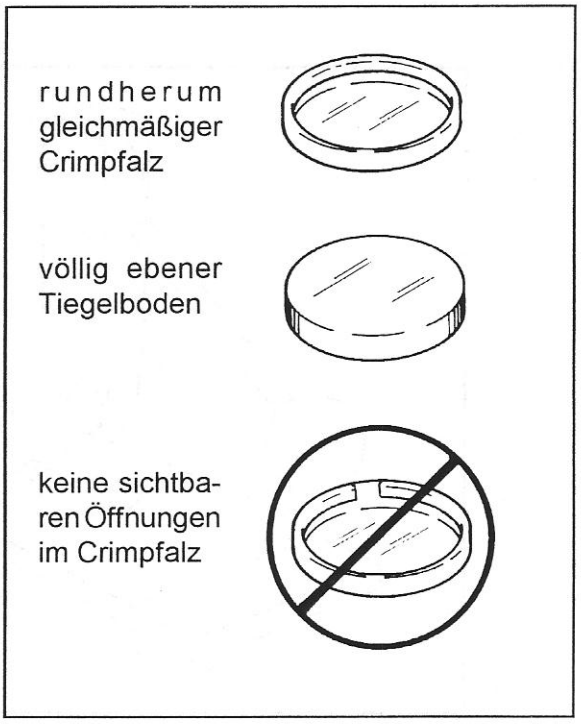


Abbildung 4.5 — Prüfen eines nichthermetischen Tiegels

4.2 Installation des Stempelsatzes für hermetische Tiegel

1. Ziehen Sie den Hebel soweit herunter, daß Sie die Feststellschraube des oberen nichthermetischen Stempels (s. Abbildung 4.3) erreichen können, lockern Sie diese mit einem 0,05-Zoll-Sechskant-Inbusschlüssel, und nehmen Sie den oberen nichthermetischen Stempel von dem oberen hermetischen Stempel ab.

2. Lockern Sie die seitlich an der Säule der Presse angebrachte Rändelschraube (s. Abbildung 4.1), um den unteren nichthermetischen Stempel freizugeben.

3. Ziehen Sie den unteren nichthermetischen Stempel nach oben aus seiner Halterung heraus.

4. Stellen Sie den unteren hermetischen Stempel (s. Abbildung 4.6) in die untere Stempelhalterung.

5. Prüfen Sie die Federspannung des oberen hermetischen Stempels. Wenn sich der Kolben nicht mit der Hand nach oben drücken läßt, muß die Federspannung wie folgt eingestellt werden:

   a. Ziehen Sie den Hebel der Presse bis zum Anschlag herunter.

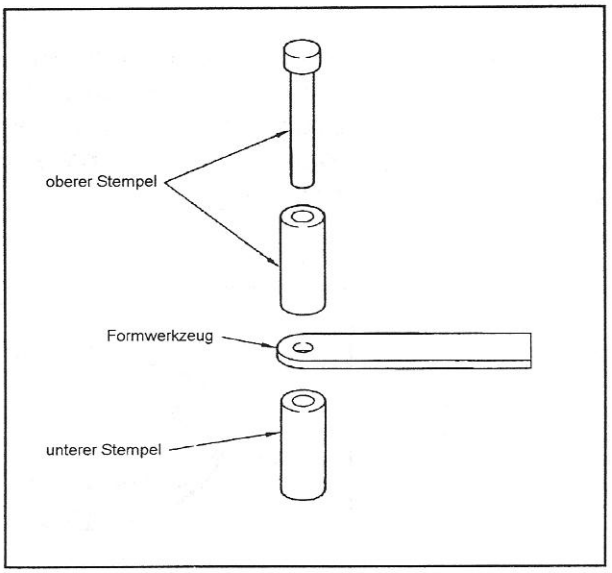


Abbildung 4.6 — Der hermetische Stempelsatz

b. Drehen Sie die Schraube an der Unterseite der Bodenplatte bis zum Anschlag rechtsherum und dann um ca. eine Vierteldrehung nach links.

c. Lockern Sie bei noch immer ganz heruntergezogenem Hebel die Feststellschraube des oberen Stempels, so daß der obere Stempel, vom Federdruck getrieben, gegen den unteren schnappt. Drehen Sie dann die Feststellschraube des oberen Stempels wieder fest.

d. Prüfen Sie die Federspannung des oberen Stempels nochmals (Schritt 5), und wiederholen Sie nötigenfalls die Einstellprozedur.

7. Die beiden Stempel müssen sich bei ganz heruntergezogenem Hebel gerade so berühren. Stellen Sie den Stempelabstand wie folgt ein:

a. Ziehen Sie den Hebel der Presse bis zum Anschlag herunter, und lockern Sie die Rändelschraube an der unteren Stempelhalterung.

b. Drehen Sie die Schraube an der Unterseite der Bodenplatte bis zum Anschlag rechtsherum und dann um ca. eine Vierteldrehung nach links.

c. Ziehen Sie die Rändelschraube an der unteren Stempelhalterung fingerfest an, um die Stempelhöhe gegen versehentliches Verstellen zu sichern.

d. Probieren Sie an einigen Tiegeln aus, ob die eingestellte Stempelhöhe zu guten Ergebnissen führt: Der Tiegelboden sollte keinerlei Verformung aufweisen, und der Siegelfalz sollte rundherum gleichmäßig glatt sein (s. Abbildung 4.6).

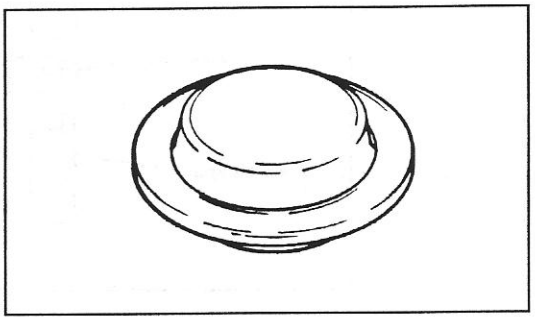


Abbildung 4.7 — Hermetisch versiegelter Tiegel

5. Das Kompressions-Kühlgerät (RCS)

5.1 Sicherheitshinweise

WARNUNG

Aufgrund seines Gewichts und seiner Sperrigkeit sollten beim Anheben des RCS stets zwei Personen anpacken.

WARNUNG

Der RCS-Kühlkopf enthält einen mineralfaserhaltigen Werkstoff. Bei unsachgemäßer Handhabung oder mechanischer Beschädigung des Kühlkopfs können Mineralfasern freiwerden. Aufnahme von Mineralfasern durch die Atemluft stellt eine ernstzunehmende Gesundheitsgefahr dar.

WARNUNG

Bei Betrieb eines RCS können einige Oberflächen am Meßmodul und am RCS selbst sehr kalt werden. Mit einer sehr kalten Oberfläche in Berührung kommende Haut kann festfrieren. Berühren Sie daher alle möglicherweise kalten Teile nie mit der bloßen Hand, sondern verwenden Sie Isolierhandschuhe oder ein geeignetes Greifwerkzeug.
Weiterhin kann an den kalten Flächen kondensierende Luftfeuchtigkeit auf den Fußboden herab tropfen. Sorgen Sie durch Unterlegen von Lappen oder durch gelegentliches Aufwischen dafür, daß keine Rutschgefahr entsteht.

WARNUNG

Solange der RCS-Kühlkopf auf der RCS-DDK-Zelle installiert ist, beträgt die maximal zulässige Betriebstemperatur 400 °C. Wenn die RCS-Meßzelle über 400 °C hinaus betrieben werden soll, müssen vorher der Kühlkopf samt seinen Dichtungen entfernt und der Wärmestrahlungs-Schirm, das Silberdeckelchen, der Zellendeckel und die Zellenhaube installiert werden. Die RCS-DDK-Zelle selbst hat eine maximal zulässige Betriebstemperatur von 600 °C.

Ein Überschreiten der maximal zulässigen Betriebstemperatur des RCS (400 °C) bei ausgeschaltetem RCS ist besonders gefährlich: Hierbei besteht akute Explosionsgefahr mit dem Risiko gravierender Sach- und Personenschäden.

Hinweis:

Das RCS enthält brennbare Gase und muß für manche Transportwege besonders verpackt und/oder gekennzeichnet werden. Erkundigen Sie sich im Einzelfall bei TA Instruments.

5.2 Einführung

5.2.1 Beschreibung

Das Kompressions-Kühlgerät (RCS) ist eine zweistufige Kaskaden-Dampfkompressionswärmepumpe, deren Kühlkopf auf die zu kühlende Meßzelle aufgesetzt wird. Das RCS ist kompatibel zu den DDK-Modulen DSC 10, DSC 910, DSC 912, DSC 2010, DSC 2910 und DSC 2920.

Die Ummantelung des Kühlkopfs ist beheizt, um einer Kondenswasser- und Reifbildung entgegenzuwirken. Der Kühlkopf und sein Wärmetauscher verfügen über abnehmbare Deckel, so daß die Probenkammer der Meßzelle bei installiertem Kühlkopf zugänglich bleibt. Zwei verschiedene Spülgase können zur Einleitung in den Kühlkopf an das RCS angeschlossen werden, wobei mittels »***Event***«-Segmenten in einer Steuermethode automatisch zwischen den Spülgasquellen hin- und hergeschaltet werden kann. Das Kühlkopf-Spülgas trägt maßgeblich zum Wärmeaustausch zwischen dem Wärmetauscher des Kühlkopfs und der Meßzelle bei und wirkt außerdem der Kondensation von Luftfeuchtigkeit entge-

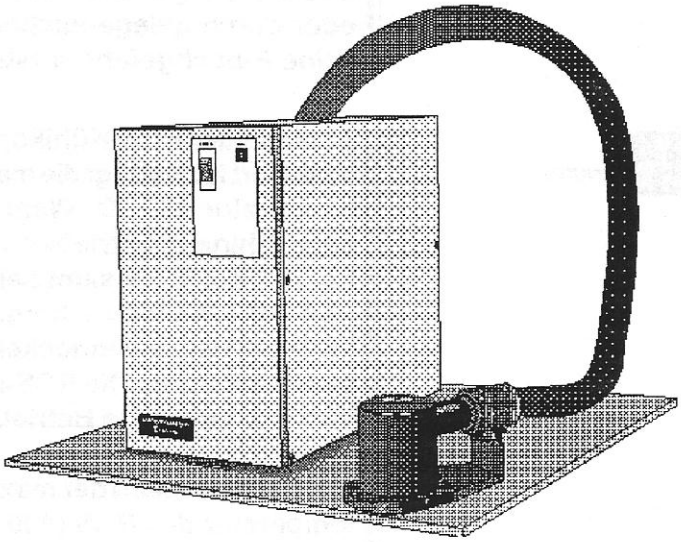


Abbildung 5.1 — Das Kompressions-Kühlgerät (RCS)

gen. Aufgrund seiner hervorragenden Wärmetransporteigenschaften ermöglicht Helium höhere Kühlraten als alle anderen in Frage kommenden Kühlkopf-Spülgase.

5.2.2 Leistungskennwerte

Das RCS eignet sich für Versuche im Temperaturbereich von -70 °C bis 400 °C, die ein Kühlen der Meßzelle erfordern. Die maximal erreichbare Kühlrate ist abhängig von der Temperatur, vom Kühlkopf-Spülgas und vom Zellenspülgas.

Bei Spülung der Zelle mit 25 ml/min Stickstoff und Spülung des Kühlkopfs mit 150 ml/min Helium können folgende Kühlraten zuverlässig aufrechterhalten werden:

- oberhalb von 25 °C mindestens 20 K/min
- oberhalb von -25 °C mindestens 10 K/min
- oberhalb von -50 °C mindestens 5 K/min

In der Regel lassen sich durch Erhöhung des Kühlkopf-Spülgasstroms oder durch Verwendung von Helium als Zellenspülgas höhere Kühlraten erreichen.

5.2.3 Elektromagnetische Verträglichkeit

Die 230 Volt-Ausführung des TA Instruments RCS (Best.-Nr. 991100.902) erfüllt die folgenden Spezifikationen der EG-Richtlinie 89/336/EEC (EMV-Richtlinie):

- EN 55011, 1991: Grenzwerte und Meßverfahren für das Funkstörverhalten von industriellen, wissenschaftlichen und medizinischen Geräten: Gruppe 1, Klasse B
- EN 50082-1, 1992: Elektromagnetische Verträglichkeit: Allgemeine Störsicherheitsnorm, Teil 1: Wohnung, Büro und leichte Industrie
- IEC 801-2: Elektrostatische Entladung, 8 kV Luftentladung und indirekte Entladung
- IEC 801-3: Störsicherheitsprüfung gegenüber elektromagnetischer Feldstrahlung im Radiospektrum
- IEC 801-4, 1988: Schnelle Gleichtakttransienten, 1 kV

5.3 Installation

5.3.1 Installieren einer RCS-DDK-Zelle

In Verbindung mit dem RCS werden spezielle RCS-DDK-Zellen (s. Abbildung 5.2) eingesetzt. Diese verfügen über einen abgeflanschten, metallenen Mantel, der einen guten Sitz des Kühlkopfs auf der Zelle – und damit optimale Wärmeübertragung – gewährleistet. Installieren Sie eine RCS-DDK-Zelle wie folgt:

WARNUNG

Lassen Sie eine heiße Meßzelle unbedingt auf Zimmertemperatur abkühlen, bevor Sie die folgenden Schritte ausführen.

1. Nehmen Sie die Zellenhaube, den Zellendeckel und das Silberdeckelchen von der installierten Meßzelle ab.

2. Montieren Sie die installierte Meßzelle wie in Kapitel 1 beschrieben vom Modul ab.

3. Packen Sie die RCS-DDK-Zelle aus, und nehmen Sie den Wärmestrahlungs-Schirm ab, indem Sie die drei Befestigungsschrauben (s. Abbildung 5.3) herausdrehen.

4. Installieren Sie die RCS-DDK-Zelle wie in Kapitel 1.3 beschrieben auf dem Modul. (Die RCS-DDK-Zelle wird genauso wie eine Standard-DDK-Zelle installiert.)

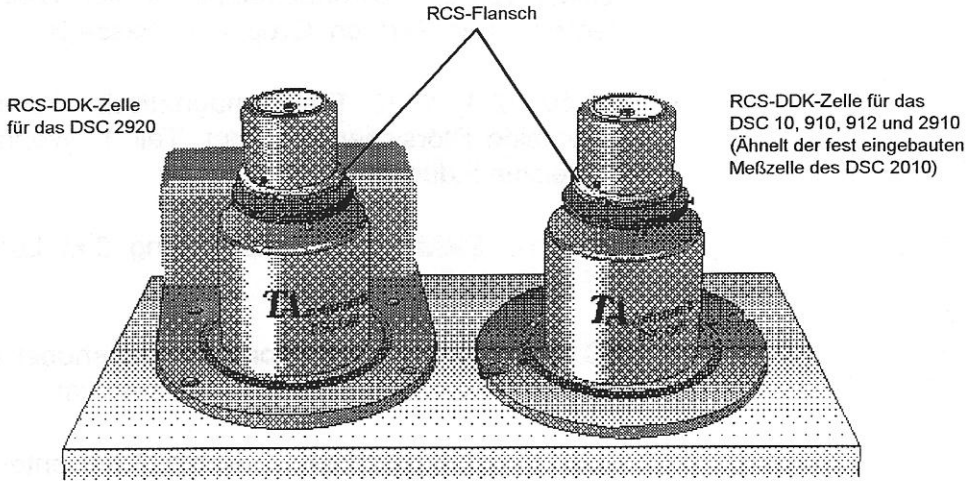


Abbildung 5.2 — RCS-DDK-Zellen

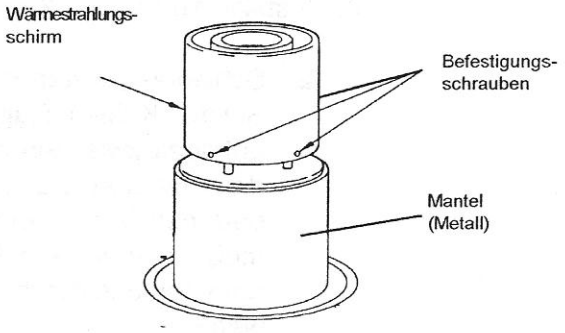


Abbildung 5.3 — RCS-DDK-Zelle

5.3.2 Installieren des RCS

1. Stellen Sie das RCS auf einen Platz in der Nähe Ihres DDK-Moduls, wo es auf allen vier Seiten jeweils mindestens 10 cm Freiraum zur Luftzirkulation hat.

2. Finden Sie die mitgelieferten 3,2 mm (1/8 Zoll) dicken Gummidichtungen. (Die 1,6 mm dicke Dichtung wird in Schritt 4 benötigt.)

   - Für das DSC 2010 oder 2920: Schieben Sie drei Gummidichtungen auf die Meßzelle auf.

   - Für alle anderen DDK-Module: Schieben Sie eine Gummidichtung auf die Meßzelle auf.

3. Halten Sie den Kühlkopf über die Meßzelle: Der Kühlmittelschlauch sollte spannungsfrei sein, damit der Kühlkopf einen lockeren Sitz auf der Zelle hat. Sollte der Kühlmittelschlauch unter Bogen- oder Drehspannung stehen, drehen und/oder verschieben Sie das RCS so, daß der Schlauch keine Kraft auf den Kühlkopf ausübt.

ACHTUNG:

Der Kühlkopf darf nicht durch mechanische Spannung im Schlauch gegen die Meßzelle gedrückt werden.

4. Installieren Sie den Kühlkopf auf der Meßzelle:

   a. Schieben Sie den Kühlkopf auf die Zelle auf. Drücken Sie den Kühlkopf leicht nach unten, und prüfen Sie den Luftspalt zwischen der Basisplatte des Kühlkopfs und der obersten Gummidichtung: Er sollte ca. 2,5 mm betragen. Wenn der Spalt deutlich kleiner als 2,5 mm ist, muß die oberste (3,2 mm dicke) Gummidichtung abgenommen und durch eine 1,6 mm dicke Dichtung ersetzt werden.

   b. Drücken Sie den Kühlkopf leicht nach unten, und blicken Sie von oben in ihn hinein: Der Innendurchmesser des kupfernen Wärmetauschers sollte konzentrisch zum Innendurchmesser der Öffnung der Meßzelle sein. Andernfalls müssen Schritt 2 und 3 wiederholt werden.

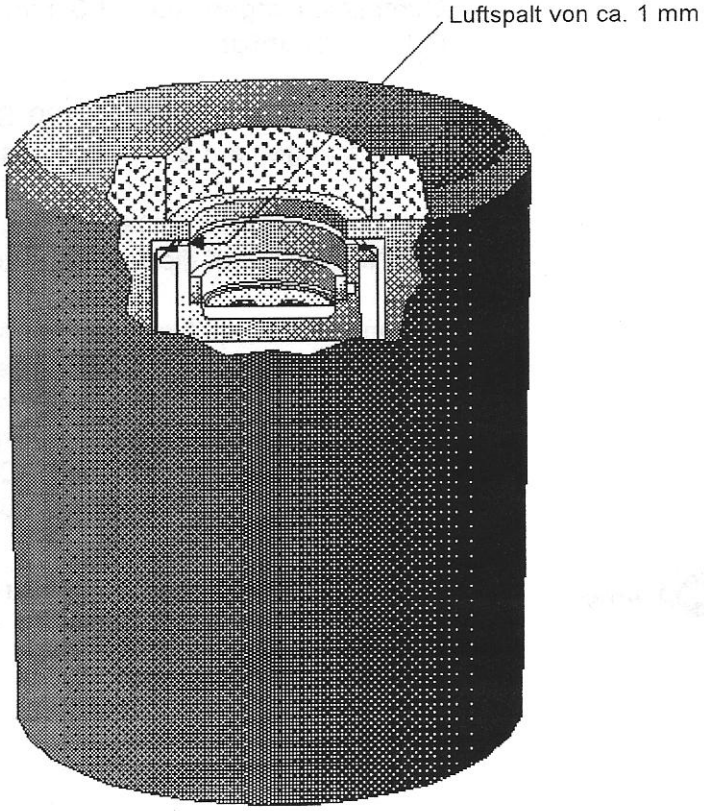


Abbildung 5.4 — Sitz des kupfernen Wärmetauschers auf der Meßzelle

5. Blicken Sie von oben in den Kühlkopf hinein, und vergewissern Sie sich, daß zwischen dem kupfernen Wärmetauscher und dem oberen Zellenrand ein gleichmäßiger Luftspalt von ca. 1 mm besteht (s. Abbildung 5.4). Wenn der Spalt ungleichmäßig oder deutlich größer als 1 mm ist, müssen die Schritte 2 bis 4 wiederholt werden.

6. Suchen Sie aus dem RCS-Zubehörsatz die RCS-Zellenbefestigungsschrauben für Ihr DDK-Modul heraus (s. Abbildung 5.5).

7. Drücken Sie den Kühlkopf mit einer Hand nach unten, während Sie die Zellenbefestigungsschrauben (2 Stück) durch die Löcher in der Basisplatte des Kühlkopfs stecken und in das Modul eindrehen.

   - *DSC 2920 oder 2910:* Ziehen Sie die Zellenbefestigungsschrauben gleichmäßig fingerfest an.

   - *DSC 10, 910, 912 oder 2010:* Ziehen Sie die Zellenbefestigungsschrauben mit einem Inbusschlüssel <u>leicht</u> an.

8. Vergewissern Sie sich, daß die (oberste) Gummidichtung fest an der Basisplatte des Kühlkopfs anliegt. Falls nicht, müssen Sie die Installation ab Schritt 2 wiederholen und dabei besonders auf die korrekte Installation der Gummidichtung(en) achten.

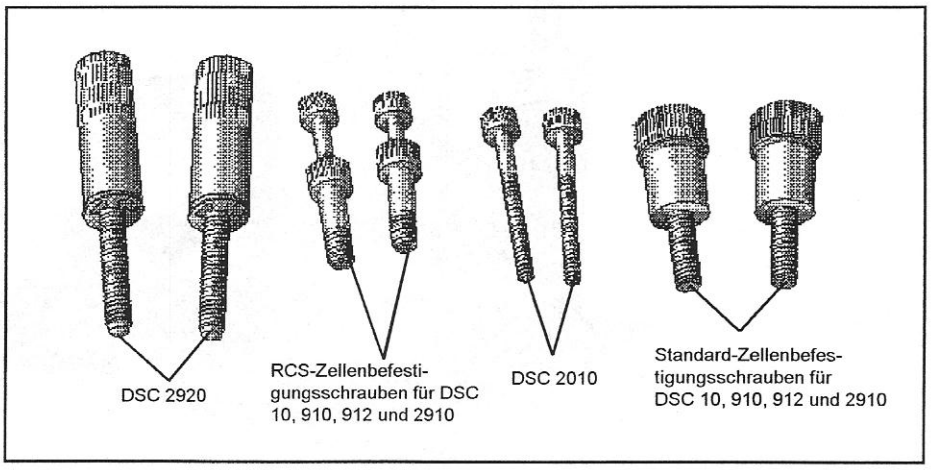


Abbildung 5.5 — Zellenbefestigungsschrauben

9. Blicken Sie von oben in den Kühlkopf hinein und vergewissern Sie sich, daß der Luftspalt zwischen dem kupfernen Wärmetauscher und dem oberen Zellenrand noch immer gleichmäßig ist und ca. 1 mm beträgt (s. Abbildung 5.4). Falls nicht, drehen Sie die Zellenbefestigungsschrauben wieder heraus und wiederholen Sie die Installation ab Schritt 4.

10. Stellen Sie auf Ihrer Steuereinheit den richtigen Modul-Betriebsmodus zur Verwendung eines Kompressions-Kühlgeräts ein. Lösen Sie dazu den Befehl »**Select Instrument Mode**« (s. Bedienerhandbuch Ihrer TA-Software) aus, und wählen Sie dann

- *für ein DSC 10, 910, 912, 2010 oder 2910:*

  `Select Module Mode:` **`DSC MCA`**

Hinweis:

Wenn Sie ein DSC 2910 mit installierter MDSC™-Option haben und MDSC™-Versuche durchführen wollen, müssen Sie den Betriebsmodus »**DSC Modulated**« wählen. Wenn Sie in diesem Betriebsmodus ein RCS verwenden, müssen Sie selbst darauf achten, die maximale Betriebstemperatur des RCS von 400 °C nicht zu überschreiten.

- *für ein DSC 2920:*

  `Mechanical Cooling (MCA) in use?` **`Yes`**

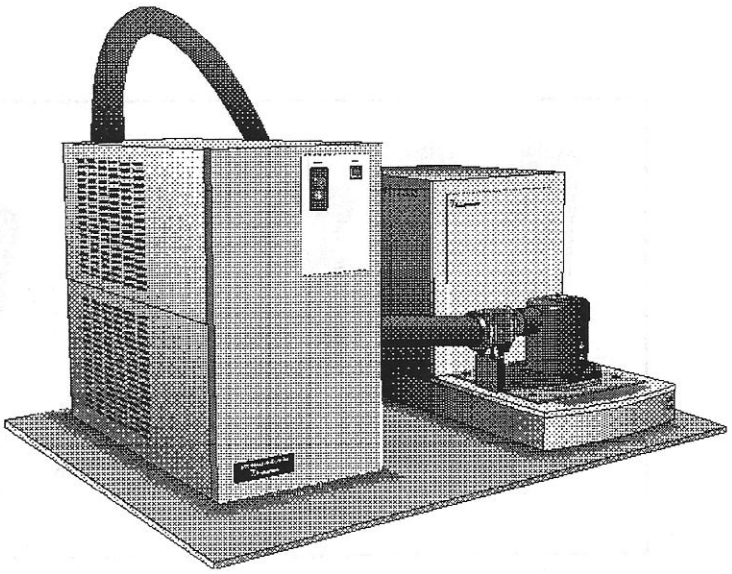


Abbildung 5.6 — DSC 2010 mit installiertem RCS

11. Verschließen Sie die nicht verwendeten Gasanschlüsse Ihres DDK-Moduls (Vakuum-Anschluß — »**Vacuum**«, Kühlluft-Anschluß — »**Air Cool**«) mit geeigneten Stöpseln oder Kappen, um ein Eindringen von Luftfeuchtigkeit zu verhindern.

Hinweis:

Schließen Sie bei Verwendung eines RCS keine Druckluft an den Kühlluft-Anschluß (»**Air Cool**«) Ihres DDK-Moduls an. In der Druckluft enthaltene Feuchtigkeit würde kondensieren und die Meßzelle vereisen.

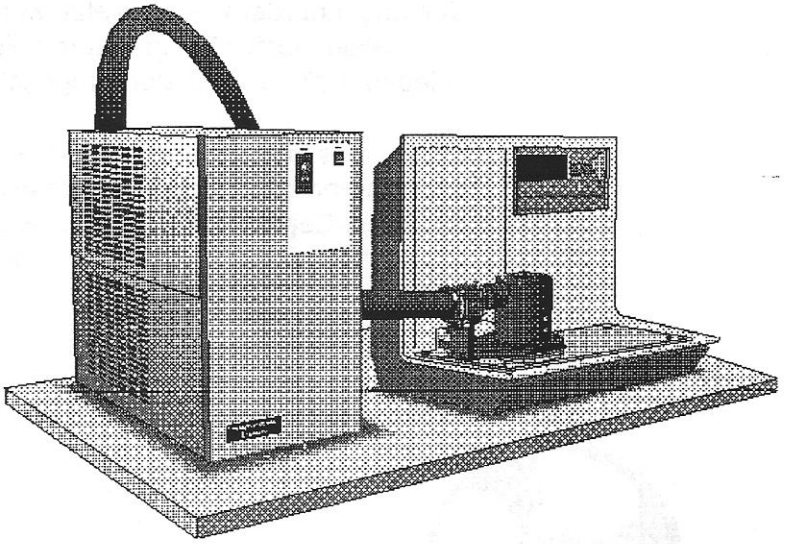


Abbildung 5.7 — DSC 2910 mit installiertem RCS

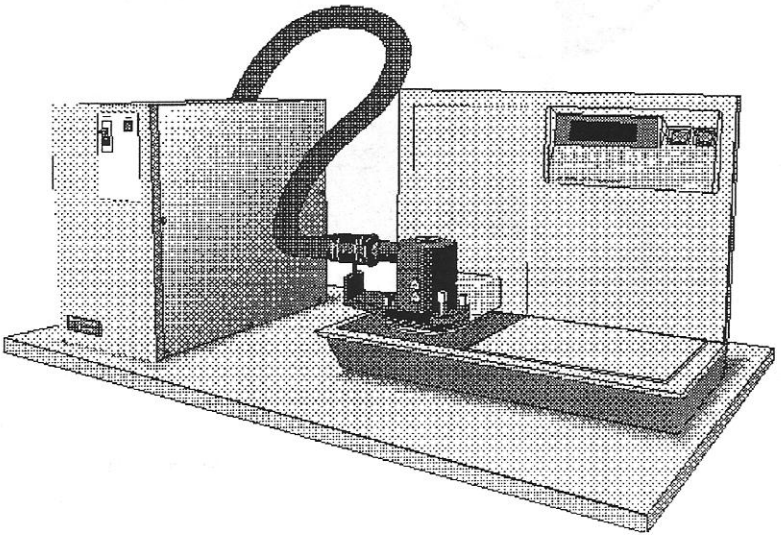


Abbildung 5.8 — DSC 2920 mit installiertem RCS

5.3.3 Anschließen der Kabel und Leitungen

1. Drehen Sie das RCS nötigenfalls so, daß die rechte Seite der Gehäuserückwand (s. Abbildung 5.9) gut zugänglich ist.

2. Schließen Sie Ihre Kühlkopf-Spülgasquellen über Strömungsmesser an die Spülgasanschlüsse des RCS (s. Abbildung 5.11) an. Empfohlen wird, Helium an Spülgasanschluß 1 (»**GAS 1/He**«) und Stickstoff an Spülgasanschluß 0 (»**GAS 0/N_2**«) anzuschließen: Mit Helium werden optimale Kühlraten erreicht, und Stickstoff kann zur Einsparung von Helium für die Versuchsabschnitte, die keine oder nur langsame Kühlung erfordern, eingesetzt werden. Weiterhin eignet sich Helium nur für Temperaturen bis 200 °C; darüber sollte in jedem Fall auf Stickstoff umgeschaltet werden.

   - Gasanschluß 0 (»**GAS 0/N_2**«) ist vorgabemäßig — d. h., während das RCS ausgeschaltet ist und solange kein Event-Segment den Event-Zustand auf 1 umschaltet — geöffnet. Daher sollte grundsätzlich das meistverwendete

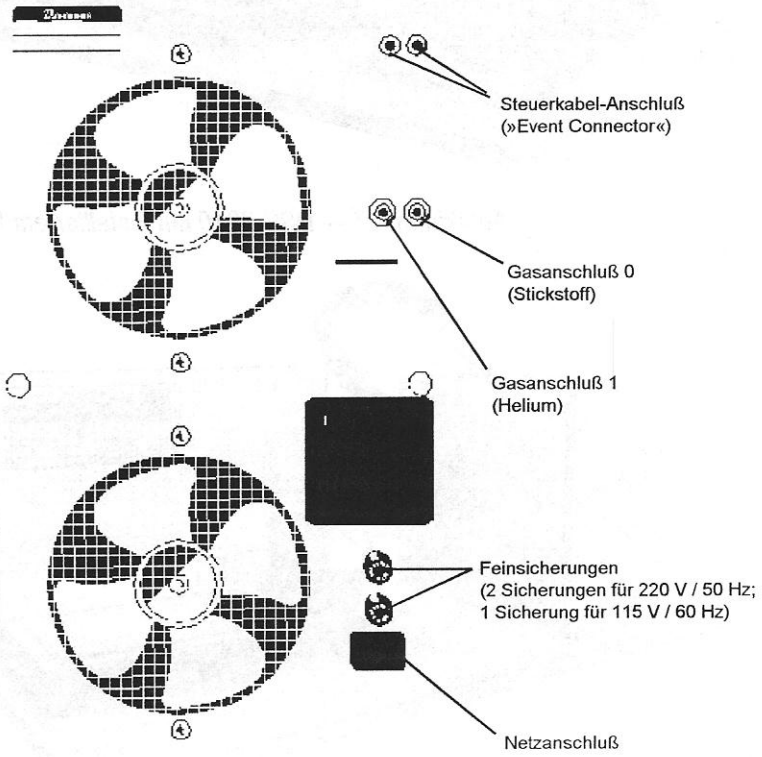


Abbildung 5.9 — Gehäuserückseite des RCS

Spülgas hier angeschlossen sein. Wenn überhaupt nur eine Spülgasquelle verwendet wird, sollte sie an Gasanschluß 0 angeschlossen sein.

- Innerhalb einer Steuermethode kann beliebig oft mit **EVENT 1** auf Spülgas 1 und mit **EVENT 0** auf Spülgas 0 umgeschaltet werden.

- Der empfohlene Kühlkopf-Spülgasstrom beträgt 150 ml/min. Vergewissern Sie sich, daß die Gasleitung zwischen Strömungsmesser und RCS vollkommen dicht ist, da der angezeigte Volumenstrom sonst von dem tatsächlich in den Kühlkopf eingeleiteten abweichen wird.

- Das Kühlkopf-Spülgas dient dazu, den Kühlkopf und das Äußere der Meßzelle trocken zu halten sowie als Wärmeaustauschmedium zwischen Kühlkopf und Meßzelle. Es ersetzt in keiner Weise das Zellenspülgas.

3. Suchen Sie das RCS-Steuerkabel (»Event Cable«; s. Abbildung 5.10) aus dem RCS-Zubehörsatz heraus. Schließen Sie die beiden runden Stecker entsprechend der Farbkennzeichnung (s. Abbildung 5.11) an das RCS an.

4. Ersehen Sie aus Abbildung 5.10, welcher der beiden Stekker am anderen Ende des Steuerkabels in den Event-Anschluß Ihres Moduls paßt, und schließen Sie ihn dort an.

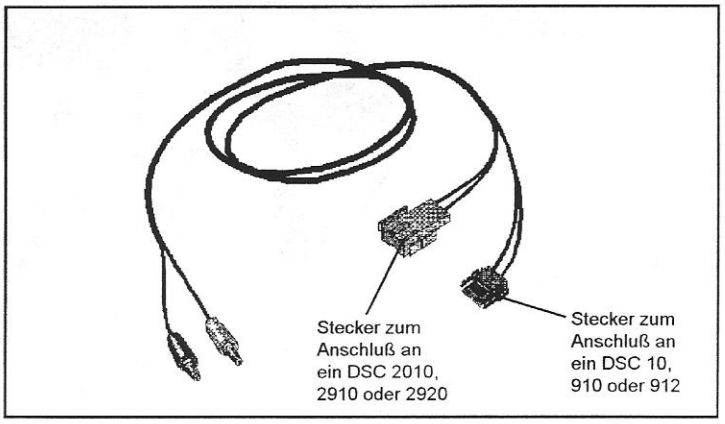


Abbildung 5.10 — Das RCS-Steuerkabel (»Event Cable«)

5. Vergewissern Sie sich, daß das RCS ausgeschaltet ist. Schließen Sie das Netzkabel zuerst am RCS und dann an eine geeignete Spannungsquelle an.

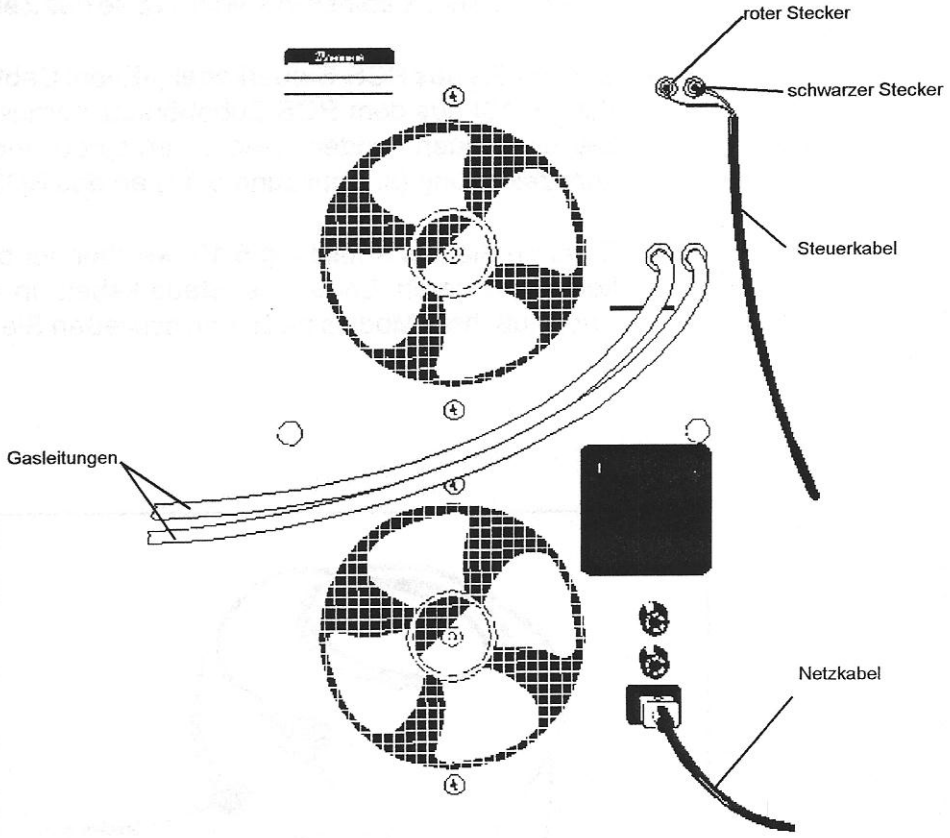


Abbildung 5.11 — Anschlüsse an der Rückseite des RCS

5.3.4 Verwendung einer RCS-DDK-Zelle ohne RCS

Nachdem Sie eine RCS-DDK-Zelle auf Ihrem DDK-Modul installiert haben, können Sie Versuche mit oder ohne Verwendung des RCS ohne weiteren Zellenwechsel durchführen. Hierbei sind jedoch einige Besonderheiten der RCS-DDK-Zelle zu beachten, und für bestimmte Arten von Versuchen muß eine Standard-DDK-Zelle installiert werden.

Betrieb ohne Kühlung

Obwohl Versuche ohne Kühlung bis maximal 400 °C auch bei installiertem Kühlkopf durchgeführt werden können, empfiehlt es sich, den Kühlkopf stets abzunehmen, wenn er nicht benötigt wird.

Vor der Durchführung von Versuchen, die 400 °C überschreiten, muß der Kühlkopf abgenommen werden. Nehmen Sie den Kühlkopf und die Gummidichtungen von der Zelle, und installieren Sie den Wärmestrahlungs-Schirm, das Silberdeckelchen, den Zellendeckel und die Zellenhaube.

Solange der RCS-Kühlkopf auf der RCS-DDK-Zelle installiert ist, beträgt die maximal zulässige Betriebstemperatur 400 °C.
Bei abgenommenem Kühlkopf beträgt die maximal zulässige Betriebstemperatur der RCS-DDK-Zelle 600 °C.
Ein Überschreiten der maximal zulässigen Betriebstemperatur des RCS (400 °C) bei ausgeschaltetem RCS ist besonders gefährlich: Hierbei besteht akute Explosionsgefahr mit dem Risiko gravierender Sach- und Personenschäden.

Kühlung durch Flüssigstickstoff-Kühlgerät (LNCA)

Der LNCA-Kühlkopf wird durch den abgeflanschten Metallmantel einer RCS-DDK-Zelle in seiner Funktion gestört. Wenn Ihr DDK-Modul über auswechselbare Meßzellen verfügt, sollten Sie zur Verwendung eines LNCA eine Standard-DDK-Zelle montieren.

Wenn Ihr DDK-Modul eine fest eingebaute Meßzelle hat (z.B. DSC 2010), besteht die Möglichkeit, die Meßzelle für die Verwendung eines LNCA zu modifizieren. Bestellen Sie dazu den entsprechenden Umbausatz und verfahren Sie entsprechend dessen Anleitung.

ACHTUNG:

Die Modifikation einer RCS-DDK-Zelle für den Betrieb mit einem LNCA ist irreversibel. Die Meßzelle kann danach nicht mehr mit einem RCS betrieben werden.

Kühlung durch Schnellkühlaufsatz

Zur Verwendung eines Schnellkühlaufsatzes muß der im RCS-Zubehörsatz mitgelieferte, aus Aluminium gefertigte Abstandhalter auf die RCS-DDK-Zelle gesetzt werden.

5.4 Bedienung des RCS

5.4.1 Vorlaufzeit

Nach dem Einschalten des RCS dauert es eine Weile, bis der Kompressor der zweiten Stufe anläuft und den Kühlkopf (und damit die Meßzelle) zu kühlen beginnt. Das Anlaufen der zweiten Stufe wird durch ein grünes Lämpchen an der Vorderseite des RCS-Gehäuses angezeigt. Von Zimmertemperatur ausgehend, wird es nach dem Anlaufen der zweiten Stufe normalerweise 15 bis 20 Minuten dauern, bis der Kühlkopf seine Betriebstemperatur erreicht. Während der Vorlaufzeit müssen der Kühlkopf und die Meßzelle von Spülgas durchflossen werden, um das Innere und Äußere der Zelle von Kondenswasser frei zu halten.

Nach Abschluß der Vorlaufzeit läuft das RCS ununterbrochen weiter und hält die Kühlkopftemperatur relativ konstant. Es besteht keine Bedienerkontrolle über die Kühlkopftemperatur. Die Geschwindigkeit (Leistung), mit der der Meßzelle vom Kühlkopf Wärme entzogen wird, läßt sich durch die Wahl der Spülgase und ihrer Volumenströme begrenzt steuern. Die maximale Zellenkühlleistung läßt sich unter Verwendung von Helium als Spülgas erzielen.

5.4.2 Einstellen der Spülgasströme

1. Stellen Sie das Zellenspülgas auf den gewünschten Volumenstrom (normalerweise 25 ml/min) ein.

2. Schalten Sie das RCS ein.

3. Stellen Sie das an Gasanschluß 0 des RCS angeschlossene Kühlkopf-Spülgas (in der Regel Stickstoff) auf den gewünschten Volumenstrom (normalerweise 150 ml/min) ein.

4. Verwenden Sie die Funktion **»Switch Event«** in der TA-Software Ihrer Steuereinheit, um das RCS auf Spülgasanschluß 1 umzuschalten.

5. Stellen Sie das an Gasanschluß 1 des RCS angeschlossene Kühlkopf-Spülgas (in der Regel Helium) auf den gewünschten Volumenstrom (normalerweise 150 ml/min) ein.

5.4.3 Vermeiden von Störungen durch Luftfeuchtigkeit

Das Laden von Probentiegeln in die Meßzelle kann bei eingeschaltetem RCS erfolgen, jedoch sollte die Zelle dabei wärmer als die Umgebung sein, um ein Kondensieren von Luftfeuchtigkeit in der Zelle zu vermeiden. Hierzu bieten sich zwei einfache Alternativen an:

- Beginnen Sie Ihre Steuermethode mit einem ***Initial Temperature***-Segment, in dem Sie eine Temperatur knapp oberhalb der Umgebungstemperatur wählen (z.B. 25 °C). Nachdem die Meßzelle die Solltemperatur erreicht hat, wird die Bereitschaftsmeldung (»READY«) auf dem Anzeigefeld des Moduls erscheinen. Laden Sie dann die Probe, und verschließen Sie Zelle und Kühlkopf wie gewohnt. Lösen Sie anschließend den Befehl »RESUME« aus, um die Ausführung der Steuermethode fortzusetzen.

oder

- Fügen Sie das ***Initial Temperature***-Segment (s. o.) am Ende der vorhergehenden Steuermethode ein. Drücken Sie in diesem Fall nach dem Laden der neuen Probe zunächst »STOP«, um den vorhergehenden Versuch zu beenden, und dann »START«.

HINWEIS: Das Öffnen einer Meßzelle, die kälter als ihre Umgebung ist, wird unweigerlich zur Kondensation von Luftfeuchtigkeit in der Zelle führen. Während des Versuchs wird das Wasser in der Meßzelle Wärmestromdaten liefern, die nichts mit der Probe zu tun haben.

HINWEIS: Die Bildung einer Eisschicht zwischen dem mittleren Kühlkopfdeckel und dem äußeren Kühlkopfdeckel ist normal und wird keinen Einfluß auf Ihre Meßergebnisse haben.

5.4.4 Durchführen von Versuchen mit dem RCS

1. Beachten Sie beim Erstellen der Steuermethode für Ihren Versuch die folgenden Richtlinien:

   - Verwenden Sie ***Event***-Segmente, um im Verlauf der Steuermethode zwischen Stickstoff und Helium als Kühlkopf-Spülgas hin- und herzuschalten.

   - Verwenden Sie während allen *Kühl*vorgängen Helium als Kühlkopf-Spülgas.

   - Verwenden Sie während allen *Heiz*vorgängen Stickstoff als Kühlkopf-Spülgas.

   - Verwenden Sie ein ***Initial Temperature***-Segment, um die Meßzelle zum Laden der Probe auf eine Temperatur oberhalb der Umgebungstemperatur zu bringen (s. Abschnitt 5.4.3).

2. Nehmen Sie (bei mindestens zimmerwarmer Meßzelle – s. Abschnitt 5.4.3) den äußeren Kühlkopfdeckel, den mittleren Kühlkopfdeckel und das Silberdeckelchen der Meßzelle ab.

3. Stellen Sie Proben- und Referenztiegel auf ihre Plätze in der Zelle, und legen Sie alle Deckel in der umgekehrten Reihenfolge wieder auf.

4. Starten Sie den Versuch.

5.4.4.1 Beispiel-Steuermethoden

Segment	Kommentar
	(Vorgabemäßiges Kühlkopf-Spülgas zu Beginn der Methode ist Stickstoff)
1 Data Storage: OFF	Meßdatenspeicherung ausschalten
2 Initial temperature: 30.00°C	Zelle zum Laden der Probe auf knapp über Zimmertemperatur bringen
3 External event: 1	Kühlkopfspülung zum Kühlen auf Helium umschalten
4 Ramp 10°C/min to -50°C	Zelle auf Anfangstemperatur der Heizrampe kühlen
5 Isothermal for 5 min	5 Minuten auf Stabilisation der Anfangstemperatur warten
6 External event: 0	Kühlkopfspülung zum Heizen auf Stickstoff umschalten
7 Data Storage: ON	Meßdatenspeicherung einschalten
8 Ramp 10°C/min to 300.00°C	Messung (Heizrampe) durchführen
9 Data Storage: OFF	Meßdatenspeicherung ausschalten
10 Initial temperature: 30.00°C	Zelle zum Wechseln der Probe auf knapp über Zimmertemperatur bringen

Tabelle 5.1 — Steuermethode für einen Heizversuch

HINWEIS:

Ein ***Initial Temperature***-Segment wartet nach Erreichen der Solltemperatur auf einen ***»Resume«***-Befehl vom Bediener, bevor die Steuerung an das nächste Methodensegment weitergegeben wird. Den Befehl ***»Resume«*** finden Sie im ***Instrument Control***-Menü Ihrer Steuersoftware.

Segment	Kommentar
	(Vorgabemäßiges Kühlkopf-Spülgas zu Beginn der Methode ist Stickstoff)
1 Data Storage: OFF	Meßdatenspeicherung ausschalten
2 Initial temperature: 30.00°C	Zelle zum Laden der Probe auf knapp über Zimmertemperatur bringen
3 Ramp 25°C/min to 300°C	Zelle auf Anfangstemperatur der Kühlrampe aufheizen
4 Isothermal for 5 min	5 Minuten auf Stabilisation der Anfangstemperatur warten
5 External event: 1	Kühlkopfspülung zum Kühlen auf Helium umschalten
6 Data Storage: ON	Meßdatenspeicherung einschalten
7 Ramp 10°C/min to -25.00°C	Messung (Kühlrampe) durchführen
8 Data Storage: OFF	Meßdatenspeicherung ausschalten
9 External event: 0	Kühlkopfspülung zum Heizen auf Stickstoff umschalten
10 Initial temperature: 30.00°C	Zelle zum Wechseln der Probe auf knapp über Zimmertemperatur bringen

Tabelle 5.2— Steuermethode für einen Kühlversuch

Segment	Kommentar
	(Vorgabemäßiges Kühlkopf-Spülgas zu Beginn der Methode ist Stickstoff)
1 Data Storage: OFF	Meßdatenspeicherung ausschalten
2 Equilibrate at 200°C	
3 Isothermal for 60.00 min	Kühlkopf eine Stunde lang bei 200 °C trocknen
4 Initial temperature 30.00°C	Zelle auf knapp über Zimmertemperatur bringen

Tabelle 5.3 — Steuermethode zum Trocknen des RCS-Kühlkopfs

HINWEIS: Zum Trocknen des Kühlkopfs muß das RCS ausgeschaltet sein.

Segment	Kommentar
	(Vorgabemäßiges Kühlkopf-Spülgas zu Beginn der Methode ist Stickstoff)
1 Data storage: Off	Meßdatenspeicherung ausschalten, um Speicherplatz zu sparen
2 Initial temperature: 30.00°C	Zelle zum Laden der Probe auf knapp über Zimmertemperatur bringen
3 External event: 1	Kühlkopfspülung zum Kühlen auf Helium umschalten
4 Ramp 10°C/min to -50.00°C	Zelle auf Anfangstemperatur für die Messung kühlen
5 Modulate + 0.5°C for 60 sec	Modulation beginnen
6 Isothermal for 5.00 min	5 Minuten auf Stabilisation der Modulationsschwingung warten
7 Data storage: On	Meßdatenspeicherung einschalten
8 Ramp 5.00°C/min to 200.00°C	Messung (modulierte Heizrampe) durchführen
9 Data storage: Off	Meßdatenspeicherung ausschalten
10 External event: 0	Kühlkopfspülung auf Stickstoff umschalten
11 Modulate + 0.000°C for 60 sec	Modulation ausschalten
12 Initial temperature: 30.00°C	Zelle zum Wechseln der Probe auf knapp über Zimmertemperatur bringen

Tabelle 5.4 — Steuermethode für einen MDSC™-Versuch

HINWEIS: Bei Einsatz von Helium als Kühlkopf-Spülgas läßt sich die Meßzelle nur bis ca. 200 °C aufheizen. Wenn ein Versuch höhere Temperaturen als 200 °C erfordert, sollte während des gesamten Heizvorgangs Stickstoff als Kühlkopf-Spülgas verwendet werden.

5.5 Probleme und Abhilfen

Die allermeisten im Zusammenhang mit dem Betrieb eines RCS auftretenden Probleme haben ihre Ursache in fehlerhafter Installation oder Bedienung. Die häufigsten Probleme sind, samt wahrscheinlichen Abhilfen, im folgenden aufgeführt.

Basislinie übermäßig verrauscht, schlecht reproduzierbar oder mit Fremdsignalen behaftet

1. Vergewissern Sie sich, daß eine RCS-DDK-Zelle (nicht eine Standard-DDK-Zelle) auf dem verwendeten DDK-Modul installiert ist. Obwohl der RCS-Kühlkopf rein mechanisch auch auf Standard-DDK-Zellen paßt, wird er nur in Verbindung mit einer RCS-DDK-Zelle korrekt funktionieren.

2. Prüfen Sie Sitz und Ausrichtung des RCS-Kühlkopfs auf der Meßzelle (s. Abschnitt 5.3.2).

3. Vergewissern Sie sich, daß die richtigen Zellenbefestigungsschrauben (s. Abbildung 5.5 in Abschnitt 5.3.2) installiert und wie in Abschnitt 5.3.2 beschrieben festgezogen sind. Stellen Sie weiterhin sicher, daß die Basisplatte des Kühlkopfs fest an der Gummidichtung anliegt.

4. Prüfen Sie die Meßzelle und das Innere des Kühlkopfs auf Vereisung. Sollte Eis festzustellen sein:

   a. Vergewissern Sie sich, daß die richtigen Gasquellen ordnungsgemäß an die Spülgasanschlüsse von RCS und DDK-Modul angeschlossen sind, und daß alle Volumenströme korrekt eingestellt sind. Prüfen Sie alle Gasleitungen auf Undichtigkeiten.

   b. Vergewissern Sie sich, daß alle nicht verwendeten Gasanschlüsse des Moduls verschlossen sind (s. Abschnitt 5.3.2).

   c. Trocknen Sie Meßzelle und Kühlkopf, indem Sie das RCS ausschalten und eine geeignete Steuermethode (s. Tabelle 5.3) unter Einleitung von Stickstoff in Zelle und Kühlkopf ausführen. (Bei ausgeschaltetem RCS wird stets das an Gasanschluß 0 angeschlossene Gas in den Kühlkopf eingeleitet.)

Kühlrate zu niedrig oder fällt bei tiefen Temperaturen zu stark ab

1. Vergewissern Sie sich, daß die richtigen Gasquellen ordnungsgemäß an die Rückseite des RCS angeschlossen sind, und daß alle Volumenströme korrekt eingestellt sind.

2. Stellen Sie sicher, daß Helium oder ein anderes Gas mit ähnlich guten Wärmeübertragungseigenschaften an Gasanschluß 1 des RCS angeschlossen ist und daß die verwendete Steuermethode vor Beginn des Kühlvorgangs ein »***Event 1***«-Segment enthält.

3. Erhöhen Sie den Heliumstrom durch den Kühlkopf; in der Regel erhöht sich damit auch die Kühlrate.

4. Überprüfen Sie Sitz und Ausrichtung des Kühlkopfs auf der Zelle. Prüfen Sie insbesondere den Spalt zwischen dem kupfernen Wärmetauscher und der Zelle; er sollte 1,0 mm betragen.

5. Vergewissern Sie sich, daß die richtigen Zellenbefestigungsschrauben (s. Abbildung 5.5 in Abschnitt 5.3.2) installiert und wie in Abschnitt 5.3.2 beschrieben festgezogen sind. Stellen Sie weiterhin sicher, daß die Basisplatte des Kühlkopfs fest an der Gummidichtung anliegt.

6. Vergewissern Sie sich, daß alle nicht verwendeten Gasanschlüsse des Moduls verschlossen sind (s. Abschnitt 5.3.2).

7. Verwenden Sie Helium als Zellenspülgas; dies führt in der Regel zu einer geringfügigen Verbesserung der Kühlrate.

Das grüne Lämpchen an der Vorderseite des RCS bleibt dunkel

1. Wenn Sie einen Versuch bei hoher Zellentemperatur beginnen, kann es länger als gewohnt dauern, bis das Lämpchen leuchtet. Dies ist kein Grund zur Beunruhigung, sondern lediglich darauf zurückzuführen, daß ein heißer Kühlkopf länger braucht um seine Solltemperatur zu erreichen als ein zimmerwarmer. Ein vorübergehendes Flackern des Lämpchens ist ebenfalls normal.

2. Wenn das RCS eingeschaltet wird, während die Meßzelle auf einer hohen Temperatur gehalten wird, wird der Kühlkopf seine Solltemperatur unter Umständen gar nicht errei-

chen können und das Lämpchen wird auch nach längerer Wartezeit noch dunkel sein oder flackern. Reduzieren Sie in diesem Fall die Zellentemperatur.

3. Sollte das Lämpchen bei zimmerwarmer Meßzelle nach Ablauf einer angemessenen Vorlaufzeit nicht aufleuchten, ist das RCS reparaturbedürftig. Setzen Sie sich in diesem Fall mit Ihrem TA Instruments-Kundendienst in Verbindung.

Solltemperatur (kalt) läßt sich nicht erreichen

1. Vergewissern Sie sich, daß die richtigen Gasquellen ordnungsgemäß an die Rückseite des RCS angeschlossen sind, und daß alle Volumenströme korrekt eingestellt sind.

2. Stellen Sie sicher, daß Helium oder ein anderes Gas mit ähnlich guten Wärmeübertragungseigenschaften an Gasanschluß 1 des RCS angeschlossen ist und daß die verwendete Steuermethode vor Beginn des Kühlvorgangs ein »***Event 1***«-Segment enthält.

3. Erhöhen Sie den Heliumstrom durch den Kühlkopf; in der Regel erhöht sich damit auch die Zellenkühlleistung.

4. Überprüfen Sie Sitz und Ausrichtung des Kühlkopfs auf der Zelle. Prüfen Sie insbesondere den Spalt zwischen dem kupfernen Wärmetauscher und der Zelle; er sollte 1,0 mm betragen.

5. Vergewissern Sie sich, daß die richtigen Zellenbefestigungsschrauben (s. Abbildung 5.5 in Abschnitt 5.3.2) installiert und wie in Abschnitt 5.3.2 beschrieben festgezogen sind. Stellen Sie weiterhin sicher, daß die Basisplatte des Kühlkopfs fest an der Gummidichtung anliegt.

6. Vergewissern Sie sich, daß alle nicht verwendeten Gasanschlüsse des Moduls verschlossen sind (s. Abschnitt 5.3.2).

7. Verwenden Sie Helium als Zellenspülgas; dies führt in der Regel zu einer geringfügigen Verbesserung der Kühlleistung.

Solltemperatur (heiß) läßt sich nicht erreichen

Die maximale Zellentemperatur, die sich bei Verwendung von Helium als Kühlkopf-Spülgas erreichen läßt, beträgt ca. 200 °C. Fügen Sie vor einem Heizvorgang, der über 200 °C hinausgeht, ein »***Event 0***«-Segment in die Steuermethode ein, um den Kühlkopf auf Stickstoffspülung umzuschalten.

Solltemperatur (heiß oder kalt) wird überschossen; läßt sich nicht halten

Je nach Zusammenspiel verschiedener Faktoren kann es vorkommen, daß der Regelmechanismus eines ***Equilibrate***-Segments instabil wird und zu schwingen beginnt. Ersetzen Sie in solch einem Fall das ***Equilibrate***-Segment durch ein entsprechendes ***Ramp***-Segment.

5.6 Ersatzteilverzeichnis für das RCS

Bestell-nummer	Bezeichnung
990697.001	Gummidichtung für Kühlkopfmontage; 3,2 mm dick
990697.002	Gummidichtung für Kühlkopfmontage; 1,6 mm dick
991115.001	Mittlerer Kühlkopfdeckel (Edelstahl)
990686.001	Äußerer Kühlkopfdeckel (Aluminium)
990674.001	RCS-Zellenbefestigungsschraube für DSC 10, 910, 912 und 2910, untere
990674.002	RCS-Zellenbefestigungsschraube für DSC 10, 910, 912 und 2910, obere
205085.058	RCS-Zellenbefestigungsschraube für DSC 2010
915033.901	RCS-Zellenbefestigungsschraube für DSC 2920, mit Federscheibe
270305.001	Sechskant-Inbusschlüssel, 4,8 mm (3/16 Zoll)
270406.001	Sechskant-Inbusschlüssel, 4,0 mm (5/32 Zoll)
991116.901	Steuerkabel für RCS
991118.001	Abstandhalter für Schnellkühlaufsatz (Aluminium)
253827.000	Netzkabel, 120 V 60 Hz
270469.001	Netzkabel, 230 V 50 Hz
991123.001	Silberdeckelchen für RCS-DDK-Zelle
205225.020	Feinsicherung (schnell), 0,75 A 125 V
205225.018	Feinsicherung (schnell), 0,5 A 250 V

Tabelle 5.5 — Ersatzteilverzeichnis für das RCS

6. Modulierte DDK (MDSC™)

6.1. Produktbeschreibung

Dieses Kapitel beschreibt die Verwendung der für Ihr DSC 2920 CE erhältlichen optionalen Erweiterung für Modulierte DDK (MDSC™). Die MDSC™ ist ein Meßtechnisches Verfahren, das von Mike Reading im Hause der Firma ICI Paints erfunden wurde und dessen Patentrechte sich im Besitz von TA Instruments befinden (US-Patente Nr. B1 5,224,775; 5,248,199; 5,335,993 und 5,346,306).

Die MDSC™ dient zur meßtechnischen Erfassung derselben Materialeigenschaften und Materialübergänge, die in der gewöhnlichen DDK gemessen werden — also beispielsweise Übergangstemperaturen, Wärmekapazität, Schmelz- und Kristallisationsvorgänge. Die MDSC™ verfügt jedoch über zusätzliche Fähigkeiten, mit denen pro Versuch deutlich mehr Informationen gewonnen werden können. Dies steigert sowohl die Einsatzproduktivität, als auch die Qualität und Verläßlichkeit der Versuchsdeutungen. Die wesentlichen zusätzlichen Fähigkeiten der MDSC™ sind:

- Gleichzeitige Messung von Wärmekapazität und Wärmestrom
- Bessere Auflösung eng benachbarter und überlappter Vorgänge ohne Empfindlichkeitsverlust
- Erhöhte Empfindlichkeit gegenüber flüchtigen Materialübergängen
- Trennung reversibler und irreversibler Vorgänge
- Stark reduzierte Meßunsicherheit bei Kristallinitätsmessungen an Polymeren
- Direktes Messen von Wärmeleitfähigkeit

Die MDSC™-Erweiterung wird durch Wahl des Betriebsmodus' »***DSC Modulated***« auf Ihrer Steuereinheit aktiviert und stellt dann einen neuen Segmenttyp (»***Modulate***«) für Steuermethoden zur Verfügung. Ein spezielles Auswerteprogramm (»***Modulated DSC Analysis***«) ist im Lieferumfang enthalten.

Obwohl MDSC™-Versuche auch unter Kühlung durch Druckluft oder einen Schnellkühlaufsatz durchgeführt werden können, ist zur vollen Ausnutzung der Fähigkeiten des Verfahrens die Verwendung eines Kompressions-Kühlgeräts (RCS; s. Kapitel 5) oder Flüssigstickstoff-Kühlgeräts (LNCA) erforderlich.

6.2. Installation des Erweiterungspakets

Das Erweiterungspaket für MDSC™ enthält Softwareerweiterungen, die im Modul und auf der Steuereinheit installiert werden müssen. Die Installation kann von qualifiziertem Personal vor Ort durchgeführt werden. Folgendes wird zur Installation der MDSC™-Erweiterung benötigt:

- MDSC™-kompatible TA-Steuersoftware (Thermal Solutions oder iRMX-TA-Steuersoftware Version 8.6 oder höher)
- DSC 2910: Modulsoftware Version 2.1 oder höher
  DSC 2920 CE: Modulsoftware Version 1.0 oder höher
  (Die neueste Version der Modulsoftware ist im Erweiterungspaket enthalten.)
- Softwareschlüssel für MDSC™-Option (im Erweiterungspaket enthalten)
- das MDSC™-Auswerteprogramm.

Das Erweiterungspaket enthält eine detaillierte Installationsanleitung. Ein DDK-Modul mit korrekt installierter MDSC™-Erweiterung zeigt nach jedem automatischen Selbsttest die Meldung »MDSC Installed« auf seiner Anzeige; in dem Konfigurationsmenü der Steuereinheit wird es ebenfalls als MDSC™ aufgeführt (z.B. als »2910 MDSC V2.1A«).

Hinweis: Die MDSC™-Option ist nicht verfügbar für das DSC 910, 912 oder 10, und sie ist nicht kompatibel zu den Steuereinheiten 1090 und 9900.

6.3 Einsatzkriterien

Die Dynamische Differenz-Kalorimetrie (DDK oder auch DSC) hat sich zur Messung des Temperatur- und Wärmestromverlaufs in einer Probe in Abhängigkeit von Zeit und von Temperatur ausgezeichnet bewährt. Aus solchen Messungen lassen sich sowohl qualitative als auch quantitative Informationen über alle eingetretenen physikalischen und chemischen Vorgänge in der Probensubstanz gewinnen, die endotherm bzw. exotherm sind oder sich auf die Wärmekapazität der Probe auswirken.

Die Modulierte Dynamische Differenz-Kalorimetrie (MDSC™) erweitert die Verfahren der DDK, um zusätzlich alle Vorgänge in der Probe in reversible und irreversible Prozesse trennen zu können. Diese zusätzliche Information ist beim Deuten der Versuchsergebnisse sehr hilfreich; oft liefert sie völlig neue Ansätze zum Verständnis der Struktur und der Eigenschaften von Substanzen.

Dazu wird in der MDSC™ dem linearen Temperaturverlauf (Temperaturrampe oder isothermer Abschnitt) eine hochfrequente Heizratenschwingung überlagert. Das entstehende Wärmestromsignal wird dann mit Hilfe einer Fouriertransformationsanalyse in seine reversiblen, irreversiblen und wärmekapazitätsbedingten Anteile aufgespalten. Das Funktionsprinzip der MDSC™ ist in Abschnitt 6.4 ausführlich beschrieben.

Meßanwendungen, die an die Grenzen der herkömmlichen DDK stoßen, lassen sich nach Art der ungelösten Fragestellung in drei Gruppen einteilen: schwer zu deutende komplexe Materialübergänge, unzureichende Meßempfindlichkeit und unzureichende Meßauflösung.

6.3.1 Zusätzliche Informationen zur Deutung komplexer Übergänge

Komplexe Materialübergänge, in denen mehrere physikalische oder chemische Prozesse mehr oder weniger gleichzeitig ablaufen, sind zum Beispiel die mit einem Glasübergang einhergehende enthalpische Relaxation oder das Auskristallisieren metastabiler Kristallstrukturen während eines Schmelzvorgangs. Enthalpische Relaxation ist ein endothermer Vorgang, dessen Energieaufnahme von der thermischen Vorgeschichte der Probe abhängig ist. In herkömmlichen DDK-Messungen kann es vorkommen, daß die Gesamtheit von Glasübergang und enthalpischer Relaxation fälschlicherweise als Schmelzvorgang gedeutet wird. Gleichzeitig stattfindende Kristallisations- und Schmelzvorgänge machen es so gut wie unmöglich, aus den Daten eines herkömmlichen DDK-Versuchs den ursprünglichen Kristallinitätsanteil der Probe zu bestimmen.

In beiden geschilderten Fällen lassen die von der herkömmlichen DDK gelieferten Gesamtwärmestromdaten keine zuverlässige Deutung zu. Eine MDSC™-Messung hingegen liefert Gewißheit, indem sie den Gesamtwärmestrom in seine wärmekapazitätsbedingten und kinetischen Anteile trennt.

6.3.2 Höhere Meßempfindlichkeit

Die Empfindlichkeit einer konventionellen DDK-Messung wird erstens durch Rauschen im Wärmestromsignal (Periodendauer im Sekundenbereich), und zweitens durch Basislinienschwankungen (Periodendauer im Minutenbereich) begrenzt. Da sich der erste Faktor durch Mittelwertbildung fast vollständig eliminieren läßt, wird die Fähigkeit zur reproduzierbaren Erfassung schwacher Übergänge im wesentlichen durch die Linearität der Basislinie bestimmt. Basislinienschwankungen kommen durch Nichtlinearitäten im thermischen Verhalten der verschiedenen Werkstoffe, aus denen die Meßzelle zusammengesetzt ist, und des Spülgases zustande. Aufgrund der Notwendigkeit, in der Konstruktion einer Meßzelle verschiedene Werkstoffe einzusetzen, ist jedes DDK-Instrument mit mehr oder weniger starken Basislinienschwankungen behaftet.

In der MDSC™ wird das Problem nichtlinearer Basislinien umgangen, indem die Wärmekapazitätskurve der Probe aus dem Verhältnis zweier Wärmestromkurven errechnet wird. (Wie dies bewerkstelligt wird, ist in Abschnitt 6.4 näher beschrieben.)

6.3.3 Bessere Meßauflösung

Sowohl die Empfindlichkeit als auch die Auflösung einer DDK-Messung hängen von der Heizrate und der Probengröße ab. Je flacher die Heizrate und je kleiner die Probe, desto besser die erzielbare Meßauflösung — und desto geringer die Meßempfindlichkeit. Folglich muß in der herkömmlichen DDK die Wahl der Heizrate und der Probengröße stets auf einem Kompromiß zwischen Meßempfindlichkeit und Meßauflösung beruhen.

In der MDSC™ erübrigen sich solche Kompromißüberlegungen, da die Probe gewissermaßen zwei unterschiedlichen Heizraten ausgesetzt wird: einer flachen (linearen) Grundheizrate, und einer steilen Momentanwertkurve (modulierte Heizrate). Da beide Heizraten unabhängig voneinander gewählt werden können, lassen sich in einer einzigen MDSC™-Messung gleichzeitig eine gute Auflösung und eine hohe Empfindlichkeit erzielen.

6.4 Funktionsprinzip der MDSC™

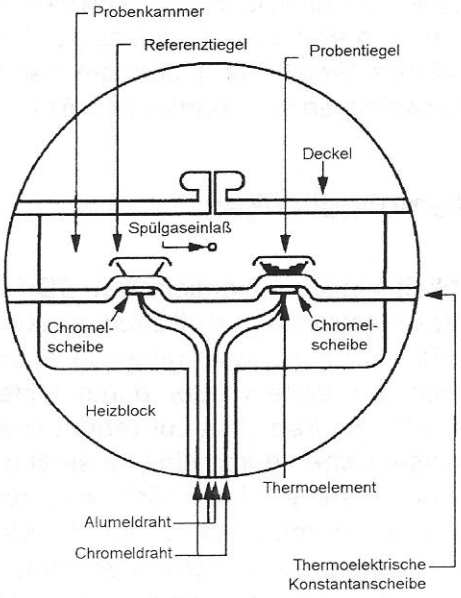


Abbildung 6.1 — Prinzipskizze einer DDK-Zelle

Die Standard-DDK-Zelle des DSC 2920 CE ist in Abbildung 6.1 skizziert. Proben- und Referenztiegel sitzen jeweils auf einem Sockel in der thermoelektrischen Konstantanscheibe, die als primärer Wärmeträger zwischen dem temperaturgesteuerten Ofen und den Tiegeln dient.

In einem herkömmlichen DDK-Versuch wird die Ofentemperatur durch einen linearen zeitlichen Verlauf gesteuert, während der differentielle Wärmestrom zu Probe und Referenz von Flächenthermoelementen aufgenommen wird, die sich an den Unterseiten der Sockel befinden. Die beiden Thermoelemente sind elektrisch in Reihe geschaltet, um in Anwendung des thermischen Äquivalents zum Ohmschen Gesetz den differentiellen Wärmestrom zu liefern:

$$dQ/dt = \Delta T/R_D$$

worin: dQ/dt = Wärmestrom

ΔT = Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz

R_D = Thermischer Widerstand der Konstantanscheibe

In der MDSC™ wird genau die gleiche Meßzelle verwendet; der primäre Unterschied liegt in der Steuerung der Ofentemperatur: Dem linearen Grundverlauf wird eine sinusförmige Temperaturschwingung (Modulation) überlagert (Abbildung 6.2). Anders ausgedrückt, schwingt die Heizrate um einen konstanten Mittelwert – die Grundheizrate (s. Abbildung 6.3). Die Kurve in Abbildung 6.3 zeigt den zeitlichen Momentanwertverlauf der Heizrate, den die Probe in diesem Beispiel tatsächlich erfährt. Die Grundheizrate, die Modulationsamplitude und die Modulationsperiode (bzw. -frequenz) werden in der Steuermethode unabhängig voneinander vom Bediener festgelegt.

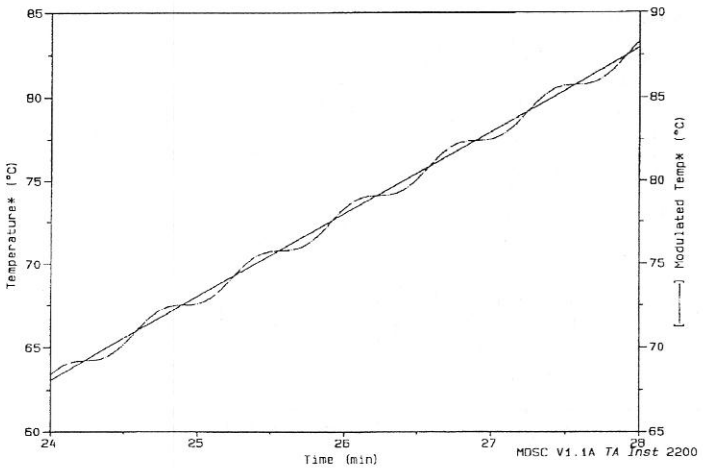


Abbildung 6.2 — Temperaturrampe mit überlagerter Modulationsschwingung

Um sich die Auswirkungen dieser Parameter auf die Wärmestromergebnisse klar zu machen, muß die allgemeine Gleichung für das Kalorimeterverhalten betrachtet werden. Der von einem DDK gemessene Wärmestrom läßt sich mathematisch repräsentieren durch:

$$dQ/dt = dT/dt\,(C_p + f_R(t,T)) + f_A(t,T)$$

worin:	dQ/dt =	Wärmestrom
	dT/dt =	Heizrate
	C_p =	Wärmekapazität der Probe
	t =	Zeit
	$f_R(t,T)$ $f_A(t,T)$	Funktionen von Zeit und Temperatur, die das kinetische Verhalten aller in der DDK beobachtbaren physikalischen und chemischen Vorgänge beschreiben.

Diese Gleichung drückt den gemessenen Gesamtwärmestrom als Summe aus, wobei der erste Summand von der Heizrate dT/dt abhängig ist, während der zweite nur von der Zeit t und dem Momentanwert der Temperatur T abhängt. In konkreteren Begriffen ausgedrückt — der Wärmestrom hat einen in Phase zur modulierten Heizrate periodischen Anteil (wärmekapazitätsbedingter, reversibler Wärmestrom) und einen aperiodischen Anteil (kinetischer, irreversibler Wärmestrom). In einer MDSC™-Messung werden, zusätzlich zum Gesamtwärmestrom, diese beiden Anteile voneinander getrennt erfaßt.

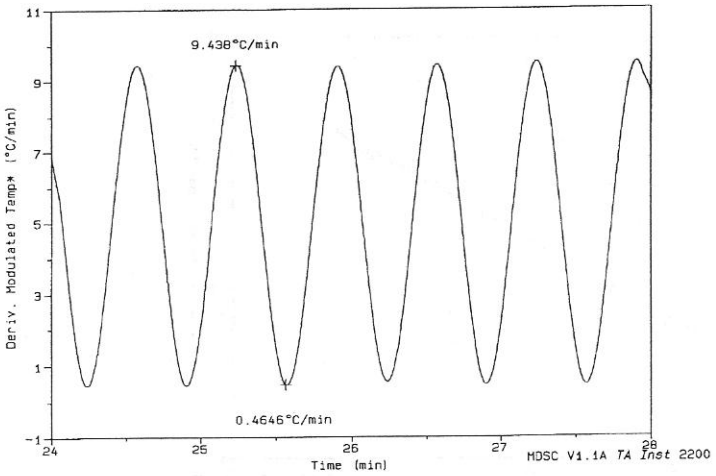


Abbildung 6.3 — Modulierte Heizrate

Abbildung 6.4 zeigt die Roh-Wärmestromkurve eines typischen MDSC™-Versuchs. Diese wird von der im Modul residierenden MDSC™-Software in Echtzeit einer diskreten Fouriertransformationsanalyse unterzogen, um Endergebnisse wie die in Abbildung 6.5 gezeigten zu gewinnen.

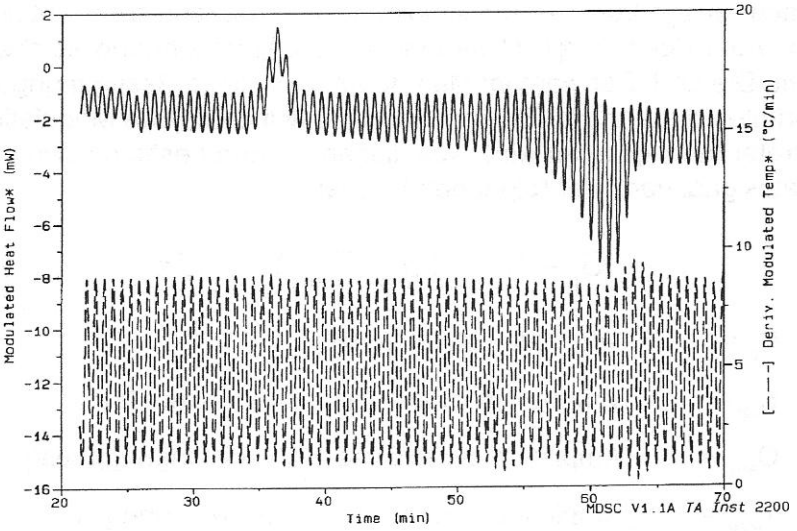


Abbildung 6.4 — Roh-Wärmestromkurve eines MDSC-Versuchs

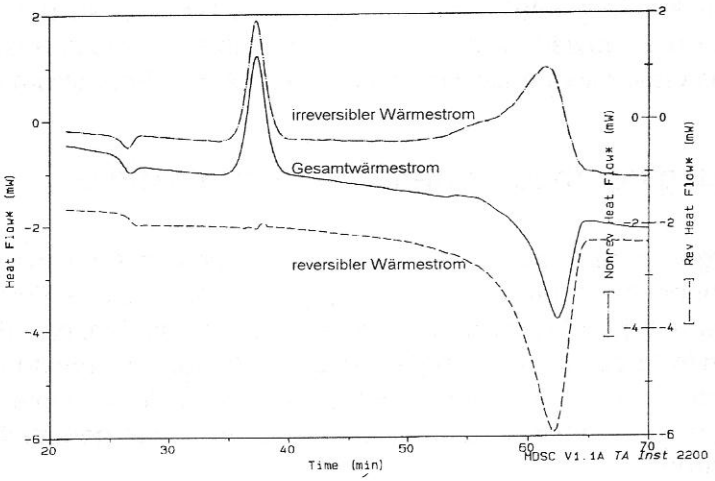


Abbildung 6.5 — Errechnete MDSC-Wärmestromkurven

6.4.1 Signaltrennung

Zur Gewinnung der übrigen Signale müssen die "Rohsignale" einer MDSC™-Messung (modulierte Temperatur und modulierter Wärmestrom) in ihre Mittelwert- und Modulationsanteile getrennt werden. In der MDSC™ wird diese Signaltrennung durch Anwendung der Diskreten Fouriertransformationsanalyse vorgenommen. Die Diskrete Fouriertransformationsanalyse (DFT) ist ein publiziertes mathematisches Verfahren (s. "Numerical Recipes, The Art of Scientific Computing", W. H. Press, B. P. Flannetry, S. A. Teukolsky und W. T. Vetterling, Cambridge 1986, Seite 386 bis 390).

Vereinfacht ausgedrückt — die Amplituden der periodischen Anteile der Rohsignale werden durch Vergleich mit einer Referenzschwingung gleicher Frequenz bestimmt. Die DFT-Software im Meßmodul führt diese Bestimmungen während der gesamten Messung kontinuierlich durch, wobei für jede Modulationsperiode ein diskreter Wert geliefert wird. Aus diesen Werten bestimmt sich das Wärmekapazitätssignal nach der folgenden Formel:

$$C_p = K_{Cp} * (Q_{amp}/T_{amp}) * (t_p/2\pi)$$

worin:

C_p =	Wärmekapazität [mJ/K]
K_{Cp} =	Wärmekapazitäts-Kalibrierkonstante [1]
Q_{amp} =	Amplitude der Wärmestromschwingung [mW]
T_{amp} =	Amplitude der Temperaturschwingung [K]
t_p =	Modulationsperiodendauer [s]

Aus dem Wärmekapazitätssignal C_p wird das reversible Wärmestromsignal durch Multiplikation mit der (linearen) Grundheizrate und mit (-1) gewonnen. (Die Vorzeichenumkehrung führt zur Spiegelung des Signals, so daß endotherme Peaks in der Kurve abwärts weisen.) Das irreversible Wärmestromsignal wird als Differenz des Gesamtwärmestroms zum reversiblen Wärmestrom berechnet.

6.4.2 Sichtdeutung der modulierten Wärmestromkurve

Ein Sichtvergleich der modulierten Wärmestromkurve in Abbildung 6.4 mit den aus ihr gewonnenen Kurven in Abbildung 6.5 verdeutlicht das Funktionsprinzip der Signaltrennung. Auf den ersten Blick läßt sich feststellen, daß der reversible Wärmestrom in Abbildung 6.5 umgekehrt proportional zur Amplitude des modulierten Wärmestroms in Abbildung 6.4 ist. Ebenso ist der irreversible Wärmestrom in Abbildung 6.5 proportional zu dem über ganze Perioden gemittelten modulierten Wärmestrom.

Bei ca. 25 Minuten (75 °C) erfährt die PET-Probe einen Glasübergang und ihre Wärmekapazität nimmt zu, was sich in einer Zunahme der Amplitude des modulierten Wärmestroms (Abbildung 6.4) und in einer Erhöhung des reversiblen Wärmestroms (Abbildung 6.5) äußert. Die Rekristallisation bei 35 Minuten (125 °C) hingegen äußert sich in einem Anstieg des mittleren modulierten Wärmestroms bei nahezu unveränderter Amplitude. Dies zeigt, daß dieser Übergang zu keiner Wärmekapazitätsänderung führt — und daher als Peak in der irreversiblen Wärmestromkurve in Abbildung 6.5 erscheint.

6.4.2.1 Modulierte Wärmestromkurve und Heizraten

Abbildung 6.6 zeigt die modulierte Wärmestromkurve aus Abbildung 6.4 mit eingezeichneten Bandgrenzen durch die Minima bzw. Maxima der Modulationsschwingungen. Die *untere* Modulationsbandgrenze stellt den Gesamtwärmestrom bei der *größten* innerhalb jeder Modulationsperiode erreichten Momentanheizrate dar. Diese Kurve weist in der Regel eine höhere Wärmestrom-Empfindlichkeit auf als die anderen. Die *obere* Modulationsbandgrenze stellt den Gesamtwärmestrom bei der *kleinsten* innerhalb jeder Modulationsperiode erreichten Momentanheizrate dar. Die minimale Momentanheizrate kann durchaus auch negativ sein, d. h. eigentlich Kühlung bedeuten. Eine Kurve durch die Mitte des Modulationsbandes gibt den mittleren Wärmestrom an, der gleich dem Wärmestrom bei der (linearen) Grundheizrate ist.

Betrachten Sie zur Verdeutlichung dieser Zusammenhänge den Glasübergangsabschnitt (um 25 Minuten) der Kurven in den Abbildungen 6.4 und 6.6. Die modulierte Heizrate (untere Kurve in Abbildung 6.4) hat in diesem Bereich ein

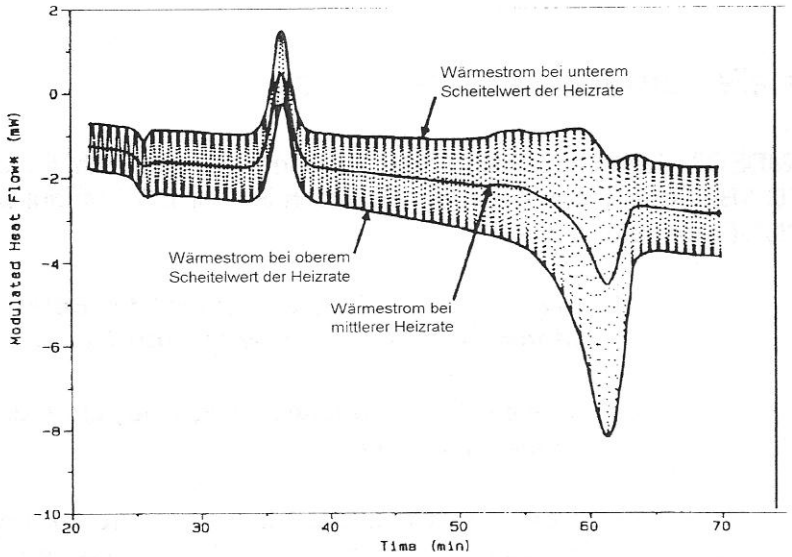


Abbildung 6.6 — Wärmestromband einer abgeschreckten PET-Probe

Minimum von ca. 0,5 K/min und ein Maximum von ca. 9,5 K/min. In Abbildung 6.6 sehen wir, daß der irreversible Relaxationspeak in allen drei Kurven mehr oder weniger gleich stark erscheint. Dagegen ist die Wärmekapazitätsänderung erwartungsgemäß in der unteren Kurve (größte Heizrate = 9,5 K/min) am stärksten ausgeprägt, während sie in der oberen Kurve (kleinste Heizrate = 0,5 K/min) praktisch gar nicht festzustellen ist.

Die modulierte Heizrate (untere Kurve in Abbildung 6.4) ist die erste zeitliche Ableitung der tatsächlichen (gemessenen) Probentemperatur. Diese Kurve kann dazu verwendet werden, über die gesamte Messung hinweg alle Zeitpunkte einer konstanten Momentanheizrate zwischen dem Minimal- und Maximalwert zu ermitteln. Werden die Momentanwerte des modulierten Wärmestroms in diesen Zeitpunkten konstanter Momentanheizrate miteinander verbunden, entsteht eine Wärmestromkurve für die betreffende Heizrate. Auf diese Weise können aus den Daten einer einzigen MDSC™-Messung Wärmestromkurven bei beliebig vielen verschiedenen Heizraten gewonnen werden. Wird dies beispielsweise für eine Momentanheizrate von null durchgeführt, entsteht eine Kurve des irreversiblen (kinetisch bedingten) Wärmestroms, da bei konstanter Temperatur kein wärmekapazitätsbedingter Wärmestrom fließt.

6.5 Durchführen von MDSC™-Versuchen

Hinweis:

Vor der Durchführung von Versuchen sollten Sie Ihr MDSC™-Modul kalibriert haben (s. Abschnitt 6.6). Führen Sie alle Kalibrierläufe unter Verwendung des selben Kühlsystems, das Sie in Ihren MDSC™-Versuchen einsetzen werden, durch.

6.5.1 Einstellen des Modul-Betriebsmodus'

Um MDSC™-Versuche durchführen zu können, muß sich Ihr DDK-Modul im MDSC™-Betriebsmodus befinden. Schalten Sie Ihr DDK-Modul wie folgt in den MDSC™-Betriebsmodus:

1. Wählen Sie auf der Steuereinheit den Befehl ***Parameters > Mode*** aus dem ***Instrument Control***-Menü.

2. Wählen Sie »**Modulated**« aus der Liste der verfügbaren Betriebsmodi aus.

3. Es erscheint eine Liste der verfügbaren MDSC™-Ausgangssignale (s. Abschnitt 6.5.2). Wählen Sie bis zu 11 Signale zur Aufzeichnung in der Meßdatendatei aus.

6.5.2 Ausgangssignale von MDSC™-Messungen

Signalbezeichnung	Einheit	Bedeutung
Time	min	seit Beginn des Probenlaufs vergangene Zeit
Temperature*	°C	mittlere Probentemperatur
Heat Flow*	mW	Gesamtwärmestrom
Modulated Temperature*	°C	gemessene Probentemperatur
Modulated Heat Flow*	mW	gemessener Wärmestrom
Reference Sine Angle*	rad	Modulationsphasenwinkel
Rev Heat Flow*	mW	reversibler (wärmekapazitätsbedingter) Anteil des Gesamtwärmestroms
Nonrev Heat Flow*	mW	irreversibler (kinetischer) Anteil des Gesamtwärmestroms
Heat Capacity*	mJ/K	errechnete Wärmekapazität
Temperature Amplitude*	K	Amplitude der Temperaturmodulation
Heat Flow Amplitude*	mW	Amplitude der Wärmestrommodulation

Tabelle 6.1 — MDSC™-Signale

Die Sternchen (*) in der linken Spalte von Tabelle 6.1 verweisen nicht auf eine Fußnote, sondern sind Teil der jeweiligen Signalbezeichnungen. Andere Meßverfahren liefern Signale mit gleich oder ähnlich lautenden Bezeichnungen und die Sternchen dienen dazu, diese MDSC™-Signale in der Meßdatendatei eindeutig zu kennzeichnen.

Die aktivierten Signale erscheinen in der Reihenfolge, in der sie in Tabelle 6.1 erscheinen, in der Meßdatendatei und werden mit 1 beginnend durchnumeriert. (Wird z.B. der irreversible Wärmestrom deaktiviert, erscheint die errechnete Wärmekapazität als »Sig8/Sig-F«.)

Im MDSC™-Modus sind vorgabemäßig die ersten sechs Signale aktiviert. Beim Umschalten in einen anderen Modul-Betriebsmodus werden die für den betreffenden Modus vorgegebenen Signale aktiviert. Wird danach wieder in den MDSC™-Modus zurückgewechselt, wird die vor dem Verlassen des MDSC™-Modus' gültige Signalauswahl wiederhergestellt.

Da die Größe der entstehenden Meßdatendateien in etwa proportional zur Anzahl der aktivierten Ausgangssignale ist, können Sie beachtliche Mengen an Speicherplatz sparen, indem Sie stets alle nicht benötigten Ausgangssignale deaktivieren. Dabei ist jedoch zu beachten, daß Sie möglicherweise zu einem späteren Zeitpunkt Informationen aus einem Probenlauf gewinnen wollen werden, an die Sie zur Zeit des Probenlaufs noch gar nicht gedacht haben. Daher könnten Sie später Ausgangssignale benötigen, die Ihnen zur Zeit des Probenlaufs irrelevant erscheinen (z.B. den Modulationsphasenwinkel). Zu jeder Zeit werden mindestens drei Signale (Zeit, Temperatur und Signal A) aktiviert bleiben.

Die eingestellte Modulationsamplitude und Modulationsfrequenz können nicht als Konstanten in einer Meßdatendatei gespeichert werden, da diese Parameter im Verlauf einer Steuermethode beliebig geändert werden können. Die gemessene Temperaturamplitude hingegen kann aufgezeichnet werden. Außerdem läßt sich die tatsächliche Modulationsfrequenz zu jedem beliebigen Zeitpunkt aus dem Verlauf des Modulationsphasenwinkels berechnen, sofern jener aufgezeichnet worden ist.

Die gemessene Probentemperatur, der gemessene Wärmestrom und der Modulationsphasenwinkel sind die drei Grundsignale eines MDSC™-Probenlaufs. Alle drei werden für die Fouriertransformationsanalyse benötigt, und nur wenn alle drei aufgezeichnet wurden, sind später weitere Analysen unter Verwendung anderer Transformationsverfahren möglich. Keines dieser drei Grundsignale kann aus anderen Signalen oder aus berechneten Werten zurückgewonnen werden.

Die meisten Anwendungen werden keine spätere Neuauswertung nach einem anderen Auswerteverfahren erfordern. Für MDSC™-Versuche ohne besondere Anforderungen sind in der Regel in folgenden Signalen alle benötigten Informationen enthalten:

- Zeit
- Temperatur
- Gesamtwärmestrom
- reversibler Wärmestrom
- irreversibler Wärmestrom
- Wärmekapazität

6.5.3 Das *Modulate*-Segment

Zum Erstellen von Methoden für MDSC™-Versuche wird ein zusätzlicher Segmenttyp benötigt, das ***Modulate***-Segment. Mit einem ***Modulate***-Segment werden die Modulationsamplitude und die Modulationsperiodendauer (Kehrwert der Modulationsfrequenz) für nachfolgende Isothermal- oder Rampensegmente festgelegt. Das ***Modulate***-Segment erscheint beim Umschalten in den MDSC™-Modus automatisch in der Segmenttypenliste des Methodeneditors und verschwindet, wenn ein anderer Betriebsmodus gewählt wird. Das ***Modulate***-Segment hat die folgende allgemeine Syntax:

```
Modulate ± <Amplitude> °C every <Periodendauer> seconds
```

worin

<Amplitude>	die Amplitude der Temperaturmodulation angibt (0.0 bis 10.0) und
<Periodendauer>	die Modulationsperiodendauer angibt (10.0 bis 100.0 Sekunden).

Beispiel:

```
Modulate ± 0.500 °C every 40 seconds
```

Bei Ausführung eines ***Modulate***-Segments werden lediglich die darin angegebenen Modulationsparameter festgelegt. Einmal festgelegte Modulationsparameter bleiben so lange wirksam, bis sie durch Ausführung eines anderen ***Modulate***-Segments verändert werden und betreffen alle in der Zwischenzeit ausgeführten ***Ramp***- und ***Isothermal***-Segmente.

Während der Ausführung von Segmenten einstellenden Charakters (z.B. ***Jump***-, ***Equilibrate***- und ***Initial Temp***-Segmente) findet grundsätzlich keine Modulation statt. Werden innerhalb einer MDSC™-Methode ***Ramp***- oder ***Isothermal***-Segmente ausgeführt, ohne daß vorher ein ***Modulate***-Segment ausgeführt worden wäre, geschieht dies ohne Modulation. Die Modulation kann jederzeit durch ein ***Modulate***-Segment mit einer Amplitude von null deaktiviert werden.

Durch entsprechende Verwendung von ***Modulate***-Segmenten in einer Methode können gewöhnliche DDK-Rampen und isotherme Abschnitte mit modulierten Rampen und modulierten isothermen Abschnitten beliebig gemischt werden. Dabei ist jedoch zu beachten, daß im MDSC™-Modus stets alle aktivierten MDSC™-Signale während der gesamten Messung gespeichert werden — ob moduliert wird oder nicht. Wann immer die Modulationsamplitude auf null gesetzt ist, betragen der reversible Wärmestrom, die Wärmekapazität, die Temperaturamplitude und die Wärmestromamplitude konstant null. Für den Gesamtwärmestrom, den modulierten Wärmestrom und den irreversiblen Wärmestrom wird jeweils der DDK-Gesamtwärmestrom gespeichert.

Eine typische MDSC™-Methode nimmt die folgende Grundform an, wobei die Wahl der zahlenmäßigen Parameter von den Eigenschaften der untersuchten Probe abhängt.

```
1.  Equilibrate at 0 °C
2.  Modulate ± 1 °C every 60 seconds
3.  Isothermal for 5 minutes
4.  Ramp 5 °C/min to 280 °C
```

6.5.3.1 Wahl einer geeigneten Modulationsamplitude

Die Modulationsamplitude, die mit dem ***Modulate***-Segment eingestellt wird, bestimmt die Größe der sinusförmigen Modulationswelle, die dem linearen Temperaturverlauf überlagert wird. Die tatsächliche Temperatur pendelt also um die lineare Temperaturkurve, wobei die größte Abweichung nach oben und nach unten jeweils gleich dem Betrag der Modulationsamplitude ist. Die Modulationsamplitude kann im Bereich von 0 bis 10 Kelvin gewählt werden.

Die Temperaturmodulation verursacht ein Schwingen der Heiz- bzw. Kühlrate, die ja nichts anderes als die Zeitliche Ableitung der Probentemperatur ist. Die MDSC™-Software ermittelt durch Anwendung von Fouriertransformationen auf das modulierte Temperatursignal und das modulierte Wärmestromsignal Signale für die reversiblen und irreversiblen Anteile des Wärmestroms, sowie das Wärmekapazitätssignal.

Wenn Sie keine Vorstellung davon haben, welche Modulationsamplitude sich für Ihre Messung am besten eignet, ist ± 1 K ein guter Richtwert. Für die meisten isothermen, Heiz- und Kühlmessungen führt dieser Wert zu guten Ergebnissen.

Bei Verwendung großer Modulationsamplituden (größer als ± 1 K) erreicht die tatsächliche Heizrate sehr viel größere Momentanwerte als die mittlere (lineare) Heizrate. Da sich die Meßempfindlichkeit proportional zur tatsächlichen Heizrate verhält, führt die Verwendung großer Modulationsamplituden in der Regel zu größerer Wärmestromempfindlichkeit — ohne Verlust an Temperaturauflösung. In der Regel sind große Modulationsamplituden also förderlich, wenn die größtmögliche Empfindlichkeit erzielt werden soll — z. B. bei der Messung sehr schwacher Glasübergänge.

Kleine Modulationsamplituden eignen sich hauptsächlich für den Einsatz mit extrem kurzen Modulationsperioden, bei denen auch mittlere Modulationsamplituden zu erheblicher Verzerrung (d. h. Abweichung von der Sinusform) der Modulationswelle führen würden. Kleine Amplituden sind z. B. bei der Untersuchung von Schmelzvorgängen angebracht. Die Verwendung kleinerer Modulationsamplituden als 0,1 K wird in der Regel nicht empfohlen. Modulationsamplituden unterhalb von 0,03 K sollten gänzlich gemieden werden, da so geringfügige Schwingungen kaum wahrzunehmen, geschweige denn zu steuern sind.

Die Realisierung einer eingestellten Modulationsamplitude ist von der Verfügbarkeit ausreichender Zellen-Kühlleistung abhängig. Je größer die Modulationsamplitude und je kleiner die Modulationsperiodendauer, desto mehr Kühlleistung ist erforderlich. Die Eigenschaften der verschiedenen einsetzbaren Kühlvorrichtungen sind in Abschnitt 6.5.6 beschrieben.

Bei der Wahl der Modulationsamplitude sollte darauf geachtet werden, ob die Heizratenschwingung Vorzeichenwechsel enthält (d.h., ob es zu fortlaufender Abwechslung zwischen Heiz- und Kühlzyklen kommt) oder nicht. Es gibt nämlich Vorgänge, die in beiden Fällen unterschiedliche Anteile reversiblen und irreversiblen Wärmestroms liefern. Solches Verhalten kann sich beispielsweise aus den kinetischen Beschränkungen einiger reversibler Vorgänge ergeben, oder aus dem Unterkühlungsverhalten von Schmelzvorgängen.

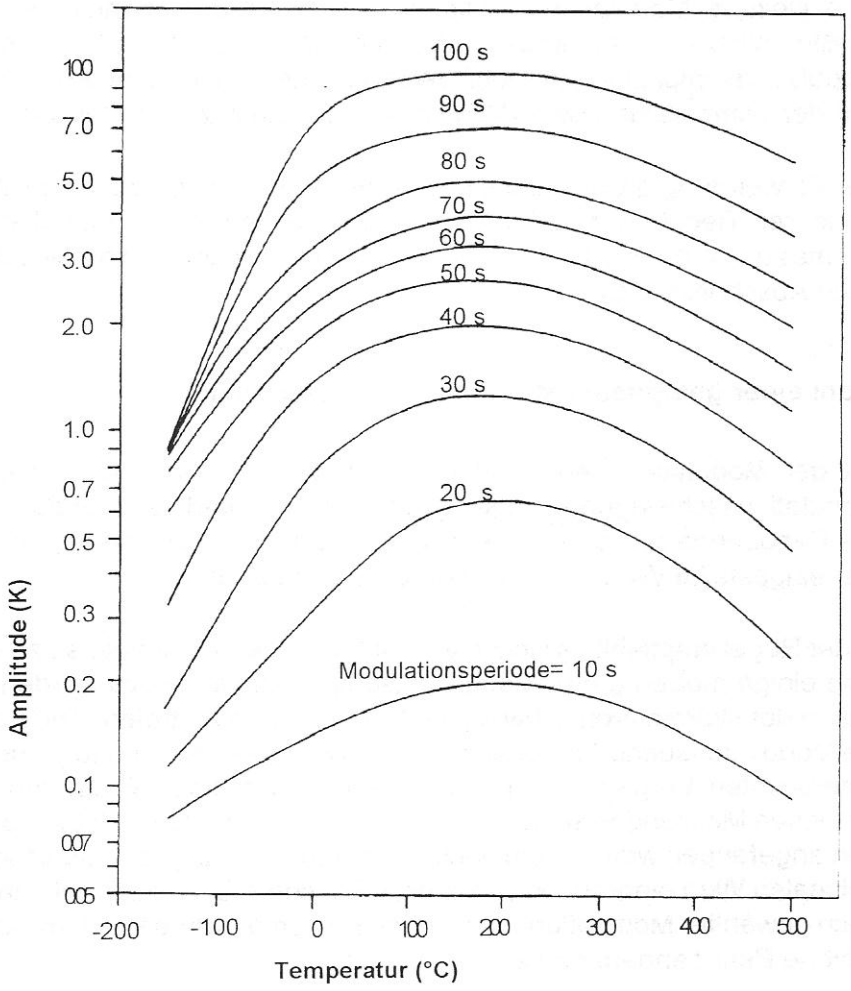


Abbildung 6.7 — Empfohlene Maximalwerte für Modulationsamplitude und -Periodendauer bei Verwendung eines LNCA

Im Zusammenhang mit dem Einsatz großer Modulationsamplituden gibt es zwei Hauptfaktoren, die in Betracht gezogen werden müssen: Zum einen ist dies die Größe des zu untersuchenden Materialübergangs. Bei Übergängen, die sich innerhalb eines kleinen Temperaturbereichs (wenige Kelvin und kleiner) vollziehen, besteht die Gefahr, daß die modulierte Temperatur in jeder Periode über den gesamten Übergangsbereich hinwegschwingt. Tritt dies ein, kann es zu einer verzerrten Wärmestromschwingung kommen, die ihrerseits zur völligen Fehldeutung der Meßergebnisse führen kann. Daher empfiehlt es sich bei der Untersuchung kleiner Materialübergänge, nacheinander mit großen und mit kleinen Modulationsamplituden zu arbeiten, um die Meßergebnisse dann miteinander zu vergleichen.

Zum anderen ist nicht jede Modulationsamplitude bei jeder Modulationsperiodendauer erzielbar. Aufgrund der thermischen Zeitkonstante der Meßzelle sinkt bei Verwendung kleiner Periodendauern die größte erzielbare Amplitude. Um eine Verzerrung der Wärmestromschwingung auszuschließen, empfiehlt es sich, stets eine kleinere Modulationsamplitude als die für die gewählte Periodendauer größtmögliche zu verwenden. Abbildung 6.7 zeigt die größten empfohlenen Modulationsamplituden für zehn verschiedene Periodendauern in Abhängigkeit von der Temperatur. Diese Werte gelten bei Einsatz eines LNCA.

Bei Verwendung großer Amplituden empfiehlt es sich, zunächst einen Testlauf mit leeren Tiegeln durchzuführen, um die Wellenform des modulierten Wärmestroms zu überprüfen. Es sollte eine reine, völlig symmetrische Sinusform sein (s. auch Abschnitt 6.5.6).

6.5.3.2 Wahl einer geeigneten Modulationsperiodendauer

Mit der Modulationsperiodendauer wird die zeitliche Dauer einer einzelnen Modulationsschwingung festgelegt, also der Kehrwert der Modulationsfrequenz. Die Periodendauer kann im Bereich von 10 bis 100 Sekunden gewählt werden. Der eingestellte Wert wird vom Modul exakt realisiert.

In der Regel empfiehlt es sich, die Modulationsperiodendauer so zu wählen, daß eine einigermaßen große Modulationsamplitude eingesetzt werden kann, ohne daß in der Wärmestromschwingung Verzerrungen auftreten. Andererseits sollte die Modulationsperiodendauer möglichst nicht mehr als ein Viertel der Dauer des untersuchten Vorgangs betragen. In Abwesenheit von Erfahrungswerten aus ähnlichen Messungen sollte mit einer Modulationsperiodendauer von 60 Sekunden angefangen werden, um nach Betrachtung der Ergebnisse schrittweise den optimalen Wert eingrenzen zu können. Beachten Sie auch Abbildung 6.5, der je nach gewählter Modulationsamplitude und Temperaturbereich die kleinste empfohlene Periodendauer zu entnehmen ist.

Die Hauptanwendung sehr kurzer Modulationsperioden liegt in der Untersuchung sehr schnell ablaufender Vorgänge. Es sollten mindestens vier vollständige Modulationsperioden in die zeitliche Dauer des untersuchten Vorgangs fallen. Bei

von der thermischen Arbeit her größeren Materialübergängen sind mehr Modulationsperioden sehr wünschenswert; dies verringert die Gefahr einer verzerrten Wärmestromschwingung und möglicherweise daraus resultierenden Fehldeutung der Meßergebnisse.

Für Wärmekapazitätsmessungen empfiehlt sich die Verwendung einer möglichst großen Periodendauer, da die Genauigkeit der Wärmekapazitätsmessung mit der Periodendauer zunimmt. Optimale Genauigkeit wird dabei mit Modulationsperioden von mindestens 80 Sekunden erreicht.

6.5.3.3 Signalverzögerung

Alle berechneten MDSC™-Ausgangssignale sind stets um die anderthalbfache Modulationsperiodendauer verzögert. Bedingt wird die Verzögerung einerseits durch die Notwendigkeit, Signale des jeweils nachfolgenden Meßpunkts in die Fouriertransformationsanalyse einzubeziehen und andererseits durch die von der Fouriertransformationsanalyse beanspruchte Rechenzeit. Da auch das als X-Achse verwendete Temperatursignal aus den MDSC™-Rohsignalen berechnet wird, sind Temperatur und Wärmestrom nicht gegeneinander verschoben. Die einzigen nicht verzögerten Ausgangssignale sind die beiden Rohsignale, modulierte Temperatur und modulierter Wärmestrom.

6.5.3.4 Wahl einer geeigneten Grundheizrate

Wie in der herkömmlichen DDK führt eine hohe Heizrate zu einer kürzeren Ausführungsdauer und zu einer größeren Empfindlichkeit, aber auch zu Auflösungsverlusten. Eine kleine Heizrate wirkt sich in besserer Auflösung aus, aber auch in geringerer Empfindlichkeit und in längeren Laufzeiten.

Grundsätzlich ist es wichtig, Grundheizrate und Modulationsperiodendauer so zu wählen, daß die Temperaturänderung pro Modulationsperiode nicht allzu groß wird. Zuverlässige Trennung der Wärmeströme eines Materialübergangs ist nur dann möglich, wenn mindestens vier vollständige Modulationsperioden in den Übergang fallen. Wenn also beispielsweise ein 10 K breiter Materialübergang untersucht werden soll, darf das Produkt von Grundheizrate und Modulationsperiodendauer nicht mehr als 2,5 K (ein Viertel von 10 K) betragen (z. B. 2,5 K/min * 60 s = 2,5 K). Die Temperaturbreite eines Glasübergangs sollte zu diesem Zweck von der Anfangstemperatur bis zur Endtemperatur gemessen werden; die eines Schmelz- oder Kristallisationsübergangs auf halber Peakhöhe.

Sie können in Ihren MDSC™-Versuchen beliebige Grundheizraten verwenden. In der Regel führen jedoch Grundheizraten von 5 K/min und weniger zu den besten Ergebnissen. Zur Messung schwacher Glasübergänge empfehlen sich kleinere

Grundheizraten (z. B. 1 K/min). Zur Messung sehr schnell ablaufender Vorgänge (z.B. Schmelzvorgänge in Metallen) oder zur Optimierung der Meßauflösung kann die Grundheizrate sehr weit (z. B. auf 0,1 K/min) herabgesetzt werden.

6.5.4 Temperaturrampen und MDSC™

6.5.4.1 Wahl der Rampenanfangstemperatur

Der Regelkreis, der für die Einhaltung der gewählten Modulationsamplitude verantwortlich ist, benötigt zu Beginn der Ausführung eines Segments einige Modulationsperioden Zeit, um sich zu stabilisieren. Die anfängliche Instabilität (s. Abbildung 6.8) beeinträchtigt jedoch nicht die Auftrennung des Wärmestroms, da den Berechnungen die tatsächlichen Temperatur- und Wärmestromamplituden (und nicht deren Sollwerte) zugrunde liegen. In der Regel wird jegliche Instabilität in der Modulationsamplitude spätestens zehn Minuten nach Beginn des Segments völlig verschwunden sein.

Während der ersten Modulationsperiode eines modulierten ***Ramp***- oder ***Isothermal***-Segments wird die Modulationsamplitude langsam von null auf ihren Sollwert erhöht, um ein Überschießen des Sollwerts zu vermeiden. Zusammengenommen bedingen diese Verzögerung, die MDSC™-Signalverzögerung um anderthalb Modulationsperioden und das Amplitudenstabilisierungsverhalten, daß die Basislinie erst nach mehreren Minuten stabil wird. Bei der Deutung von

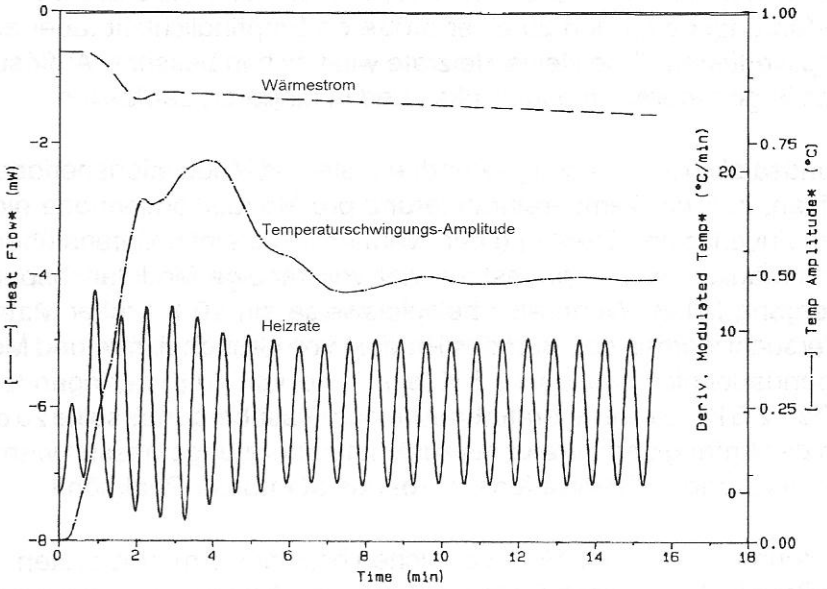


Abbildung 6.8 — Modulationsschwingung stabilisiert sich nach Beginn einer Heizrampe

Ergebnissen, die innerhalb dieser Stabilisierungsphase liegen, ist grundsätzlich Vorsicht geboten. Das während der Stabilisierungsphase einer MDSC™-Rampe entstehende Wärmestromsignal (obere Kurve in Abbildung 6.8) sieht meist aus wie das eines Glasübergangs mit nachfolgendem Relaxationspeak. Normalerweise sollten alle bei instabiler Basislinie gesammelten Meßdaten (die ersten 5 Minuten in Abbildung 6.8) zu keiner Auswertung herangezogen werden.

Die Anfangstemperatur einer MDSC™-Rampe sollte stets so gewählt werden, daß von Beginn der Rampe bis zum Erreichen des interessierenden Temperaturbereichs mindestens 5 (besser 10) Minuten vergehen.

6.5.4.2 Wahl der Rampenendtemperatur

Auch im MDSC™-Betrieb werden Temperaturrampen ausschließlich anhand der über ganze Perioden gemittelten Temperatur gesteuert. Die Rampe wird also genau dann beendet, wenn die gemittelte Temperatur die angegebene Rampenendtemperatur erreicht. Daher kann die Temperatur Momentanwerte annehmen, die um den Betrag der Modulationsamplitude über die angegebene Rampenendtemperatur hinausgehen.

Aufgrund der Einbeziehung nachfolgender Werte in die Fouriertransformationsanalyse hören alle berechneten MDSC™-Signale anderthalb Modulationsperioden vor dem Ende der Rampe auf. Dies kann durch Verlängerung der Rampe um anderthalb Modulationsperioden oder durch Anhängen eines anderthalb Modulationsperioden langen ***Isothermal***-Segments ausgeglichen werden.

6.5.5 Isotherme MDSC™-Messungen

Eine einzigartige Fähigkeit der MDSC™ ist es, in einer isothermen Messung sowohl Wärmekapazitätsänderungen als auch endotherme und exotherme Vorgänge zeitabhängig zu erfassen. Während der isothermen Modulation ist das Signal des reversiblen Wärmestroms konstant null, da ja die über ganze Perioden gemittelte Heizrate stets null beträgt.

Das irreversible Wärmestromsignal (und natürlich das Gesamtwärmestromsignal) zeigt die Wärmeströme aller während der Messung stattfindenden irreversiblen Vorgänge (z.B. chemische Reaktionen und Zersetzungsvorgänge). Anhand des Wärmekapazitätssignals können Wärmekapazitätsänderungen, wie z.B. die Aushärtung eines duroplastischen Polymers, beobachtet werden.

6.5.6 Zellenkühlung

6.5.6.1 Verwendbare Kühlvorrichtungen

Zur Realisierung der Modulation, die ja eine relativ schnelle Temperaturschwingung ist, muß in der MDSC™ die Meßzelle nicht nur geheizt, sondern auch gekühlt werden können.

Obwohl eine Kühlung durch Druckluft in einigen Fällen ausreicht, erfordert die Mehrzahl aller MDSC™-Versuche eine Zellenkühlvorrichtung. Als Kühlvorrichtungen kommen das Flüssigstickstoff-Kühlgerät (LNCA) und das Kompressions-Kühlgerät (RCS) in Frage. Die Verwendung eines Schnellkühlaufsatzes zur Durchführung von MDSC™-Versuchen ist aufgrund dessen ungleichmäßigen Kühlverhaltens nicht ratsam.

Eine Luftkühlung der Meßzelle (bei abgenommener Zellenhaube) funktioniert dann recht gut, wenn oberhalb von 100 °C mit relativ langen Perioden und kleinen Amplituden moduliert wird und die Lufttemperatur in engen Grenzen konstant bleibt. Je höher die Temperatur der Messung ist, desto größere Modulationsamplituden können durch Luftkühlung realisiert werden.

Das LNCA bietet einen weiteren Temperaturbereich (-150°C bis 500°C) und erlaubt größere Modulationsamplituden als alle anderen Kühlvorrichtungen. Oberhalb von -50 °C lassen sich mit einem LNCA Kühlraten von bis zu 10 K/min zuverlässig aufrechterhalten; oberhalb von -100 °C 5 K/min. Im gesamten Temperaturbereich können Heizraten von bis zu 10 K/min zuverlässig aufrechterhalten werden. Das LNCA verfügt über ein separates Bedienerhandbuch.

Der Einsatz des RCS ist in Kapitel 5 ausführlich beschrieben.

6.5.6.2 Verzerrte Sinuswellen

Ausreichende Zellenkühlleistung ist die wichtigste Voraussetzung zur Realisierung der eingestellten Modulationsamplitude bei unverzerrter Sinusform. Die Heizleistung (auf der Steuereinheit als »*Heater Power*« angezeigt) sollte während modulierter Versuchsabschnitte weder auf null absinken, noch 140 Watt überschreiten.

Abbildung 6.9 zeigt die Gesamtwärmestromsignale dreier MDSC™-Messungen, die mit einer Heizrate von 5 K/min und einer Modulationsperiodendauer von 40 Sekunden unter Verwendung eines Schnellkühlaufsatzes ohne Kühlmittel durchgeführt wurden. Die obere Kurve entstand bei einer Modulationsamplitude von 1,5 K. Dieser Wert liegt innerhalb des empfohlenen Bereichs für die vorgegebene Temperatur und Modulationsperiodendauer (s. Abschnitt 6.5.3.1) — und tatsächlich zeigt die Kurve eine vollkommen symmetrische Sinuswelle. Die mittlere und untere Kurve entstanden bei eingestellten Modulationsamplituden von 3,5 bzw. 5,0 K. Wie die Verzerrung der Wellentäler zeigt, konnten diese Modulationsamplituden jedoch in der vorgegebenen Konfiguration nicht vollständig realisiert werden.

Wenn das gemessene Wärmestromsignal Verzerrungen aufweist, kann es leicht zu Fehlinterpretationen der daraus berechneten Signale kommen. Wie in Abschnitt 6.5.1 geschildert, eignet sich der Schnellkühlaufsatz nur sehr beschränkt für MDSC™-Messungen. Bei Verwendung bisher unerprobter Kombinationen von Periodendauer, Amplitude und Kühlvorrichtung empfiehlt es sich, zunächst einen Probenlauf mit leeren Tiegeln zu fahren, um sicherzustellen, daß das Wärmestromsignal die Form einer reinen Sinuswelle hat.

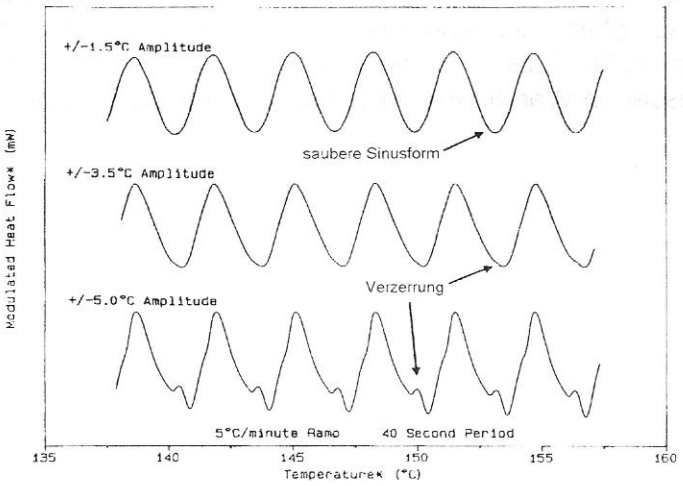


Abbildung 6.9 — saubere und verzerrte Sinuswellen

6.5.6.3 Basislinienverschiebungen

Bei Verwendung einer Kühlvorrichtung kann es durch mechanische Veränderungen an der Kühlvorrichtung zu Basislinienverschiebungen kommen. Solche mechanischen Veränderungen kommen in erster Linie durch die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten der Werkstoffe verschiedener Bestandteile der Kühlvorrichtung zustande. In aller Regel treten Basislinienverschiebungen jedoch nicht oder nur in sehr geringem Maße auf, solange die verwendete Kühlvorrichtung vorschriftsmäßig gewartet und betrieben wird.

Bei Verwendung eines Schnellkühlaufsatzes kann Basislinienverschiebungen durch Einfüllen eines Kältemittels oder durch Verkleinern des Temperaturbereichs der Messung entgegengewirkt werden. Vergewissern Sie sich, daß der Schnellkühlaufsatz einen festen Sitz auf der Zelle hat und daß er in genau dieselbe Ausrichtung gedreht ist, in der er sich während der Kalibrierung befand. Berühren Sie den Schnellkühlaufsatz nie während einer Messung. Nach Möglichkeit sollte vermieden werden, während eines Probenlaufs Kältemittel nachzufüllen. Stellen Sie sicher, daß Ihr DDK-Modul vibrationsgeschützt aufgestellt ist.

Basislinienverschiebungen bei Verwendung eines LNCA sind oft darauf zurückzuführen, daß die Innenverkleidung des Kühlkopfes nicht in Flucht zur DDK-Zelle ist. Bei korrekter Ausrichtung läßt sich der Kühlkopf gleitend über die Zelle schieben und hat einen gleichmäßig festen Sitz auf der Gummidichtung. Befolgen Sie die Installationsanleitung im LNCA-Handbuch stets genau.

In der gewöhnlichen DDK sind Basislinienverschiebungen meist klar als solche zu erkennen, und daher kein großes Problem. In der MDSC™ jedoch sehen Basislinienverschiebungen nach der Fouriertransformationsanalyse der Signale sehr viel allmählicher aus und können daher leicht für kleine Glasübergänge gehalten werden. Wenn Sie Verschiebungen in einer MDSC™-Basislinie vermuten, sollten Sie nach plötzlichen Sprüngen in dem modulierten Wärmestromsignal suchen. Beachten Sie dabei, daß die berechneten Wärmestromsignale gegenüber dem gemessenen Wärmestromsignal um anderthalb Modulationsperioden verzögert sind.

6.5.7 Anzeige der Signale während eines Versuchs

Wenn sich ein DDK-Modul im MDSC™-Modus befindet, zeigt das dazugehörige »***Signal Display***«-Fenster auf Ihrer Steuereinheit (s. Bedienerhandbuch Ihrer TA-Software) die in Tabelle 6.2 aufgeführten Signale an.

HINWEIS: Im MDSC™-Modus werden stets alle MDSC™-Signale auf der Steuereinheit angezeigt – unabhängig davon, ob sie aktiviert sind oder nicht.

Signalbezeichnung	Einheit	Bedeutung
Run Time	min	Bisherige Versuchsdauer
Segment Time	min	Seit Beginn des aktuellen Segments vergangene Zeit
Set Point Temp	°C	Aktuelle Solltemperatur
Modulated Sig A	mW & mV	modulierter Wärmestrom
Offset	mV	Eingestellter Signaloffset
Heater Power	W	Momentane Heizleistung
Oscillation Period	sec	Modulationsperiodendauer
(s. Tabelle 6.1)		*MDSC-Signale 1 bis 11*
Underlying dT/dt	K/min	zeitliche Ableitung der Temperatur über ganze Modulationsperioden
Percent Memory Used	%	Anteil des Belegten RAM-Speichers
LNCA Pressure		Betriebsdruck des LNCA (falls angeschlossen)

Tabelle 6.1 — MDSC-Signale im »Signal Display«-Fenster

Während eines MDSC™-Versuchs können drei verschiedene Temperaturanzeigen abgelesen werden, die von unterschiedlicher Bedeutung sind und gleichzeitig unterschiedliche Werte anzeigen können:

- Die Modulanzeige gibt, wie in der gewöhnlichen DDK, den tatsächlichen Momentanwert der Probentemperatur an.
- Die Temperaturangabe in der Statuszeile der Steuereinheit ist die über ganze Modulationsperioden gemittelte und um anderthalb Modulationsperioden verzögerte Probentemperatur.
- Der im »***Signal Display***«-Fenster als »***Modulated Temperature***« angegebene Wert ist die über das – eventuell durch den Datenkomprimierungsalgorithmus verlängerte – Meßwertnahmeintervall gemittelte Probentemperatur.

6.5.8 Das Meßwertnahmeintervall

Das Meßwertnahmeintervall kann für MDSC™-Betrieb in dem selben Bereich eingestellt werden wie für gewöhnlichen DDK-Betrieb (0,2 bis 1000,0 Sekunden pro Meßdatenpunkt). Der Vorgabewert beträgt 0,2 Sekunden pro Punkt (d.h., es werden pro Sekunde 5 Meßdatenpunkte aufgenommen).

Sie können ein größeres Intervall einstellen, um kleinere Meßdatendateien zu erhalten. Wenn Sie jedoch die MDSC™-Grundsignale zum Zweck einer späteren Transformationsanalyse speichern, kann dies die Vergleichbarkeit der Ergebnisse beeinträchtigen: Die nachträgliche Transformationsanalyse arbeitet dann mit anderen Meßdatenpunkten als die während des Versuchs stattfindende, die stets mit 5 Punkten pro Sekunde arbeitet. Für MDSC™-Versuche wird in der Regel ein Meßwertnahmeintervall von 1,0 Sekunden pro Punkt empfohlen.

6.6 Kalibrierverfahren für MDSC™-Messungen

6.6.1 Kalibrieren der DDK-Zelle

Für MDSC™-Messungen muß die verwendete DDK-Zelle zunächst genauso wie für gewöhnliche DDK-Messungen kalibriert werden. Folgen Sie dazu den Kalibrieranleitungen in Abschnitt 2.2. Die notwendigen Kalibrierläufe sollten im gewöhnlichen DDK-Modus unter Verwendung der für Messungen geplanten Grundheizrate erfolgen. Wenn Messungen unter Einsatz einer Kühlvorrichtung durchgeführt werden sollen, sollte die Kalibrierung ebenfalls bei installierter Kühlvorrichtung erfolgen. Ein Wechseln zwischen dem MDSC™- und dem DDK-Modus erfordert keine Neukalibrierung.

6.6.2 Kalibrieren des Wärmekapazitätssignals

Zusätzlich zu den aus der gewöhnlichen DDK bekannten Kalibrierungen muß für MDSC™-Versuche das Wärmekapazitätssignal kalibriert werden, um genaue Wärmekapazitätsmessungen und eine korrekte Trennung des Gesamtwärmestroms in seine reversiblen und irreversiblen Anteile zu gewährleisten. Dazu wird ein Kalibrierlauf an einer Probe bekannter Wärmekapazität gefahren. Die im interessierenden Temperaturbereich gemessene Wärmekapazität wird dann mit dem Literaturwert verglichen, um die Wärmekapazitäts-Kalibrierkonstante zu bestimmen. Die so ermittelte Wärmekapazitäts-Kalibrierkonstante wird auf der Steuereinheit eingegeben (s. Bedienerhandbuch Ihrer TA-Software).

Soweit möglich, sollte der Kalibrierlauf unter genau den gleichen Bedingungen (Heiz- bzw. Kühlrate, Modulationsperiodendauer, Modulationsamplitude, Kühlvorrichtung, Spülgas, Probentiegel, etc.) erfolgen wie die geplanten MDSC™-Messungen. Zur Erzielung der optimalen Kalibriergenauigkeit sollten die Wärmekapazitäten von Kalibrierprobe und zu untersuchender Probe in etwa gleich sein. Typische Modulationsbedingungen liegen im Bereich von 60 bis 80 Sekunden für die Periodendauer und 0,5 bis 1,5 K für die Amplitude. In der Regel erfolgen die meisten MDSC™-Versuche bei Grundheizraten von 5 K/min oder weniger.

Das MDSC™-Wärmekapazitätskit enthält zwei Saphir-Kalibrierproben von je 25 mg. Eine ist auf die optimale Form für einen nichthermetischen Tiegel geschnitten; die andere auf die optimale Form für einen hermetischen Tiegel. Saphir eignet sich über den gesamten Temperaturbereich Ihres Meßmoduls hinweg als Kalibriersubstanz, jedoch nimmt die Kalibriergenauigkeit mit zunehmender Breite des Temperaturbereichs ab. Daher empfehlen wir, den Kalibrierlauf über einen Temperaturbereich von 150 K in der Mitte des vorgesehenen Meßbereichs durchzuführen. Wenn Sie also beispielsweise Messungen im Temperaturbereich von 0 °C bis 300 °C durchzuführen planen, sollte der Kalibrierlauf von 75 °C bis 225 °C stattfinden. Wenn Sie den Kalibrierlauf über einen breiteren Temperaturbereich durchführen, müssen Sie mit abnehmender Genauigkeit rechnen.

Orientieren Sie sich zur Durchführung einer Wärmekapazitäts-Kalibrierung an den folgenden Schritten.

1. Bestimmen Sie, welche Parameterwerte sich für Ihren Kalibrierlauf am besten eignen (s. o.). In den folgenden Schritten gehen wir von folgenden Beispielwerten aus:

   - Temperaturbereich: 50 °C bis 200 °C
   - Modulationsamplitude: 1,0 K
   - Modulationsperiodendauer: 60 s
   - Grundheizrate: 5 K/min

2. Bereiten Sie Probe und Referenz vor:

   a. Wählen Sie zwei bis auf ±0,1 mg gleichschwere Tiegel aus.

   b. Wiegen Sie den zur gewählten Tiegelart passenden Saphirkörper und notieren Sie das exakte Gewicht.

   c. Geben Sie den Saphirkörper in den Probentiegel und verdeckeln Sie diesen der Tiegelart entsprechend.

   d. Verdeckeln Sie den leeren Referenztiegel.

3. Erstellen und laden Sie die folgende Steuermethode:

```
1 Equilibrate at 25 °C
2 Modulate ±1.0 °C every 60 seconds
3 Ramp 5°C/min to 210°C
```

Hinweis:

Die Anfangstemperatur wurde 25 K unterhalb des zu kalibrierenden Temperaturbereichs gewählt, um der Modulationsschwingung 5 Minuten zur Stabilisation zu geben. Die Endtemperatur wurde 10 K oberhalb des zu kalibrierenden Temperaturbereichs gewählt, um trotz der Signalverzögerung um anderthalb Modulationszyklen vollständige Daten bis 200 °C zu erhalten.

4. Wählen Sie den Betriebsmodus »***DSC Modulated***« aus, und vergewissern Sie sich, daß das Wärmekapazitätssignal zur Speicherung aktiviert ist.

5. Stellen Sie eine Wärmekapazitäts-Kalibrierkonstante (»MDSC Heat Capacity Constant«) von 1,0 ein:

Wenn Sie Thermal Solutions verwenden:

   a. Öffnen Sie das Hauptmenü und dessen Untermenü »***Parameters***«.

   b. Klicken Sie auf den Menübefehl »***Cell Calibration***«.

   c. Geben Sie "1,00" in das Feld »***MDSC Heat Capacity Constant***« ein.

Wenn Sie die iRMX-Steuersoftware verwenden:

a. Wählen Sie »***GoTo Experimental Parameters***«.

b. Wählen Sie »***GoTo Module Parameters***«.

c. Geben Sie "1.00" in das Feld »***MDSC Heat Capacity Constant***« ein.

6. Stellen Sie die Kalibrierprobe und die Referenz auf ihre jeweiligen Plätze in der Meßzelle.

7. Geben Sie das in Schritt 2b ermittelte Gewicht der Kalibrierprobe im »***Experimental Parameters***«-Fenster der Steuersoftware ein, und starten Sie die geladene Steuermethode.

8. Wählen Sie nach Abschluß des Kalibrierlaufs einen Graphen des Wärmestromsignals in Abhängigkeit von der Temperatur zur Darstellung aus.

9. Drucken Sie eine Wertetabelle ab 56,85 °C mit einer Schrittweite von 10 K:

Wenn Sie Universal Analysis für OS/2 verwenden:

a. Öffnen Sie das Menü »***View***«.

b. Wählen Sie den Menüeintrag »***Data Table***«.

c. Geben Sie ein: Start: 56,85 °C
Stop: 246,85 °C
Increment: 10 °C

d. Wählen Sie »***OK***«, und senden Sie die Tabelle an den Drucker.

Wenn Sie General Analysis für iRMX verwenden:

a. Wählen Sie »***GoTo Print Report***«.

b. Wählen Sie »***Data Table***«.

c. Geben Sie ein: Start: 56.85 °C
Stop: 246.85 °C
Increment: 10 °C

d. Bestätigen Sie Ihre Eingaben, und senden Sie die Tabelle an den Drucker.

10. Die ausgedruckte Tabelle wird ähnlich wie Tabelle 6.3 aussehen. Suchen Sie zu jedem Wert in Ihrer Ergebnistabelle den entsprechenden Literaturwert aus Tabelle 6.4 heraus. Dividieren Sie jeweils den Literaturwert durch den gemessenen Wert, um die Wärmekapazitäts-Kalibrierkonstante bei dieser Temperatur nach folgender Formel zu ermitteln:

$$K_{Cp}(\vartheta_n) = \text{Literaturwert } (\vartheta_n) \,/\, \text{Meßwert } (\vartheta_n)$$

Zum Beispiel ergibt die Berechnung für die erste Zeile von Tabelle 6.3 (56,85 °C):

$$K_{Cp}(56{,}85\ °C) = 0{,}8373 \,/\, 0{,}6850 = 1{,}22$$

11. Nachdem Sie für jede Temperatur in Ihrer Ergebnistabelle die Wärmekapazitätskonstante bestimmt haben, bilden Sie das arithmetische Mittel, indem Sie die Summe aller Wärmekapazitäts-Kalibrierkonstanten durch die Anzahl der Werte teilen.

ϑ [°C]	Cp [J/g/K]
56.85	0.6850
66.85	0.7112
76.85	0.7325
86.85	0.7516
96.85	0.7694
106.85	0.7871
116.85	0.8031
126.85	0.8189
136.85	0.8328
146.85	0.8447
156.85	0.8567
166.85	0.8678
176.85	0.8771
186.85	0.8869
196.85	0.8960
206.85	0.9051
216.85	0.9154
226.85	0.9271
236.85	0.9373
246.85	0.9482

Tabelle 6.3 — Ergebnis eines Wärmekapazitätskalibrierlaufs

12. Geben Sie den in Schritt 11 errechneten Mittelwert als Wärmekapazitäts-Kalibrierkonstante in Ihre Steuersoftware ein:

Wenn Sie Thermal Solutions verwenden:

a. Öffnen Sie das Hauptmenü und dessen Untermenü »***Parameters***«.

b. Klicken Sie auf den Menübefehl »***Cell Calibration***«.

ϑ [°C]	T [K]	Cp [J/g/K]
-183,15	90	0,0949
-173,15	100	0,1261
-163,15	110	0,1603
-153,15	120	0,1968
-143,15	130	0,2349
-133,15	140	0,2739
-123,15	150	0,3134
-113,15	160	0,3526
-103,15	170	0,3913
-93,15	180	0,4291
-83,15	190	0,4659
-73,15	200	0,5014
-63,15	210	0,5356
-53,15	220	0,5684
-43,15	230	0,5996
-33,15	240	0,6294
-23,15	250	0,6579
-13,15	260	0,6848
-3,15	270	0,7103
0	273,1	0,718
6,85	280	0,7343
16,85	290	0,7572
26,85	300	0,7788
36,85	310	0,7994
46,85	320	0,8188
56,85	330	0,8373
66,85	340	0,8548
76,85	350	0,8713
86,85	360	0,8871
96,85	370	0,902
106,85	380	0,9161
116,85	390	0,9296
126,85	400	0,9423
136,85	410	0,9545
146,85	420	0,966
156,85	430	0,977
166,85	440	0,9875
176,85	450	0,9975
186,85	460	1,007
196,85	470	1,0161
206,85	480	1,0247
216,85	490	1,033
226,85	500	1,0409
236,85	510	1,0484
246,85	520	1,0557
256,85	530	1,0627
266,85	540	1,0692
276,85	550	1,0756
286,85	560	1,0817
296,85	570	1,0876
306,85	580	1,0932
316,85	590	1,0987
326,85	600	1,1038
336,85	610	1,1089
346,85	620	1,1137
356,85	630	1,1183
366,85	640	1,1228
376,85	650	1,1271
386,85	660	1,1313
396,85	670	1,1353
406,85	680	1,1393
416,85	690	1,1431
426,85	700	1,1467
446,85	720	1,1538
466,85	740	1,1604
486,85	760	1,1667
506,85	780	1,1726
526,85	800	1,1783
546,85	820	1,1837
566,85	840	1,1888
586,85	860	1,1937
606,85	880	1,1985
626,85	900	1,203
646,85	920	1,2074
666,85	940	1,2117
686,85	960	1,2159
706,85	980	1,2198
726,85	1000	1,2237
746,85	1020	1,2275
766,85	1040	1,2312
786,85	1060	1,2348
806,85	1080	1,2383
826,85	1100	1,2417
846,85	1120	1,2451
866,85	1140	1,2484
886,85	1160	1,2516
906,85	1180	1,2548
926,85	1200	1,2578
976,85	1250	1,2653
1026,85	1300	1,2724
1076,85	1350	1,2792
1126,85	1400	1,2856
1176,85	1450	1,2917
1226,85	1500	1,2975
1276,85	1550	1,3028
1326,85	1600	1,3079
1376,85	1650	1,3128

Tabelle 6.4 — Spezifische Wärmekapazität von Aluminiumoxid (Saphir)
Literaturwerte aus "J. Res. Nat.Bur. Stand.", D. A. Ditmars et al.,
Band 87 Nr. 2, Seite 159-163 (1985)
Diese Informationen sind frei von Urheberrechten.

c. Geben Sie die in Schritt 11 errechnete mittlere Wärmekapazitäts-Kalibrierkonstante in das Feld »***MDSC Heat Capacity Constant***« ein.

Wenn Sie die iRMX-Steuersoftware verwenden:

a. Wählen Sie »***GoTo Experimental Parameters***«.

b. Wählen Sie »***GoTo Module Parameters***«.

c. Geben Sie die in Schritt 11 errechnete mittlere Wärmekapazitäts-Kalibrierkonstante in das Feld »***MDSC Heat Capacity Constant***« ein.

6.7 Wärmekapazitätsmessungen

- Zur korrekten Messung von Wärmekapazitäten muß Ihr Meßsystem zuvor wie in Abschnitt 6.6 beschrieben bezüglich Zellkonstante, Basisliniensteigung, Temperatur und Wärmekapazität kalibriert worden sein.

- Um bei Wärmekapazitätsmessungen die größtmögliche Genauigkeit zu erzielen, sollten Sie eine lange Modulationsperiode (60 bis 100 Sekunden) verwenden. Bei langen Modulationsperioden liegt die Wärmekapazitäts-Kalibrierkonstante relativ nahe 1; bei kürzeren Perioden ergeben sich wesentlich größere Konstanten.

- Bei langen Modulationsperioden ist die Wärmekapazitäts-Kalibrierkonstante weniger temperaturabhängig als bei kurzen. D. h., bei Verwendung langer Modulationsperioden können mit einer einzigen Wärmekapazitäts-Kalibrierkonstante innerhalb eines relativ großen Temperaturbereichs annehmbare Ergebnisse erzielt werden.

- Die Verwendung relativ großer Modulationsamplituden (0,5 bis 1,0 K) ist vorteilhaft, da sie den Rauschabstand der Wärmestromschwingung erhöht. Je länger die Modulationsperiode, desto größer die erzielbare Amplitude.

- Die Auswirkung der gewählten Heizrate auf die Genauigkeit von Wärmekapazitätsmessungen ist vergleichsweise gering. Empfohlene Heizraten liegen im Bereich von 1 und 5 K/min.

- Ein hohes Probengewicht ist – besonders bei langen Modulationsperioden – wünschenswert, da dies die Auswirkung etwaiger Störsignale auf das Meßergebnis vermindert. Bei kurzen Modulationsperioden können jedoch große Proben zu fehlerhaften Wärmekapazitätsergebnissen führen. Dies ist abhängig von der Wärmeleitfähigkeit der Probe: Entsteht innerhalb der Probe ein merkliches Wärmegefälle, kommt es bei der Wärmekapazitätsberechnung zwangsläufig zu einem fehlerhaften Ergebnis.

Orientieren Sie sich an den folgenden Schritten, um die Wärmekapazität einer Probe zu messen:

1. Wählen Sie zwei bis auf ±0,1 mg gleichschwere Tiegel aus, und geben Sie in einen davon die abgewogene Probe. Empfohlene Probengrößen sind:
   - für Polymere: 10 bis 15 mg
   - für Metalle: 20 bis 40 mg
   - für andere Substanzen: 10 bis 15 mg
2. Verdeckeln Sie Proben- und Referenztiegel entsprechend der Tiegelart, und laden Sie beide in die Meßzelle.
3. Wählen Sie den Betriebsmodus »***DSC Modulated***« aus, und vergewissern Sie sich, daß das Wärmekapazitätssignal zur Speicherung aktiviert ist.
4. In der Regel können Sie die für den Wärmekapazitäts-Kalibrierlauf erstellte Methode unverändert wiederverwenden. Wenn Sie für diese Messung eine neue Methode erstellen, verwenden Sie möglichst dieselbe Modulationsperiodendauer, Modulationsamplitude und Grundheizrate wie in dem Kalibrierlauf.
5. Führen Sie den Versuch durch. Die in dem Wärmekapazitätssignal gelieferten Werte werden bereits um die Wärmekapazitäts-Kalibrierkonstante korrigiert sein.
6. Verwenden Sie ***Universal Analysis*** (bzw. »***Modulated DSC Analysis***«, wenn Sie die iRMX-Steuersoftware verwenden), um die Wärmekapazität der Probe bei der interessierenden Temperatur zu bestimmen.

6.8 Anwendungsbeispiele

Die folgende Auswahl von Anwendungsbeispielen demonstriert einige der wichtigsten Einsatzmöglichkeiten der MDSC™ in Werkstofforschung und Produktentwicklung.

Bei Ihrer TA Instruments-Vertretung sind zahlreiche ***Applikationsbriefe*** erhältlich, die viele weitere spezielle Anwendungen der MDSC™ detailliert beschreiben.

6.8.1 DDK und MDSC™ im direkten Vergleich

Für dieses Vergleichsbeispiel wurden ein DDK-Versuch und ein MDSC™-Versuch unter identischen Bedingungen an identischen Proben durchgeführt. Als Probensubstanz wurde abgeschrecktes Polyethylenterephthalat (PET) gewählt, und die Messungen fanden in einer Stickstoffatmosphäre unter Verwendung eines LNCA statt.

Versuchsdurchführung

Das DDK-Modul wurde mit einer Indiumprobe von 10 mg bezüglich Zellkonstante, Basisliniensteigung und Temperatur kalibriert (s. Abschnitt 2.2). Für die MDSC™-Messung wurde das Wärmekapazitätssignal wie in Abschnitt 6.6 beschrieben kalibriert, wobei die Heizrate 5 K/min, die Modulationsamplitude ± 0,5 K und die Modulationsperiodendauer 40 Sekunden betrug.

Es wurde jeweils eine abgewogene Probe von 5 mg PET-Folie in einen nichthermetischen Aluminiumtiegel mit Deckel gegeben. Als Referenztiegel wurde ein identischer, aber leerer Tiegel verwendet, der ebenfalls mit einem Deckel versehen wurde. Vor jedem Versuch wurde die PET-Probe folgender Vorbehandlung unterzogen: Sie wurde in der DDK-Zelle auf 280 °C aufgeheizt, dann aus der Zelle entnommen und sofort auf 0°C schreckgekühlt.

Die Probe wurde jeweils bei Umgebungstemperatur (23 °C) geladen und mit 5 K/min auf 290 °C erhitzt. Für den MDSC™-Versuch wurden eine Modulationsamplitude von 0,53 K und eine Modulationsperiodendauer von 40 Sekunden eingestellt. Alle Ausgangssignale waren zur Speicherung aktiviert.

Versuchsdeutung

Durch die thermische Vorbehandlung der PET-Probe wurden offensichtlich Spannungszustände in deren Kristallstruktur eingeprägt. Sowohl in der DDK-Kurve (Abbildung 6.10) als auch in den MDSC™-Kurven (Abbildung 6.11) sind jeweils drei Übergänge erkennbar. Der erste Übergang tritt bei ca. 70 °C auf und besteht in einem kleinen irreversiblen endothermen Peak mit überlapptem

Glasübergang (Basislinienverschiebung). Bei ca. 125 °C sehen wir einen großen irreversiblen Rekristallisationspeak. Als dritte Erscheinung ist bei ca. 250 °C ein großer endothermer Schmelzpeak zu beobachten.

Zum ersten Übergang ist festzustellen, daß der Glasübergang klar von der endothermen Volumenrelaxation getrennt wurde: Der Glasübergang erscheint in dem reversiblen Wärmestromsignal (unterste Kurve), während der Relaxationspeak in dem irreversiblen Wärmestromsignal (oberste Kurve) erscheint. In der herkömmlichen DDK müßte zur Trennung der beiden Phänomene zunächst über den Glasübergang hinweg aufgeheizt und dann wieder abgekühlt werden, um dann bei erneutem Aufheizen den Glasübergang ohne den Relaxationspeak aufnehmen zu können und schließlich die Differenz der beiden Kurven zu bilden. Durch den Einsatz der MDSC™ werden also der zweite Lauf und die Differenzbildung eingespart; dies führt einerseits zu einem Produktivitätsgewinn und verringert andererseits die Wahrscheinlichkeit von Meßfehlern.

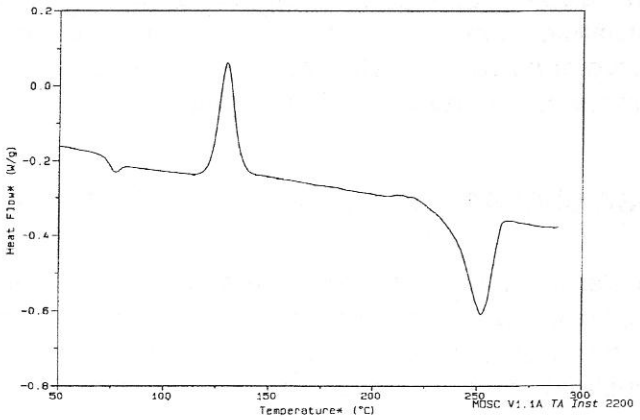


Abbildung 6.10 — DDK-Kurve einer PET-Probe

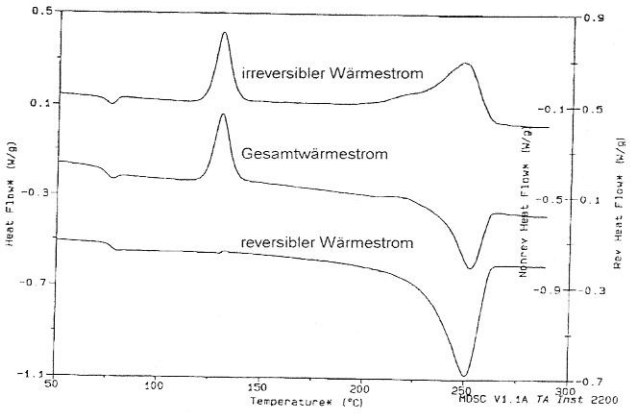


Abbildung 6.11 — MDSC-Kurven einer PET-Probe

Der Kristallisationspeak des zweiten Übergangs erscheint fast gänzlich im irreversiblen Wärmestromsignal, wie zu erwarten war. Interessant ist jedoch auch die Frage, ob die Basislinienverschiebung von der Probe verursacht wurde oder von einer Änderung in der zelleneigenen Basislinie. Da die MDSC™-Transformationsanalyse Änderungen der systemeigenen Basislinie ausschließlich dem irreversiblen Wärmestrom zurechnet, kann diese Frage durch einen Vergleich der Wärmestromkurven leicht beantwortet werden: Die Basislinienverschiebung der Gesamtkurve erscheinen genauso im reversiblen Signal. Daraus läßt sich schließen, daß die Basislinienverschiebung auf einer geringfügigen, durch Auskristallisation des amorphen Anteils bedingten Abnahme der Probenwärmekapazität beruht.

Der Schmelzpeak bei ca. 250 °C weist in der Gesamtwärmestromkurve eine recht merkwürdige Form auf. Dies ist auf mehrere verschiedene, vor und während der Schmelze stattfindende Umkristallisationsvorgänge zurückzuführen, welche in der irreversiblen Wärmestromkurve deutlich auszumachen sind.

Aufgrund dieser Überlagerung unterschiedlicher Vorgänge läßt sich aus der Gesamtwärmestromkurve beim besten Willen nicht erkennen, wo genau der Schmelzvorgang beginnt. Die reversible Wärmestromkurve zeigt jedoch ganz klar, daß der Schmelzvorgang bereits bei ca. 150 °C einsetzt.

6.8.2 Trennen überlappter reversibler und irreversibler Vorgänge

Bei der Verarbeitung von Duroplasten und von teilkristallinen bzw. amorphen Thermoplasten können interne molekulare Spannungszustände entstehen (Wirkungen der thermischen Vorgeschichte). Durch die Relaxation solcher Spannungszustände beim Wiedererhitzen der Stoffe können im Anschluß an deren

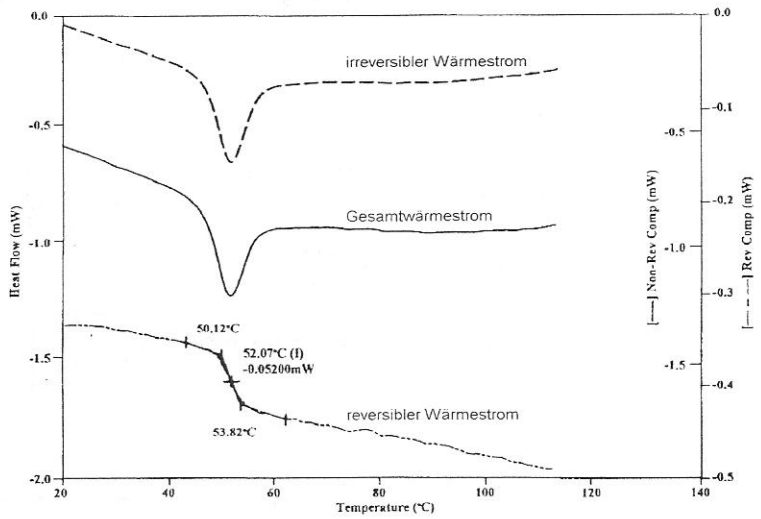


Abbildung 6.12 — Trennung von Übergängen in einem Epoxidharz im B-Zustand

Glasübergänge kleine endotherme Relaxationspeaks auftreten. Aufgrund der Nähe der Wärmestromerscheinungen zueinander ist eine Deutung oft sehr schwierig, wie in dem in Abbildung 6.12 (durchgezogene Kurve) gezeigten Beispiel eines Epoxidharzes im B-Zustand. Die Ergebnisse einer MDSC™-Messung (obere und untere Kurve in Abbildung 6.12) sind jedoch leicht zu deuten: Der Glasübergang (untere Kurve in Abbildung 6.12), der ja ein reversibler Vorgang ist, wird von dem irreversiblen Vorgang der endothermen Relaxation (obere Kurve in Abbildung 6.12) getrennt.

Bisher ist es üblich gewesen, Auswirkungen der thermischen Vorgeschichte einer Probe - wie endotherme Relaxationspeaks - zu eliminieren, indem man die Probe vor der Messung über die Glastemperatur hinaus aufheizte und langsam wieder abkühlte. Eine solche Vorbehandlung kann in Duroplasten jedoch weiteres Aushärten verursachen und somit die Versuchsergebnisse verfälschen. Bei Einsatz der MDSC™ muß weder dieser zusätzliche Aufwand betrieben noch eine Verfälschung der Ergebnisse befürchtet werden.

Abbildung 6.13 zeigt ein weiteres Beispiel, in dem die MDSC™ überlappte Vorgänge trennt und dadurch eine sicherere Versuchsdeutung ermöglicht. Es handelt sich um einen Verschnitt aus Polykarbonat (PC), Polyethylenterephthalat (PET) und Polyethylen hoher Dichte (HDPE). Betrachten wir die Gesamtwärmestromkurve (mittlere Kurve) allein, so sehen wir bei 80 °C einen Glasübergang und bei 120 °C einen interessant aussehenden, aber schwer zu erklärenden Übergang. Die MDSC™-Kurven (obere und untere Kurve in der Abbildung) zeigen auf einen Blick, aus welchen Einzelvorgängen sich die Gesamtwärmestromkurve zusammensetzt. Der Glasübergang von PET bei ca. 75 °C, der Glasübergang von PC bei ca. 145 °C und die Schmelze von HDPE bei ca. 120 °C erscheinen in der

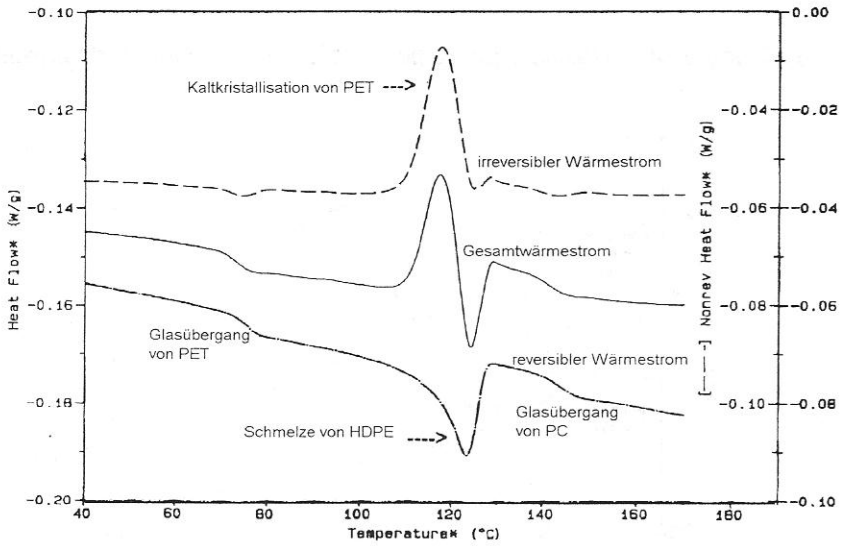


Abbildung 6.13 — Trennung von Übergängen in einem Polymerverschnitt

reversiblen Wärmestromkurve, während die gleichzeitig mit der Schmelze von HDPE stattfindende Kaltkristallisation von PET sich in der irreversiblen Wärmestromkurve zeigt.

6.8.3 Höhere Empfindlichkeit bezüglich Glasübergängen

In der herkömmlichen DDK gestaltet sich die Messung von Glasübergängen an Polymeren mit hohem Füllstoff- oder Fasergehalt in der Regel schwierig: Denn Glasübergänge werden als Wärmekapazitätsänderungen erfaßt, und diese werden um so kleiner, je mehr das Polymer mit anderen Stoffen „verdünnt" ist. Die höhere Empfindlichkeit von MDSC™-Messungen ermöglicht die Erfassung selbst extrem schwacher Glasübergänge.

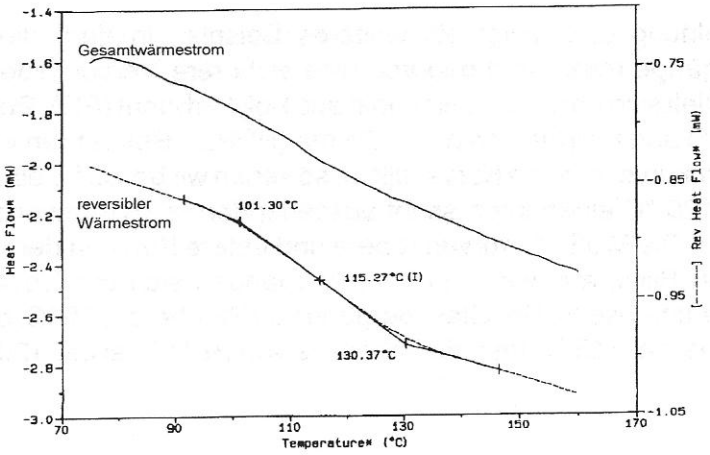


Abbildung 6.14 — Glasübergang eines glasfaserverstärkten Verbundwerkstoffs

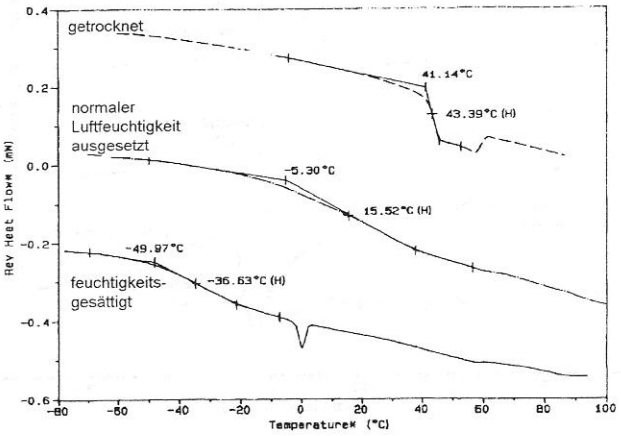


Abbildung 6.15 — Auswirkung von Feuchtigkeit auf den Glaspunkt von Nylon

Abbildung 6.14 demonstriert dies am Beispiel eines glasfaserverstärkten Verbundwerkstoffs. Ein herkömmlicher DDK-Versuch liefert nur den Gesamtwärmestrom (obere Kurve), in dem kein meßbarer Glasübergang zu sehen ist. Das reversible Wärmestromsignal eines MDSC™-Versuchs, hingegen, weist einen quantifizierbaren Glasübergang auf.

Abbildung 6.15 zeigt, wie die hohe Empfindlichkeit von MDSC™-Messungen eine Erfassung der Auswirkung des Feuchtigkeitsgehalts auf Glaspunkt und Glasübergangswärme eines Nylons erlaubt.

6.8.4 Direkte Messung von Wärmekapazitäten

Die Messung von Wämekapazitäten mit den Mitteln der gewöhnlichen DDK stellt ein aufwendiges Unterfangen dar, welches mehrere Probenläufe, sowie beachtliches Geschick seitens des Bedieners erfordert. Hingegen läßt sich die Wärmekapazität einer Probe in einem einzigen MDSC™-Versuch direkt ermitteln, und das sogar bei einer sehr geringen Grundheizrate.

Abbildung 6.16 zeigt die Ergebniskurven dreier verschiedener MDSC™-Wärmekapazitätsbestimmungen an Polystyrol. Zum Vergleich sind die Literaturwerte der Wärmekapazität von Polystyrol bei verschiedenen Temperaturen als Kreuze eingezeichnet. Der Glasübergang äußert sich als Sprung in der Wärmekapazität bei ca. 100 °C.

In der linken oberen Ecke von Abbildung 6.19 befindet sich eine Tabelle, in der typische Werte (Mittelwerte nach AS™) für Signalrauschen, Wiederholbarkeit und Zahl der notwendigen Versuche jeweils für herkömmliche DDK und für MDSC™ einander gegenübergestellt sind. Die MDSC™ liefert bei wesentlich geringerem Versuchsaufwand bessere Ergebnisse.

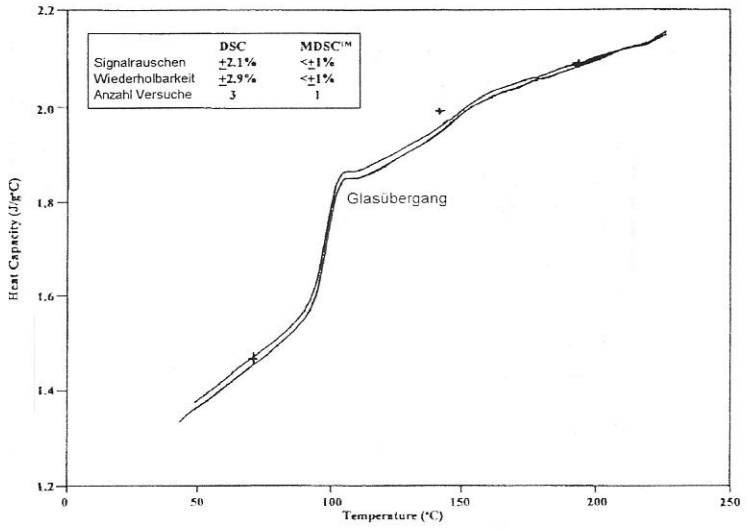


Abbildung 6.16 — Wärmekapazität von Polystyrol

6.8.5 Untersuchung isothermer Aushärtungsvorgänge

Die Fähigkeit der MDSC™, isotherme Versuche bei von null abweichenden Momentanheizraten durchzuführen, ermöglicht Messungen, die in der herkömmlichen DDK gar nicht möglich sind. Abbildung 6.17 demonstriert dies am Beispiel der isothermen Aushärtung eines Epoxidharzes bei 90 °C: Der irreversible Wärmestrom (durchgezogene Kurve) zeigt den exothermen Peak der Aushärtungswärme, wie er in etwa in einer gewöhnlichen DDK-Kurve zu sehen wäre. Die gestrichelte Kurve stellt den Verlauf der Wärmekapazität dar.

Theoretisch müßte die Wärmekapazität während der Aushärtung abnehmen, da der Polymerisations- bzw. Vernetzungsvorgang das innere freie Volumen der Probe verkleinert, bzw. die Bewegungsfreiheit der Moleküle vermindert. (Dies steht im Gegensatz zu der Zunahme des inneren freien Volumens und der Wärmekapazität während des Glasübergangs beim Erhitzen eines amorphen Polymers.) Und die gestrichelte Kurve in Abbildung 6.17 zeigt in der Tat eine abnehmende Wärmekapazität. Überraschend ist dabei, daß die steile Wärmekapazitätsabnahme *erst nach* dem exothermen Peakmaximum im irreversiblen Wärmestrom beginnt. Daraus ist zu schließen, daß der Vernetzungsvorgang (die zweite Stufe der Aushärtung) eine größere Wirkung auf die Wärmekapazität hat als der lineare Polymerisationsvorgang (die erste Stufe der Aushärtung). Dies wurde in einem DMA-Versuch bestätigt: Das Speichermodul (Strich-Punkt-Kurve in Abbildung 6.17) knickt zur selben Zeit nach oben ab, wie die Wärmekapazität nach unten abknickt.

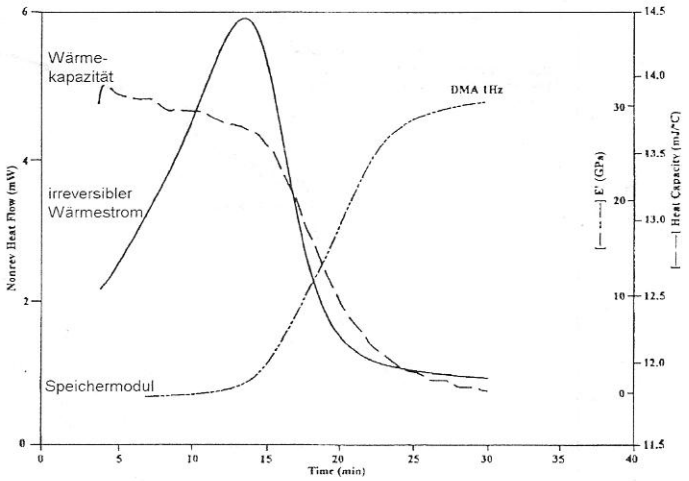


Abbildung 6.17 — Isotherme Aushärtung eines Epoxidharzes