



**Ermittlung der spezifischen Wärmekapazität
mittels HT-DSC von höher legierten
Stählen**

Masterarbeit

eingereicht von

Belinda Gruber

am Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie an der Montanuniversität Leoben
zur Erlangung des akademischen Grades

Diplomingenieurin

in der Studienrichtung Eisen- und Stahlmetallurgie



Kurzfassung

Die am häufigsten verwendete Methode zur Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität ist die Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC). Diese ermöglicht kontinuierliche Messungen der spezifischen Wärmekapazität über sehr große Temperaturbereiche bei kurzen Analysezeiten. Die in dieser Arbeit gemessenen c_p -Verläufe wurden mit einer Wärmestrom DSC-Anlage (Typ: Netzsch DSC404 F1 Pegasus) mittels standardisierter Saphir-Methode nach ASTM E1269-11 durchgeführt. Basierend auf einer eigenen Methodenoptimierung wurden die bestmöglichen Einstellungen für die Messung von Stählen im Hochtemperaturbereich ermittelt. Die durchgeführten Messungen in dieser Arbeit erreichten eine kombinierte Messunsicherheiten von 1,7% oder $0,012\text{J}/(\text{g}\cdot\text{K})$ bei 600°C , von 2,5% bei 800°C und von 5,4% bei 1000°C .

Im praktischen Teil dieser Arbeit wurden c_p -Messung bis 1050°C von ausgewählten binären Fe-Si, -Al, -Mn Legierungen sowie verschiedenen Industrielegerungen durchgeführt und die Ergebnisse mit ThermoCalc (TCFE7) und FactSage (SGTE2014) verglichen. Die Einphasengebiete (Ferrit oder Austenit) der binären Legierungen werden durch die thermodynamischen Programme sehr gut beschrieben. Übereinstimmung zeigen die thermodynamischen Berechnungen in den Einphasengebieten bei Roheisen, sowie den Legierungen TRIP, TWIP, HS2-9-1-8, X40CrMoV5-1 und X15CrNiSi25-20. Die größten Abweichungen der thermodynamischen Berechnungen mit 10 bis 20% wurden bei der austenitischen Stahlsorte X1CrNiMoCuN20-18-7 und dem Ventilstahl (1.4882) ermittelt.

Abstract

The most commonly used method for determining the specific heat capacity is the Differential Scanning Calorimetry (DSC). This measuring device enables continuous measurements of the specific heat capacity over a large temperature range with short analysis times. All c_p -measurements in this thesis were performed on a heat flux DSC (type: Netzsch DSC404 Pegasus F1) by the standardized sapphire method according to ASTM E1269-11. Through an own method improvement the best measurement settings have been determined to analyse steels up to high temperatures. Thereby the performed measurements achieved a combined measurement uncertainty of 1.7% or 0.012J/(g*K) at 600°C, 2.5% at 800°C or 5.4% at 1000°C.

In the practical part c_p -measurement of selected binary Fe-Si, -Al, -Mn model alloys and various industrial alloys were performed up to 1050°C and compared with ThermoCalc (TCFE7) and FactSage (SGTE2014). The single-phase regions (ferrite or austenite) of the binary alloys are very well described by the thermodynamic programs. Thermodynamic calculations correspond in the single-phase regions with pig iron, as well as with the alloys TRIP, TWIP, HS2-9-1-8, X40CrMoV5-1 and X15CrNiSi25-20. The largest deviations of 10 to 20% are observed within the austenitic steel X1CrNiMoCuN20-18-7 and the valve steel (1.4882).

Danksagung

Als erstes möchte ich Herrn Ao. Univ.-Prof. Dr. mont. **Christian Bernhard** für die Unterstützung und Begutachtung meiner Masterarbeit danken.

Ein besonderer Dank gilt auch Herrn Dipl.-Ing. Dr. mont. **Peter Presoly** für seine Hilfestellungen und die außergewöhnlich gute Betreuung. Besonders die zahlreichen Diskussionen und Verbesserungsvorschläge während der gesamten Zeit waren eine große Unterstützung für mich. Weiters gilt mein Dank auch allen Mitarbeiter des **Lehrstuhls für Eisen- und Stahlmetallurgie** für die Mithilfe und Ihr Engagement bei diversen Laborversuchen.

Für die finanzielle Unterstützung möchte ich der **österreichischen Bundesregierung**, insbesondere dem Bundesministerium für Wissenschaft, Forschung und Wirtschaft danken. Im Zuge einer Beihilfe für Zwecke der Wissenschaft wurde ich während der Durchführung meiner Masterarbeit finanziell entlastet und gefördert.

Weiters gilt mein Dank dem **Material Center Leoben**. Als studentische Mitarbeiterin durfte ich bereits vor dem Beginn der Masterarbeit im Rahmen des K2-Projektes A4.18 (SolCrack2) Erfahrungen an der DSC sammeln, wodurch sich auch die Themenstellung meiner **Masterarbeit** ergab. In diesem Bezug möchte ich der österreichischen Bundesregierung (insbesondere dem Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie und dem Bundesministerium Wissenschaft, Forschung und Wirtschaft) vertreten durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft mbH (FFG), und den Ländern Steiermark und Tirol, vertreten durch die Steirische Wirtschaftsförderungsgesellschaft mbH (SFG) sowie die Standortagentur Tirol für die Förderung im Rahmen des COMET Förderprogramms herzlich danken.

Letztendlich möchte ich meiner **Familie** und meinen **Freunde** danken, welche mir immer den Rücken gestärkt haben und mir zahlreiche gute Ratschläge geben konnten. Vor allem für die Unterstützung beim Korrekturlesen bin ich besonders dankbar.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Bachelorarbeit/Masterarbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den verwendeten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche erkenntlich gemacht habe.

.....
Belinda Gruber

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Thermodynamische Betrachtung der spezifischen Wärmekapazität	2
2.1	Klassische Berechnung	4
2.2	CALPHAD Methode	7
3	Möglichkeiten der experimentellen Bestimmung von c_p	9
3.1	Aufbau und Funktionsprinzip der Wärmestrom-DSC	12
3.2	Unterschiedliche Messmethoden zur Bestimmung von c_p	16
3.2.1	Saphir-Methode	16
3.2.2	Stufenweise Messung	20
3.2.3	Temperaturmodulierte Messung	21
3.3	Publizierte c_p -Messungen von Stählen	22
3.3.1	Norm ASTM E1269-11	24
3.3.2	Zusammenfassung der Messbedingungen	24
3.3.3	Detaillierte Beschreibung einzelner Publikationen	25
4	Messmethodenentwicklung	30
4.1	Ermittlung der optimalen Messparameter	30
4.1.1	Heizrate	32
4.1.2	Probenmasse und -geometrie	35
4.1.3	Spülgas und Durchflussraten	38
4.1.4	Tiegel und Zubehör	39

4.1.5	Zusammenfassung	43
4.2	Vergleich zwischen c_p -Messung und Bestimmung des Aufschmelzverhaltens....	44
4.3	Einfahren des DSC-Sensors.....	45
4.4	Kalibrierung	46
4.5	Messunsicherheit und Reproduzierbarkeit	52
5	Messung von binären Legierungen.....	61
5.1	Zusammensetzung der Legierungen.....	61
5.2	Herstellung der Legierungen	65
5.3	Bestimmung der Phasenumwandlungen und Schmelzpunkte	67
5.4	Wärmekapazitätsmessungen	69
5.5	Fe – 4%Si.....	71
5.6	Fe – 11,2%Si.....	71
5.7	Fe – 10,8%Al.....	73
5.8	Fe – 19,7%Mn.....	74
5.9	Fe – 10,8%Al – 22,0%Mn	75
5.10	Diskussion der Ergebnisse	76
6	Messung von Industrielegierungen.....	79
6.1	Vergleichsmessungen mit dem ÖGI.....	79
6.2	Roheisen	82
6.3	Grauguss.....	84
6.4	TRIP-Stahl.....	85
6.5	TWIP-Stahl.....	88
6.6	Werkzeugstähle	89
6.7	Ventilstahl.....	92
6.8	Diskussion der Ergebnisse	93
7	Zusammenfassung und Ausblick.....	96
	Literaturverzeichnis.....	99
	Anhang	105

Allgemeine Formelzeichen

c_p	spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck
$\alpha\text{-Fe}$	Alpha-Ferrit (krz)
$\gamma\text{-Fe}$	Austenit (kfz)
$\delta\text{-Fe}$	Delta-Ferrit (krz)
T_M	Schmelzpunkt

Sofern nicht anders angegeben, beziehen sich alle „% Legierungselement“ Angaben auf Gew.-%.

Akronyme

DSC	Differential Scanning Calorimetry (englisch) = Dynamische Differenzkalorimetrie (deutsch)
DTA	Differential Thermal Analysis (englisch) = Differenz-Thermoanalyse (deutsch)
HFU	Hochfrequenz-Umschmelzanlage
HT	Hochtemperatur
CALPHAD	Calculation of Phase Diagrams
kfz	kubisch flächenzentrierte Kristallstruktur
krz	kubisch raumzentrierte Kristallstruktur
SGTE2014	Scientific Group Thermochemical Data Europe – Legierungsdatenbank
TCFE7	ThermoCalc Stahldatenbank Version 7

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1: CALPHAD Methodik zum Aufbau und zur Extrapolation von höheren Multikomponentensystemen [12].	8
Abbildung 3-1: Aufbau eines adiabatischen Kalorimeters (Drop-Calorimetry) [14].	10
Abbildung 3-2: Aufbau eines Wärmestrom DSC-Messgeräts [16].	10
Abbildung 3-3: Aufbau eines Leistungskompensierten DSC-Messgeräts [16].	11
Abbildung 3-4: Aufbau eines Pulse-Kalorimeters [18].	12
Abbildung 3-5: Aufbau eines Wärmestrom-Differenzkalorimeters [21].	13
Abbildung 3-6: Aufbau des DSC-Sensors [22].	13
Abbildung 3-7: Pt-Tiegel mit Al ₂ O ₃ Inlayer.	14
Abbildung 3-8: Entstehung des DSC-Signals [22].	15
Abbildung 3-9: Schematische Darstellung des Messablaufes in drei Schritten.	17
Abbildung 3-10: Temperaturverlauf laut ASTM E1269-11 [27] und schematischer Messvorgang.	18
Abbildung 3-11: Temperaturführung der stufenweisen c _p -Messung.	20
Abbildung 3-12: Temperaturführung nach ASTM E2716 – 09 [29].	21
Abbildung 3-13: Phasenumwandlungen der Stahlsorte Fe-0,28%Mn-0,55%Si-0,045%C [36].	26
Abbildung 3-14: Auswirkung von Mangan auf die Wärmekapazität von Eisen. [38]	27

Abbildung 3-15: Spezifische Wärmekapazitätsmessungen mit einer Heizrate von 20K/min von (A) Fe-0,17%C; (B) Fe-0,36%C; (C) Fe-0,57%C; (D) Fe-0,8%C [8].	28
Abbildung 3-16: Vergleich der experimentell ermittelten Wärmekapazität von Fe-0,025%C-0,79%Mn-0,17%Si [37].	29
Abbildung 4-1: Einflussfaktoren auf das Messsignal [23].	31
Abbildung 4-2: Auswirkungen verschiedener Heiz- und Kühlraten auf die Wärmekapazitätsmessung von Eisen [31].	33
Abbildung 4-3: Auswirkungen der Heizrate auf die Wärmekapazitätsmessung von Eisen.	34
Abbildung 4-4: Auswirkungen des Massenunterschiedes auf die Wärmekapazität von Eisen.	36
Abbildung 4-5: Reproduzierbarkeit der Messungen mit einer Masse von 50mg	37
Abbildung 4-6: Auswirkung der Probengeometrie auf die Wärmekapazität von Eisen.	38
Abbildung 4-7: DSC-Sensor mit Auflagescheiben und Zr-Getter.	39
Abbildung 4-8: Messung von Reineisen ohne Getter (links), mit Getter (rechts).	39
Abbildung 4-9: Auswirkung des Tiegelmaterials auf die Wärmekapazität von Eisen.	40
Abbildung 4-10: Ankleben der Probe am Tiegel (links), Probentiegel mit Deckel (mitte), Inlayer (rechts).	41
Abbildung 4-11: Emissionsfaktor verschiedener Tiegel bei mehrmaligem Erwärmen [33].	41
Abbildung 4-12: Auswirkung der Saphir-Auflagescheiben auf die Empfindlichkeit der DSC-Messung [46].	42
Abbildung 4-13: Erstes Aufheizen unter Luft und Argon (70ml/min), Heizrate 20K/min ohne Tiegel.	45
Abbildung 4-14: Drei verschiedene Basislinienmessungen mit max. Unterschied von 0,72µV.	46
Abbildung 4-15: Verlauf des Temperaturprogramms während einer Kalibrierungsmessung.	49
Abbildung 4-16: Auswertung der Kalibrierungsmessung von Gold.	49
Abbildung 4-17: Bestimmung der Onsettemperatur mittels Tangentenmethode.	50
Abbildung 4-18: Temperaturkalibrierungskurve.	51

Abbildung 4-19: Kalibrierungskurve durch Messung von c_p (oben) und Schmelzenthalpien (unten).....	52
Abbildung 4-20: Vergleich der Temperaturführung für die Wärmekapazitätsbestimmung nach der Methode DIN51007 / ASTM1296-11 (links) und Vergleichsmethode (rechts)...	54
Abbildung 4-21: Messunsicherheit als Funktion der Temperatur.....	56
Abbildung 4-22: Leerkurvenmessungen mit max. Unterschied von $0,17\mu\text{V}$ (3 Messungen).	57
Abbildung 4-23: Vergleich der Wärmekapazität von Platin mit ThermoCalc (TCFE7).	58
Abbildung 4-24: Standardabweichung der Messung der Wärmekapazität von Platin in Bezug auf die Literaturdaten.	58
Abbildung 5-1: regellose Verteilung der Atome (links), geordneter Mischkristall (rechts) [58].	62
Abbildung 5-2: Phasendiagramm Fe-Si bis 25 Gew.-% Silizium mit Ordnungsphasen; rote Linien Fe-4 Gew.-% Si und Fe-11,2 Gew.-% Si.	63
Abbildung 5-3: Phasendiagramm Fe-Al bis 40 Gew.-% Aluminium mit Ordnungsphasen; rote Linie Fe-10,8 Gew.-% Al.	63
Abbildung 5-4: Phasendiagramm Fe-Mn bis 50 Gew.-% Mangan; rote Linie 19,7 Gew.-% Mn.	64
Abbildung 5-5: Vergleich der Wärmekapazitäten der Versuchslegierungen (ThermoCalc, TCFE7).	65
Abbildung 5-6: HFU (links), Tiegel (oben mitte), beschichtete Kupferkokille (oben rechts), Schleuderkammer (unten rechts).....	66
Abbildung 5-7: Reineisenzylinder mit Deckel (links), Legierungselemente im Tiegel (rechts).	66
Abbildung 5-8: 250mg Proben für fest-fest Umwandlungen (links), 50mg Proben für Schmelzpunktbestimmungen (rechts).....	68
Abbildung 5-9: Verhalten der Legierung Fe-4%Si im Temperaturbereich 600-1500°C (Probenmasse 250mg, Heizrate 10K/min).....	69
Abbildung 5-10: Schmelzpeak der Legierung Fe-4%Si (Probenmasse 50mg, Heizrate 10K/min).....	69

Abbildung 5-11: Wärmekapazitätsmessung von Fe-4%Si (Heizrate 20K/min) und Vergleich mit ThermoCalc.	71
Abbildung 5-12: Wärmekapazitätsmessung von Fe-11,2%Si (Heizrate 20K/min) und Vergleich mit ThermoCalc.	72
Abbildung 5-13: Wärmekapazitätsmessung von Fe-10,8%Al (Heizrate 20K/min) und Vergleich mit ThermoCalc.	73
Abbildung 5-14: Abdampfverhalten von Mangan, sauberer Tiegel (rechts), verunreinigter Tiegel (links):	74
Abbildung 5-15: Wärmekapazitätsmessung von Fe-19,7%Mn (Heizrate 20K/min) und Vergleich mit ThermoCalc und FactSage.	74
Abbildung 5-16: Wärmekapazitätsmessung von Fe-10,8%Al-22%Mn (Heizrate 20K/min) und Vergleich mit ThermoCalc und FactSage.	75
Abbildung 5-17: Vergleich der Wärmekapazitäten der Legierungen (Heizrate 20K/min)....	76
Abbildung 5-18: Vergleich der Wärmekapazitäten der Legierungen (Heizrate 20K/min) im Temperatureausschnitt von 100 bis 500°C.....	77
Abbildung 6-1: c_p -Vergleichsmessung von X15CrNiSi25-20 mit dem Österreichischen Gießerei Institut.	81
Abbildung 6-2: Vergleich der Wärmekapazität von X15CrNiSi25-20 (eigene Messung und ÖGI) mit ThermoCalc und FactSage.....	82
Abbildung 6-3: Vergleich der Wärmekapazität der Roheisproben A und B mit ThermoCalc.	83
Abbildung 6-4: Vergleich der Wärmekapazitäten der ersten und zweiten Messung von Roheisenprobe A.....	84
Abbildung 6-5: Vergleich der Wärmekapazität des Graugusskokillenwerkstoffes mit ThermoCalc und Literaturdaten [61].	85
Abbildung 6-6: Vergleich der Wärmekapazität eines TRIP-Stahls (Gusszustand und WBH) mit ThermoCalc und FactSage.....	86
Abbildung 6-7: Gefügebilder des TRIP-Stahls der rohen HFU-Probe; dendritisches Primärgefüge aus der Mitte (links) und aus der Randschicht (rechts).	87
Abbildung 6-8: Gefügebild des TRIP-Stahls nach einer Diffusionsglühung 2h/1200°C; Perlit (grau) + Ferrit (hell).....	88

Abbildung 6-9: Vergleich der Wärmekapazität eines TWIP-Stahls mit ThermoCalc und FactSage..... 89

Abbildung 6-10: Vergleich der Wärmekapazität der Stahlsorte X1CrNiMoCuN20-18-7 mit ThermoCalc und FactSage. 90

Abbildung 6-11: Vergleich der Wärmekapazität der Stahlsorte HS2-9-1-8 mit ThermoCalc und FactSage. 91

Abbildung 6-12: Vergleich der Wärmekapazität der Stahlsorte X40CrMoV5-1 mit ThermoCalc und FactSage. 92

Abbildung 6-13: Vergleich der Wärmekapazität des Ventilstahls (1.4882) mit ThermoCalc und FactSage. 93

Abbildung 6-14: Vergleich der Wärmekapazitäten der austenitischen Stähle TWIP, Ventilstahl, X15CrNiSi25-20 und X1CrNiMoCuN20-18-7..... 94

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1: Konstanten a-c für die Beschreibung der Wärmekapazität von Eisen und Mangan [11].....	6
Tabelle 2-2: Berechnung der spezifischen Wärmekapazität einer Fe-10 Gew.-% Mn Legierung bei 1000°C.....	6
Tabelle 2-3: Berechnung der spezifischen Wärmekapazität einer Fe-10 Gew.-% Mn Legierung bei 600°C.....	6
Tabelle 3-1: Tiegelverträglichkeit [23].	14
Tabelle 3-2: Publierte Wärmekapazitätsmessungen von Stählen.	23
Tabelle 4-1: Überblick des Testprogramms für die Messmethodenentwicklung (Variationen rot).....	32
Tabelle 4-2: Zusammenfassung der Messparameter.....	43
Tabelle 4-3: Vergleich der Messeinstellungen zwischen c_p - und Schmelzpunktbestimmung.	44
Tabelle 4-4: Schmelzpunkt, Schmelzenthalpie und Masse der ausgewählten Kalibriersubstanzen [50].....	48
Tabelle 4-5: Vergleich der Literaturwerte mit den gemessenen Werten der Onsettemperaturen und Schmelzenthalpien.....	50
Tabelle 4-6: Messunsicherheit der Temperaturkalibrierung bei 300°C.....	53
Tabelle 4-7: Messunsicherheit der spezifischen Wärmekapazität von Reineisen bei 600°C.	55

Tabelle 4-8: Publierte Messunsicherheiten von Wärmekapazitätsmessungen.....	59
Tabelle 5-1: Legierungszusammenstellung mit Berücksichtigung der Abbrandverluste.	66
Tabelle 5-2: Analyse der Legierungen (alle Werte in Gew.-%).....	67
Tabelle 5-3: Zusammenfassung der Schmelzpunkte und Schmelzenthalpien und Vergleich mit ThermoCalc (TCFE7) und FactSage (SGTE2014).....	68
Tabelle 5-4: Vergleich der „händischen“ Berechnung und ThermoCalc (FactSage) mit den Messungen bei 1000°C.....	77
Tabelle 6-1: Vergleich der Messeinstellungen zwischen ÖGI und den eigenen Messungen.	80
Tabelle 6-2: Chemische Zusammensetzung der Stahlsorte X15CrNiSi25-20.....	80
Tabelle 6-3: Chemische Zusammensetzung der Roheisensorten A und B.....	82
Tabelle 6-4: Chemische Zusammensetzung von Grauguss.....	84
Tabelle 6-5: Chemische Zusammensetzung des TRIP-Stahls.....	86
Tabelle 6-6: Chemische Zusammensetzung des TWIP-Stahls.....	88
Tabelle 6-7: Chemische Zusammensetzung der Werkzeugstähle.....	90
Tabelle 6-8: Chemische Zusammensetzung des Ventilstahls (1.4882).....	92
Tabelle 6-9: Übersicht der Messungen und Vergleich mit ThermoCalc und FactSage bei 300°C.....	95
Tabelle 6-10: Übersicht der Messungen und Vergleich mit ThermoCalc und FactSage bei 1000°C.....	95

1 Einleitung

Die spezifische Wärmekapazität (c_p) ist eine grundlegende thermophysikalische Stoffeigenschaft, welche die Fähigkeit beschreibt, thermische Energie zu speichern. Sie gibt an, wie viel Energie man einer bestimmten Masse eines Stoffes zuführen muss, um deren Temperatur um ein Kelvin zu erhöhen, bzw. zu erniedrigen, ohne dass in der Substanz eine Phasenumwandlung erfolgt. Eine häufig verwendete Methode zur Bestimmung von c_p ist die Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC), welche in dieser Arbeit intensiv behandelt wird. Mathematisch lässt sich die spezifische Wärmekapazität bei einfachen Stoffen mittels Tabellenwerten berechnen, hingegen bei Multikomponenten- und Multiphasenlegierungen kommt die CALPHAD-Methode zum Einsatz. Mit dieser numerischen Berechnungsmethode und der Verwendung von thermodynamischen Datenbanken lassen sich auch höher legierte und komplexe Legierungen berechnen. Von besonderem Interesse für die Beschreibung von neuen Stählen für die Automobilindustrie ist dabei das Fe-C-Si-Mn-Al System.

Da jedoch weder die optimalen Messbedingungen, noch der Gültigkeitsbereich von thermodynamischen Datenbanken bei höheren Si, Mn und Al Gehalten bekannt ist, soll dies in dieser Arbeit grundlegend untersucht werden, wobei folgende Fragestellungen im Detail behandelt werden:

- Wie sind die optimalen DSC Einstellungen, Mess- und Auswertebedingungen um hochqualitative c_p -Messungen von Stählen bis über 1.000°C durchzuführen?
- Wo sind die Grenzen der DSC Methode, welche kombinierten Messunsicherheiten können erreicht werden und was sind deren Haupteinflussfaktoren?
- Wie gut beschreiben kommerzielle thermodynamische Datenbanken hochlegierte Fe-X (X= Si, Mn, Al, AlxMn) und ausgewählte höher legierte Stähle?

2 Thermodynamische Betrachtung der spezifischen Wärmekapazität

Die Wärmekapazität ist eine extensive Größe und beschreibt die Wärmespeicherefähigkeit von unterschiedlichen Materialien. Nach DIN 51007 [1] wird diese wie folgt definiert:

„Die Wärmekapazität ist die Wärmemenge, die zur Erhöhung der Temperatur einer Substanz um einen bestimmten Betrag notwendig ist, ohne dass in der Substanz eine Phasenumwandlung 1. Ordnung erfolgt.“

Um die thermodynamische Definition zu veranschaulichen, wird das Erhitzen einer Probe näher betrachtet. Wird einer Substanz Wärme zugeführt, kann dieser Vorgang mit Hilfe einer Enthalpieänderung beschrieben werden. Da die Enthalpie eine Funktion von Druck und Temperatur darstellt, kann diese in zwei verschiedene Terme aufgeteilt werden, welche in **Gleichung (2-1)** dargestellt sind. Erfolgt die Erwärmung bei gleichbleibendem Druck, ist $dp=0$ und der Ausdruck kann auf **Gleichung (2-2)** reduziert werden. Die isobare Wärmekapazität entspricht somit der ersten Ableitung der Enthalpie oder alternativ der zweiten Ableitung der Gibbs Energie, entsprechend **Gleichung (2-3)** [2–5].

$$dH = \left(\frac{\delta H}{\delta p}\right)_T dp + \left(\frac{\delta H}{\delta T}\right)_p dT \quad (2-1)$$

$$dH = \left(\frac{\delta H}{\delta T}\right)_p dT \quad (2-2)$$

$$C_p = \left(\frac{\delta H}{\delta T}\right)_p = -T \left(\frac{\delta^2 G}{\delta T^2}\right)_p \quad (2-3)$$

H	Enthalpie	[J]
G	Gibbs Energie	[J]
p	Druck	[Pa]
T	Temperatur	[K]
C_p	isobare Wärmekapazität	[J/K]

In der klassischen Thermodynamik wird neben der isobaren auch die isochore Wärmekapazität C_v eingesetzt [3,6]. Da ein konstantes Volumen während der Erwärmung von Feststoffen nicht gewährleistet werden kann, wird in den folgenden Kapiteln nur die isobare Form verwendet. Die bisherige Definition stellt eine extensive Größe dar und ist somit von der Menge der zu erwärmenden Substanz abhängig. Um jedoch vergleichbare Werte zu erhalten wird eine intensive Größe (Basis 1g), die spezifische Wärmekapazität, definiert [3].

$$c_p = \frac{C_p}{m} \tag{2-4}$$

c_p	spezifische isobare Wärmekapazität	[J/(g*K)]
C	Wärmekapazität	[J/K]
m	Masse	[g]

Bei Phasenumwandlung erster Ordnung ist die spezifische Wärmekapazität nicht definiert, da die Enthalpie in diesen Bereichen diskontinuierlich verläuft (Phasensprung) und die Ableitung daraus nicht berechnet werden kann. In Mehrphasenregionen kann c_p zwar berechnet werden, es treten jedoch andere Probleme auf. Da im Mehrphasensystem die verschiedenen Phasenanteile mit der Temperatur variieren, muss deren Mengenanteil mitberücksichtigt werden. Die Enthalpie dieser Regionen ist laut Jacobs et al. [7] in **Gleichung (2-5)** durch die Summe der Enthalpien der einzelnen Phasen definiert. Durch die Ableitung dieser Gleichung setzt sich die spezifische Wärmekapazität aus zwei Termen zusammen, entsprechend **Gleichung (2-6)**. Der erste Term wird aus der Summe der c_p -Werte der einzelnen Phasen gebildet, wobei der zweite Term die Veränderung der Phasenzusammensetzung mit der Temperatur repräsentiert.

$$H = \sum_{\varphi} n^{\varphi} H^{\varphi} \tag{2-5}$$

$$c_p = + \sum_{\phi} n^{\phi} \frac{\partial H^{\phi}}{\partial T} + \sum_{\phi} \frac{\partial n^{\phi}}{\partial T} H^{\phi} \quad (2-6)$$

c_p	spezifische Wärmekapazität	[J/(g*K)]
H	Enthalpie	[J/g]
n	Molanteil	[%]
T	Temperatur	[K]
ϕ	Phasen	

Da durch die Veränderung der Phasenzusammensetzung auch die Enthalpie stark variiert, entsteht durch den zweiten Term dieser Gleichung ein extrem temperaturabhängiger Bereich des c_p -Verlaufs. Kleine Abweichungen können daher zu starken Abweichungen der Wärmekapazität führen. Die Empfindlichkeiten der meisten Messgeräte reichen im Allgemeinen nicht aus, um in Mehrphasengebieten ein ausreichendes thermodynamisches Gleichgewicht der Phasen einzustellen zu können. Da der zweite Term bis zu 7 bis 10-mal größer ist als der erste Term, kann c_p in solchen Gebieten nur schwer repräsentativ gemessen werden. Bei höheren Ordnungen als in Zweiphasenregionen ist laut Krielaart et al [8] **Gleichung (2-6)** nur mehr iterativ lösbar.

2.1 Klassische Berechnung

Die spezifische Wärmekapazität c_p ist immer positiv und steigt mit zunehmender Temperatur [2]. Die genaue Form des Anstiegs mit der Temperatur wird in der klassischen Methode durch Polynomfunktionen dargestellt. Diese werden, nach empirischer Ermittlung, an die gemessene Kurve (bzw. Punkteschar) angenähert. Ein Beispiel der Form dieser Polynomfunktionen stellt die nachfolgende **Gleichung (2-7)** dar.

$$c_p = a + bT + cT^{-2} + dT^2 \quad (2-7)$$

c_p	spezifische Wärmekapazität	[J/(g*K)]
a,b,c,d	Materialkonstanten	[-]
T	Temperatur	[K]

Die einzelnen Parameter dieser Gleichung werden für die ermittelten Stahlsorten in Tabellenwerken gesammelt. Mit dieser Methode kann der $c_p^{(T)}$ -Verlauf nur von Stählen ermittelt werden, welche zuvor schon in dieser Zusammensetzung gemessen wurden.

Eine Alternative besteht darin, Polynomfunktionen der c_p -Werte für die einzelnen Komponenten der Stähle zu bestimmen. Dabei werden Wärmekapazitätsmessungen von Reinstoffen und Stählen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen gemessen, um den Wärmekapazitätsbeitrag der Komponenten zu bestimmen. Der c_p -Wert einer Phase kann anschließend durch die gewichtete Summe Wärmekapazitäten der einzelnen Komponenten berechnet werden, wie in **Gleichung (2-8)** dargestellt [8]. In Zweiphasengebieten, wo beide Phasen ihre eigene Zusammensetzung haben, wird die Berechnung von c_p weitaus aufwendiger, da weiters die gewichtete Summe der Wärmekapazität der einzelnen Phasen hinzukommt. **Gleichung (2-9)** wird auch als Neumann-Kopp-Regel bezeichnet. Diese gilt als Abschätzungsmethode und ist nur in Gebieten mit vollkommener Löslichkeit der Legierungselemente gültig. Abweichungen entstehen u.a. durch intermetallische Phasen oder Ordnungsphasen [9,10]. Sollte nun die Wärmekapazität bei einer gewünschten Temperatur berechnet werden ist es notwendig, die genauen Phasenanteile bzw. die Veränderung der Phasenanteile mit der Temperatur zu kennen und auch deren Zusammensetzung aus den Komponenten.

$$c_{p,a} = c_{p,K1} * x_{K1} + c_{p,K2} * x_{K2} \quad (2-8)$$

$$c_p = c_{p,a} * x_a + c_{p,b} * x_b \quad (2-9)$$

c_p	spezifische Wärmekapazität	[J/(g*K)]
x	Massenanteil	[-]
K1,K2	Komponente 1 bzw. 2	
a,b	Phase a bzw. b	

Um die oben beschriebenen Berechnungen besser veranschaulichen zu können, wird die spezifische Wärmekapazität einer Fe-10 Gew.-% Mn Legierung näher betrachtet. Im Temperaturbereich zwischen 300 und 1000°C treten zwei unterschiedliche Phasen auf: eine krz und eine kfz Phase. Die α und γ Kristallstruktur des Eisens kann durch die in **Gleichung (2-7)** beschriebene Polynomfunktion dargestellt werden. Auch der c_p -Wert des Mangans lässt sich durch dieselbe Formel beschreiben. Die Konstanten a bis d sind laut SGTE2014 Datenbank [11] in **Tabelle 2-1** dargestellt. Dabei ist zu beachten, dass diese Näherungen nur für gewisse Temperaturbereiche gelten.

Tabelle 2-1: Konstanten a-c für die Beschreibung der Wärmekapazität von Eisen und Mangan [11].

	Fe-krz	Fe-kfz	Mangan 25-707°C	Mangan 707-1140°C
a	0,421063658	0,44165458	0,427074223	0,6130982
b	1,5749E-04	1,3457E-04	2,5321E-04	6,77423E-05
c	-2770,471842	-2770,471842	-2812,321963	-6146,397529
d	6,33112E-09	6,33112E-09	0	0

Bei einer Temperatur von 1000°C ist nur die kfz-Phase stabil und deren Wärmekapazität kann durch die gewichtete Summe der beiden Komponenten Eisen und Mangan berechnet werden. **Tabelle 2-2** zeigt die einzelnen Terme, welche mit **Gleichung (2-8)** zu einem Ergebnis von 0,63J/(g*K) führen.

Tabelle 2-2: Berechnung der spezifischen Wärmekapazität einer Fe-10 Gew.-% Mn Legierung bei 1000°C.

	$c_{p,Mn}$ [J/(g*K)]	x_{Mn} [1]	$c_{p,Fe}$ [J/(g*K)]	x_{Fe} [1]	$c_{p,phase}$ [J/(g*K)]
kfz	0,696	0,1	0,622	0,9	0,63

Wird die Temperatur erniedrigt, beginnt sich ab ca. 700°C eine krz-Phase auszubilden. Unterhalb dieser Temperatur befindet sich ein Zweiphasengebiet. Wird nun die spezifische Wärmekapazität berechnet, müssen die genauen Phasenanteile und auch deren Zusammensetzung bekannt sein. Bei 600°C hat die Legierung eine Zusammensetzung von ca. 32% krz- Phase mit 3,5 Gew.-% Mn und 68% kfz-Phase mit 13,5 Gew.-% Mn. Die Berechnung der spezifischen Wärmekapazität wird in diesem Temperaturbereich, wie in **Tabelle 2-3** dargestellt, berechnet und beträgt 0,57 J/(g*K).

Tabelle 2-3: Berechnung der spezifischen Wärmekapazität einer Fe-10 Gew.-% Mn Legierung bei 600°C.

	$c_{p,Mn}$ [J/(g*K)]	x_{Mn} [1]	$c_{p,Fe}$ [J/(g*K)]	x_{Fe} [1]	$c_{p,phase}$ [J/(g*K)]
krz	0,644	0,035	0,559	0,965	0,562
kfz	0,644	0,135	0,560	0,865	0,571
	$c_{p,krz}$ [J/(g*K)]	x_{krz} [1]	$c_{p,kfz}$ [J/(g*K)]	x_{kfz} [1]	c_p [J/(g*K)]
Summe	0,562	0,32	0,571	0,68	0,57

Die händische Berechnung der Wärmekapazität erfordert einen hohen Zeitaufwand. Weiters ist es notwendig die genauen Phasenzusammensetzungen, Beständigkeiten und Anteile der Phasen zu kennen. Bei diesen Betrachtungen wurde weiters die magnetische Umwandlung, welche mittels einer starken Temperaturabhängigkeit den c_p -Wert beeinflusst, vernachlässigt. Deren Berechnung erfordert weitere Modelle zur Beschreibung der Curie-Umwandlung.

2.2 CALPHAD Methode

Die Bezeichnung CALPHAD steht für „Calculation of Phase Diagrams“ [12] und beschreibt die numerische Berechnung von Phasendiagrammen und deren thermodynamischen Eigenschaften. Das Fundament dieser Berechnungen bildet die Gibbs'sche Freie Enthalpie, welche abhängig von den Konzentrationen der Legierungselemente und der Temperatur ist, wobei sich die Gibbs Energie G^φ der jeweiligen Phase φ gemäß **Gleichung (2-10)** aus verschiedenen Termen zusammensetzt. G_0^φ beschreibt den Anteil der rein mechanischen Mischung der Komponenten und G_{ideal}^φ den Anteil der idealen Mischungsentropie. Zusätzlich drückt der Term G_{mag}^φ die magnetischen Wechselwirkungen der Phase aus. Ein Beispiel dafür ist die Curie-Umwandlung des Eisens, vom ferromagnetischen in den paramagnetischen Zustand. Der letzte Term der G-Funktion, der sogenannte Exzess Term G_E^φ beschreibt die Wechselwirkungen untereinander und somit das „reale Verhalten“.

$$G^\varphi = G_0^\varphi + G_{ideal}^\varphi + G_{mag}^\varphi + G_E^\varphi \quad (2-10)$$

G^φ	Gibbs Energie der Phase φ	[J]
G_0^φ	Anteil der rein mechanischen Mischung der Komponenten	[J]
G_{ideal}^φ	Anteil der idealen Mischungsentropie	[J]
G_{mag}^φ	Anteil der magnetischen Wechselwirkungen	[J]
G_E^φ	Exzess-Term	[J]

Das grundsätzliche physikalische Prinzip des thermodynamischen Gleichgewichts ist die Minimierung der Gibbs'schen freien Enthalpie G des Systems. Auf dieser Basis können nicht nur Phasendiagramme, sondern auch die Entropie, die Enthalpie, das chemische Potential, sowie auch die spezifische Wärmekapazität berechnet werden, wobei c_p , entsprechend **Gleichung (2-3)**, die zweite Ableitung der G-Funktion ist.

Bei der Weiterentwicklung und Optimierung der Datenbanken werden, basierend auf neuen Ergebnissen, meistens nur die Exzess-Terme G_E^φ , angepasst. **Abbildung 2-1** gibt einen Überblick über die Vorgehensweise bei Multikomponentensystemen, wo zuerst die binären, dann die ternären und optional die quaternären Exzess Terme angepasst werden.

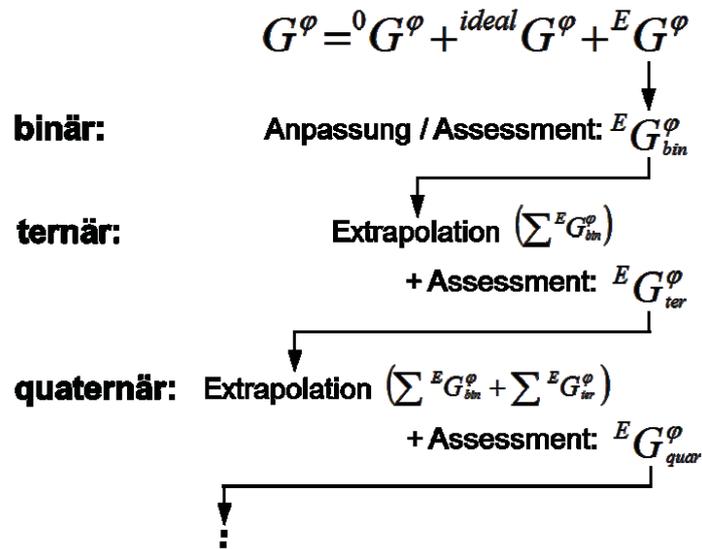


Abbildung 2-1: CALPHAD Methodik zum Aufbau und zur Extrapolation von höheren Multikomponentensystemen [12].

Diese Exzess Terme sind wiederum selbst temperaturabhängig und konzentrationsabhängig und werden durch Redlich-Kister Polynome beschrieben, wobei die darin enthaltenen L-Parameter wiederum selbst temperaturabhängig sind und durch Polynome des Typs: $a + b \cdot T + c \cdot T \cdot \ln(T) + \sum d_n T^n$ beschrieben sind.

Typischerweise werden nur a und b Variablen vergeben und optimiert und nur in seltensten Fällen höhere Variablen (c, d,...) verwendet. Diese Terme spielen im Rahmen der Datenbankweiterentwicklung eine wichtige Rolle für die Berechnung der Phasenübergänge. Bei der Berechnung von c_p fallen jedoch bei der zweiten Ableitung der G-Funktion die ersten zwei Terme (a, b) weg. Somit stellt sich über diese Arbeit hinaus die Frage, wie sich eine Datenbankoptimierung, basierend auf der Exzess-Wert Anpassung, auf die folgende c_p -Berechnung auswirkt. Die im experimentellen **Kapitel 5** gewonnenen Daten von Versuchslegierungen sollen in weiterer Folge auch hinsichtlich der c_p -Berechnungen als Grundlage für die Datenbankvalidierung dienen.

3 Möglichkeiten der experimentellen Bestimmung von c_p

Da die spezifische Wärmekapazität eine thermodynamische Größe darstellt, erfolgt ihre Bestimmung mittels kalorimetrischen Methoden. Die ersten c_p -Messungen von Stählen wurden mit adiabatischen Kalorimetern durchgeführt [13]. Dabei werden zuerst Probenbehälter und Probe in einem Rohrofen auf eine bestimmte Temperatur erwärmt. Danach wird der Ofen über das Kalorimeter geschwenkt und der Probenbehälter gelangt durch ein Führungsrohr (Drop-Calorimetry) in das Kalorimeter, wie in **Abbildung 3-1** dargestellt. Vor dem Einsetzen des Behälters wird die Temperatur des Kalorimeters durch Kühlen oder Erwärmen justiert. Nachdem ein Temperatúrausgleich stattgefunden hat, wird die Temperaturdifferenz des Kalorimeters vor und nach der Probenzugabe gemessen. Durch eine vorhergehende Kalibrierung des Kalorimeters sowie durch die Masse der Probe kann die Wärmekapazität der Probe in einem bestimmten Temperaturbereich berechnet werden. Messungen im Hochtemperaturbereich (über 600°C) können jedoch mit diesen Geräten nicht realisiert werden. Ein weiterer Nachteil liegt darin, dass c_p -Werte nur für eine exakte Temperatur gemessen werden können. Dadurch ist es notwendig mehrere Versuche bei unterschiedlichen Temperaturen durchzuführen.

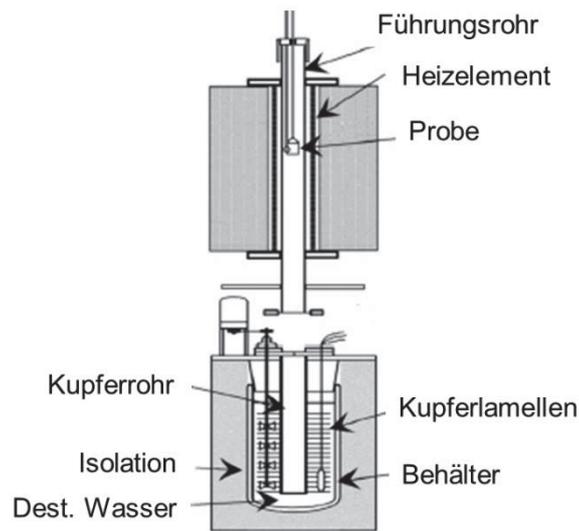


Abbildung 3-1: Aufbau eines adiabatischen Kalorimeters (Drop-Calorimetry) [14].

Seit der Entwicklung und Verbesserung der Dynamischen Differenzkalorimetrie (engl. Differential Scanning Calorimetry DSC) ist es möglich, Wärmekapazitäten von Substanzen mit geringeren Zeitverlusten und auch bei höheren Temperaturen zu messen. Die Messung erfolgt dabei nicht mehr für eine bestimmte Temperatur, sondern dynamisch über einen ganzen Bereich hinweg. Aus diesem Grund werden die Substanzen mittels einer kontinuierlichen Heizrate erwärmt. Je nach Aufbau und Messprinzip kann zwischen einer Wärmestrom (heat flux) und einer Leistungskompensierten (power compensating) Dynamischen Differenzkalorimetrie unterschieden werden [15].

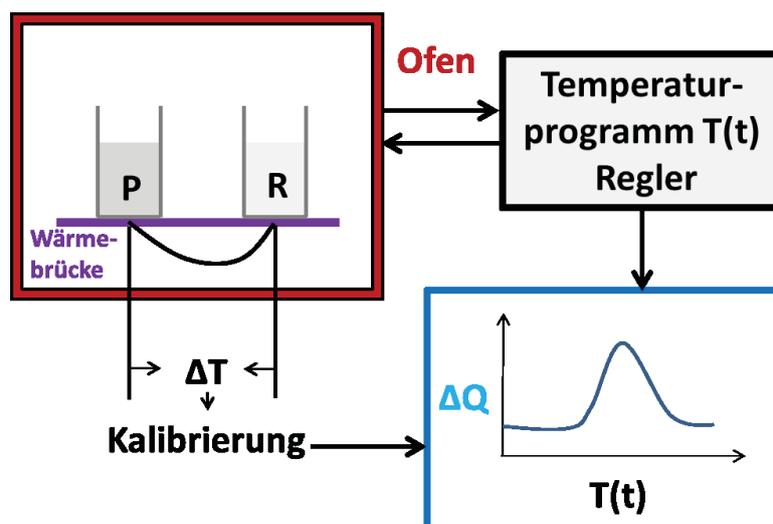


Abbildung 3-2: Aufbau eines Wärmestrom DSC-Messgeräts [16].

Die Wärmestrom-DSC erwärmt die zu untersuchende Probe und eine bekannte Referenz in einem Ofen durch ein definiertes Heizprogramm. Während des Erwärmungsvorganges wird die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz bestimmt und durch eine entsprechende Kalibrierung einem Wärmestrom zugeordnet. In **Abbildung 3-2** ist eine schematische Skizze dieses Messgeräts dargestellt. Weitere Details zum Aufbau der Anlage und zum Messprinzip, werden in den nachfolgenden Kapiteln im Detail behandelt, da die praktischen Messungen dieser Arbeit auf einer Wärmestrom-DSC-Anlage erfolgen [15].

Die Leistungskompensierte-DSC besitzt einen ähnlichen Aufbau wie die Wärmestrom-DSC, es werden jedoch Probe und Referenz durch eigene Heizspulen, lokal voneinander getrennt, erwärmt [17]. Dazu werden entweder zwei separate Öfen verwendet, oder die Tiegel werden im Ofen durch einen Metallblock getrennt, entsprechend **Abbildung 3-3**. Der Aufbau des Gerätes wird dadurch komplexer und teurer. Auch der Messvorgang ist ähnlich der Wärmestrom-DSC. Der Unterschied liegt darin, dass bei der Leistungskompensierten-DSC die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz durch Steuerung der Heizleistung automatisch auf null eingestellt wird. Dadurch ist die Differenz der Heizleistung und nicht die Temperaturdifferenz proportional zum Wärmefluss. Da der gesamte Vorgang von der Heizanlage abhängig ist, muss diese sehr empfindlich sein um kleine Temperaturunterschiede sofort ausgleichen zu können. Die Nachteile sind lange Analysezeiten und eine teure Steuerungstechnik, die Vorteile bestehen in einer höheren Empfindlichkeit und einer geringen Messunsicherheit.

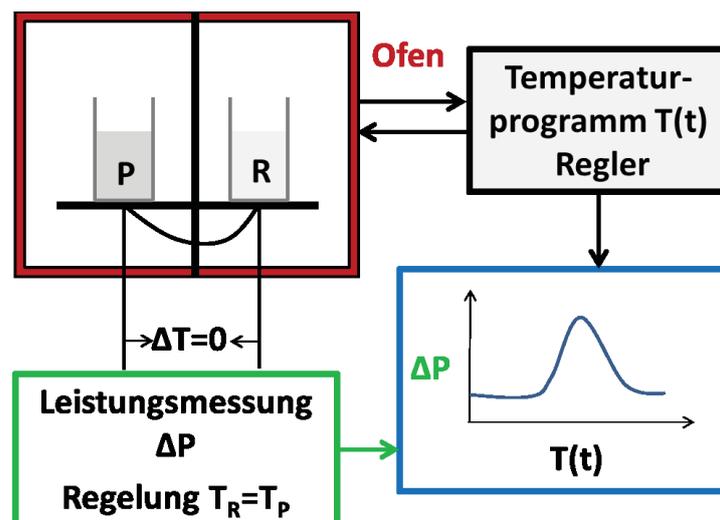


Abbildung 3-3: Aufbau eines Leistungskompensierten DSC-Messgeräts [16].

Ein weiteres Messgerät, welches zur Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität Anwendung findet, ist das „Pulse-Kalorimeter“. Dabei wird eine Probe durch einen Strompuls

für eine Dauer von einer Millisekunde bis zu mehreren Sekunden erwärmt. Die dadurch entstehende Temperaturänderung ist durch die Länge und Stärke des Strompulses und durch das Probenmaterial abhängig. Bei der Puls Kalorimetrie ist die Probe meistens stabförmig ausgeführt, aber auch röhrenförmige oder streifenförmige Proben sind möglich. Die Messung wird in einer Messkammer unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Die Kammer ist mit einem Strahlungsschutzschild ausgekleidet um Wärmestrahlungsverluste zu vermeiden. Der Aufbau eines Pulse-Kalorimeters ist in **Abbildung 3-4** dargestellt. Durch die Messung von Stromstärke, Spannungsabfall und Thermospannung (über Thermoelemente, welche in bekannten Abstand auf die Probe aufgebracht wurden) kann die spezifische Wärmekapazität ermittelt werden. Die Vorteile dieser Messanlage liegen in der kurzen Zeitspanne der Messungen (einige Sekunden) und im hohen zu erreichenden Temperaturbereich (bis zum Aufschmelzen). Die Nachteile liegen in den größeren Mengen des Probenmaterials und an der Herstellung der stabförmigen Proben mit geringen Toleranzen. Die Messunsicherheiten befinden sich mit 2-5% im Bereich der Dynamischen Differenzkalorimetrie [18–20].

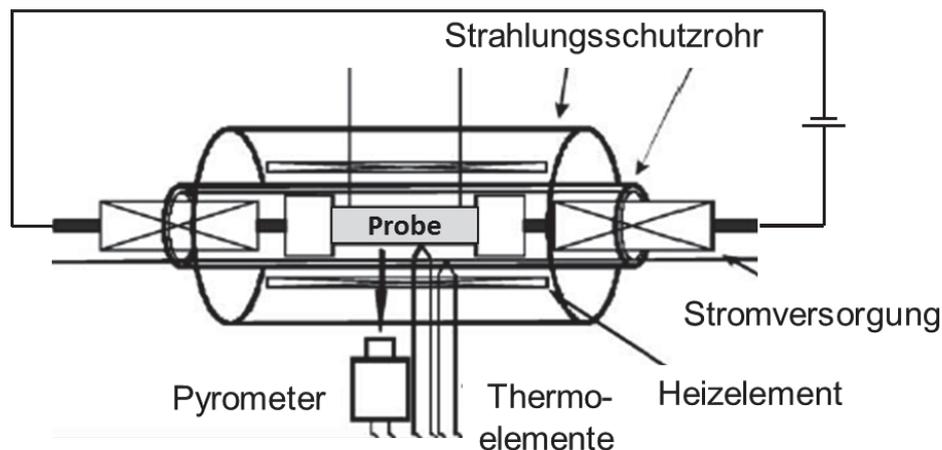


Abbildung 3-4: Aufbau eines Pulse-Kalorimeters [18].

3.1 Aufbau und Funktionsprinzip der Wärmestrom-DSC

Wie in **Abbildung 3-5** dargestellt, besteht eine DSC-Anlage aus einem Rohrofen mit Heizelementen. Innerhalb des Ofens befindet sich ein Sensor auf dem zwei Thermoelemente befestigt sind. Weiters enthält das Messsystem eine Spülgaseinrichtung, ein Evakuierungssystem und eine Aufzeichnungs- und Kontrolleinheit.

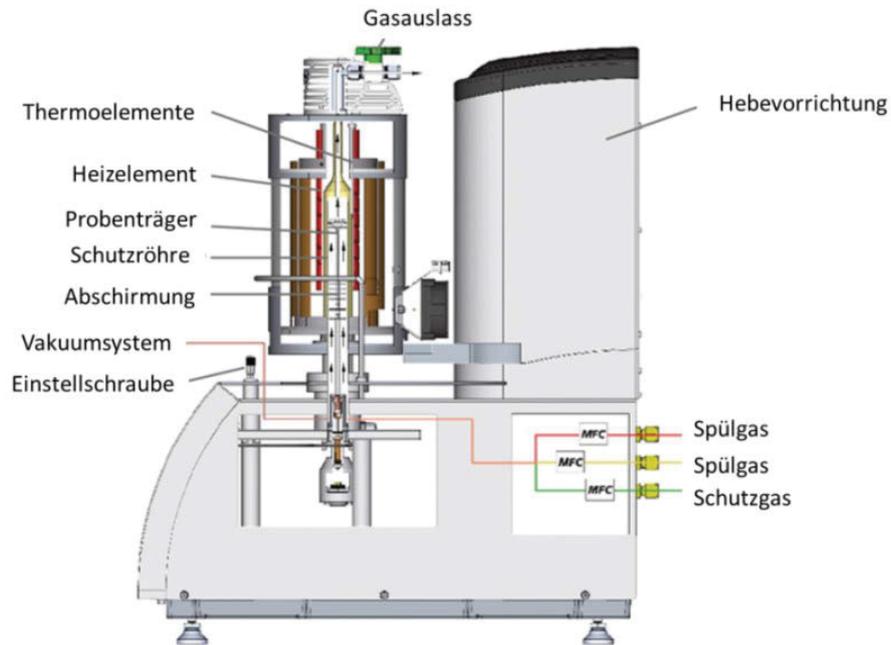


Abbildung 3-5: Aufbau eines Wärmestrom-Differenzkalorimeters [21].

Der Messsensor der DSC-Anlage ist im Innern des Ofens mittig angeordnet, entsprechend **Abbildung 3-6**. Dieser besteht aus einer wärmeleitenden Scheibe (Platin) an deren Unterseite zwei Thermoelemente befestigt sind. Auf dem Sensor werden die Tiegel (bzw. Probenschalen), welche die Referenz und die Probe beinhalten dargestellt. Die DSC-Methode verwendet Tiegel und Proben, welche plan und eben sind, um einen möglichst direkten Oberflächenkontakt zwischen den Thermoelementen, den Probenbehältern und deren Inhalt sicherzustellen.

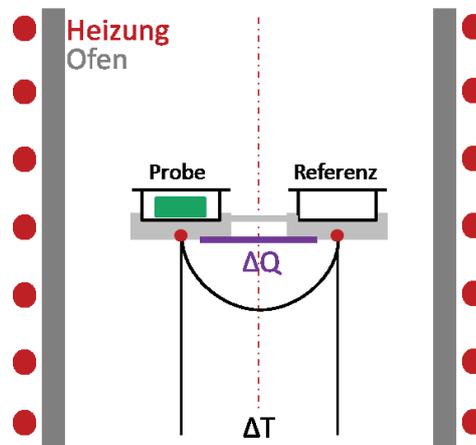


Abbildung 3-6: Aufbau des DSC-Sensors [22].

Durch die Spülung des Ofens mit Inertgasen wie Argon oder Helium wird auch eine Reaktion mit der Ofenatmosphäre (Entkohlung oder Oxidation durch den Luftsauerstoff) verhindert. Wie in **Kapitel 4.1.3** dargestellt, haben Gasart und Durchflussraten einen Einfluss auf die Kinetik der Wärmeübertragung. Es besteht auch die Möglichkeit Messungen unter Vakuum durchzuführen.

Bei den Tiegeln sind verschiedene Materialien, Formen und Größen möglich. Diese müssen für unterschiedliche Messbedingungen unter Berücksichtigung des Probenmaterials, der Atmosphäre und des Temperaturbereiches eigens ausgewählt werden [15]. Die wichtigsten Materialien stellen Quarz, Graphit, Aluminium, Platin und Arten von verschiedener Keramik (vor allem Aluminiumoxid) dar. Bei der Auswahl muss besonders darauf geachtet werden, dass keine Reaktion zwischen Tiegel und Probe stattfindet und dass beide keine Wechselwirkungen miteinander zeigen (verschmelzen). In **Tabelle 3-1** sind ausgewählte Tiegelmateriale und deren Verträglichkeit mit unterschiedlichen Metallen dargestellt. Die Bezeichnung „HT!“ gibt Auskunft darüber, dass eine Reaktion mit dem Tiegelmateriale bei höheren Temperaturen möglich ist. In **Abbildung 3-7** ist der häufig bei Stählen verwendete Pt-Tiegel mit Al_2O_3 -Inlayer dargestellt. Alternativ besteht die Möglichkeit Al_2O_3 Tiegel mit Y_2O_3 Innenbeschichtungen einzusetzen. Dabei wird das Y_2O_3 wie eine Schichte auf den Tiegel aufgebracht.

Tabelle 3-1: Tiegelverträglichkeit [23].

zu messendes Metall	Tiegelmateriale					
	Pt/Rh	Al_2O_3	Al	Pt + Al_2O_3	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$	C
Al	nein	ja	nein	ja	ja	ja
Sn	nein	ja	nein	ja	ja	ja
Cu	nein	ja	nein	ja	ja (HT!)	nein
Fe	nein	ja (HT!)	nein	ja (HT!)	ja	nein
Ni, Ti	nein	ja (HT!)	nein	ja (HT!)	ja	nein
Cr, Mo, Co	nein	ja (HT!)	nein	ja (HT!)	ja	nein



Abbildung 3-7: Pt-Tiegel mit Al_2O_3 Inlayer.

Um das Messprinzip einer Wärmestrom-DSC zu erklären, wird die Bestimmung einer Phasenumwandlung erster Ordnung näher betrachtet [22]. Diese tritt z.B. beim Schmelzen oder Verdampfen ein und resultiert in einer sprunghaften Veränderung der Enthalpie. Um diesen Phasenübergang zu bestimmen, wird der Ofen der DSC-Anlage mit einer kontrollierten Heizrate erwärmt und es fließt ein gemeinsamer Wärmestrom vom Ofen in Probe und Referenz. Wenn keine Reaktion oder Phasenumwandlung stattfindet, beide die gleichen thermischen Eigenschaften besitzen und das System symmetrisch ist, dann erwärmen sich Probe und Referenz zeitgleich. Dabei ist der Wärmestrom in Probe und Referenz ident und die gemessene Temperaturdifferenz am Sensor null.

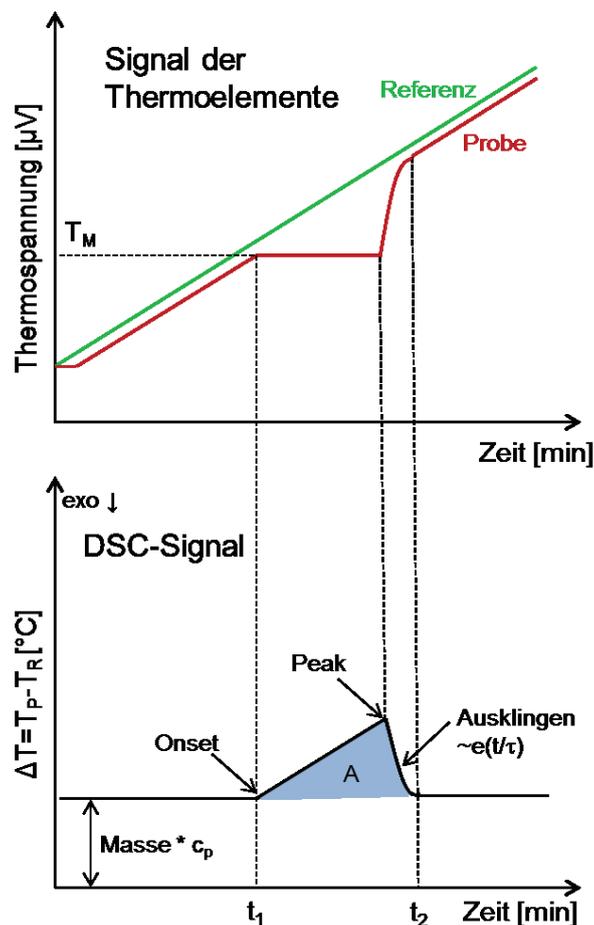


Abbildung 3-8: Entstehung des DSC-Signals [22].

Wenn eine Reaktion eintritt wird dieser stationäre Zustand unterbrochen. Im Falle eines Schmelzvorgangs bleibt die Temperatur der Probe während des gesamten Übergangs konstant, während die Referenzseite weiterhin ansteigt, dargestellt in **Abbildung 3-8**. Die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Ofen wird erhöht und der Wärmefluss in die Probe steigt. Deshalb ist die Änderung der Temperaturdifferenz zwischen Ofen und Probe für den Wärmefluss repräsentativ. Die Rohdaten einer DSC-Messung sind die zeitlichen Änderungen

der Thermospannungen (μV). Erst durch eine entsprechende Kalibrierung, beschrieben in **Kapitel 4.4**, wird die Thermospannung (welche abhängig ist vom verwendeten Thermoelement) einer Temperatur gegenübergestellt.

In realen Messungen ist die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz ungleich null, selbst wenn keine Reaktionen oder Übergänge auftreten. Aufgrund der höheren spezifischen Wärmekapazität der Probe wird die Referenz (oft ein leerer Tiegel) schneller erwärmt. Daher erhöht sich die Bezugstemperatur (grüne Linie) etwas schneller als die Proben­temperatur (rote Linie). Folglich können nicht nur Phasenübergänge oder chemische Reaktionen bestimmt werden, sondern auch thermische Eigenschaften wie die spezifische Wärmekapazität. Die Dynamische Differenzkalorimetrie kann somit für folgende Anwendungen benutzt werden [24,25]:

- Charakterisierung von Materialien (Phasenübergänge, Umwandlungsenthalpien)
- Erstellung von Phasendiagrammen
- Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität
- Untersuchungen der Stabilität und eventueller Zersetzungsreaktionen (chemische Industrie, Charakterisierung von Katalysatoren)
- Kinetische Untersuchungen (Oxidationsverhalten von Metallen, Verbindungen)

3.2 Unterschiedliche Messmethoden zur Bestimmung von c_p

Das am häufigsten angewendete Verfahren zur Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität ist die „Saphir-Methode“, da das Temperaturprogramm selbstständig eingestellt werden kann und die Auswertung einfach und problemlos durchgeführt wird. Bei den alternativen Methoden sind aufwändigere Temperaturprogrammierungen notwendig.

3.2.1 Saphir-Methode

Dieses Verfahren wird auch als „Vergleichsmethode“ bezeichnet und erfolgt in drei Schritten, wobei in jedem Schritt dieselben Einstellungen und die gleichen Temperaturprogramme verwendet werden. Auch die Tiegel bleiben von Messung zu Messung erhalten, um möglichst idente Bedingungen zu schaffen. In **Abbildung 3-9** ist ein Überblick über den Ablauf einer Wärmekapazitätsmessung mit der Saphir-Methode skizziert.

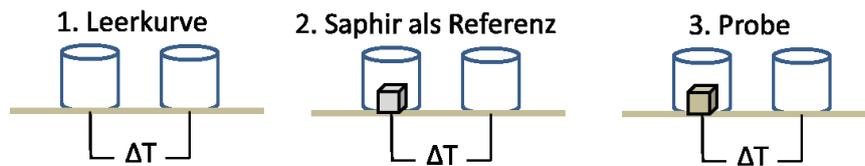


Abbildung 3-9: Schematische Darstellung des Messablaufes in drei Schritten.

Im ersten Schritt (A) wird die Basislinie des Kalorimeters bestimmt, welche auch als Leerkurve bezeichnet wird. Dabei werden nur zwei leere Tiegel verwendet. Diese Messung repräsentiert das Grundsignal der DSC und ist somit eine Summe aller Einflüsse, welche u.a. aus dem DSC-Sensor mit den Thermoelementen, den Tiegeln mit Unterlagscheiben und der Asymmetrie des Systems bestehen.

Im zweiten Schritt (B) wird eine Substanz mit einem bekannten $c_p^{(T)}$ -Verlauf gemessen. Als Referenz dient eine flache Saphirscheibe (α -Aluminiumoxid) mit bekannter Masse, daher stammt auch die Bezeichnung Saphir-Methode. Der zweite Tiegel bleibt, wie auch bei der anschließenden Probenmessung, leer.

Im dritten und letzten Schritt (C) wird die Probe mit der unbekanntem spezifischen Wärmekapazität bestimmt. Dabei wird die Referenz von Schritt B durch die Probe ersetzt. Anhand dieser drei Messsignale kann anschließend der spezifische Wärmekapazitätsverlauf in Abhängigkeit von der Temperatur der Probe ausgewertet werden, entsprechend **Gleichung (3-1)**. Wie in **Abbildung 3-10** dargestellt, erfolgt die Berechnung durch den Vergleich der DSC-Signale in Relation zum Referenzmaterial [26].

$$c_p = \frac{\Phi_P - \Phi_0}{\Phi_{Ref} - \Phi_0} * \frac{m_{Ref}}{m_P} * c_{Ref} \quad (3-1)$$

c_p	spezifische Wärmekapazität der Probe	[J(K*g)]
c_{Ref}	spezifische Wärmekapazität der Referenz	[J(K*g)]
m_{Ref}	Masse der Referenz	[mg]
m_P	Masse der Probe	[mg]
Φ_P	DSC-Signal der Probe	[μ V]
Φ_{Ref}	DSC-Signal der Referenz	[μ V]
Φ_0	DSC-Signal der Leerkurve	[μ V]

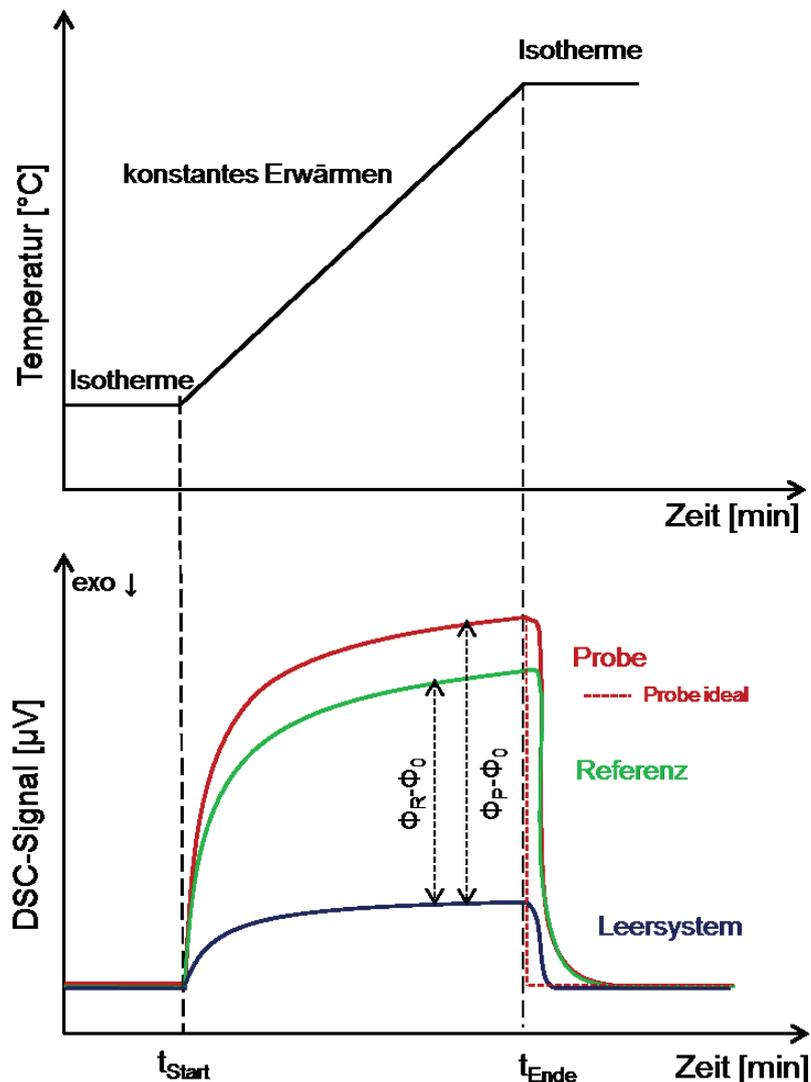


Abbildung 3-10: Temperaturverlauf laut ASTM E1269-11 [27] und schematischer Messvorgang.

Bei der Berechnung von c_p wird angenommen, dass immer dieselben Tiegel verwendet werden. Wenn dies nicht realisiert werden kann, muss die Differenz der Massen mitberücksichtigt werden. Für diesen Fall müssen auch die spezifischen Wärmekapazitäten der Tiegel und deren Massen mit gewisser Genauigkeit bekannt sein. Es sollte beachtet werden, dass deren Unsicherheit dabei in die Gesamtfehlerberechnung mit eingehen.

Bei den verschiedenen Teilschritten kann oft der ideale Zustand nicht erreicht werden. In der Realität treten deshalb folgende Unterschiede auf [26]:

- Aufgrund der Trägheit des Messsystems erfolgt ein „Versmieren“ des DSC-Signals, auch „thermal lag“ genannt. Besonders deutlich wird dieser Effekt nach dem Aufheizen im isothermen Segment, entsprechend **Abbildung 3-10**. Im idealen Zustand würde das Signal rapide abfallen (strichlierte rote Linie) und sich sofort ein

stationärer Zustand einstellen. Bei realen Bedingungen wird dieser Zustand erst nach einer gewissen Zeitspanne erreicht. Die zwischen der realen und idealen Messung eingeschlossene Fläche entspricht einer Enthalpiedifferenz, welche dazu genutzt werden kann, den Einfluss des „thermal lags“ auf die Messunsicherheit zu bestimmen. Eine detaillierte Betrachtung erfolgt in **Kapitel 4.1.1**.

- Auch der gemessene Wärmestrom (DSC-Signal) in die Probe ist, verursacht durch den thermischen Widerstand zwischen Sensor und Probe, immer geringer als der wahre Wärmestrom. Dieser Fehler wird durch ein ausgeprägtes Temperaturprofil im Material (höher an den Rändern) während des Erhitzens verstärkt. Die schlechtesten Bedingungen dafür sind große Massen, hohe Heizraten, große Wärmekapazitäten und schlechte thermische Kontakte zwischen Probe, Tiegel und Sensor. Dies kann nur durch aufwändige Vorbereitungen verbessert werden, wenn die Proben gleichmäßige Geometrien besitzen und dieselbe Position am Boden des Tiegels einnehmen. Auch die verwendete Referenz sollte eine thermische Leitfähigkeit und eine spezifische Wärmekapazität im Bereich der Probe haben.
- Das DSC-Signal der isothermen Segmente vor und nach dem Erwärmen sollte ident sein. Durch die Einführung einer isothermen Phase am Anfang und am Ende jeder Messung kann der Unterschied festgestellt werden und eine lineare Korrektur über die Temperatur berechnet werden. Diesen isothermen Wärmeverlust (isothermal heat loss) berücksichtigt die Standardauswertung der Saphir-Methode nicht. Er wird aber in der Auswertung nach ASTM 1269-11 miteinbezogen, was in **Kapitel 4.5** näher beschrieben wird.

Die Saphir-Methode kann auch als „Zwei-Schritt-Verfahren“ durchgeführt werden [26,28]. Dabei wird der zweite Schritt (B) im Messverfahren übersprungen. Um den Wärmefluss in die Probe zu bestimmen, muss eine sorgfältige Empfindlichkeitskalibrierung durchgeführt werden, wobei die ermittelte Thermospannung in eine klar definierte Wärmemenge überführt wird. Die bestimmte Kalibrierungskurve darf sich auch nach mehreren Messungen nicht verändern und unterliegt strenger Kontrolle. Der Vorteil dieser Methode ist weniger Zeitverlust, jedoch geht der symmetrische Vergleich zwischen Probe und Referenz verloren.

3.2.2 Stufenweise Messung

Die Temperaturführung der stufenweisen Messung ist der Saphir-Methode sehr ähnlich. Durch wiederkehrende Isothermen wird jedoch ein alternatives Auswertungsschema ermöglicht. Entsprechend **Abbildung 3-11** erfolgt die Messung und Auswertung über die einzelnen Intervalle zwischen den Isothermen und nicht mehr kontinuierlich, wie bei der Saphir-Methode. Dabei wird der Wärmeaustausch zwischen den isothermen Segmenten bestimmt und davon das Leersystem abgezogen. Durch eine genaue Empfindlichkeitskalibrierung (näher beschrieben in **Kapitel 4.4**) und die Kenntnis der Schrittweiten der Intervalle, kann die mittlere spezifische Wärmekapazität berechnet werden [26].

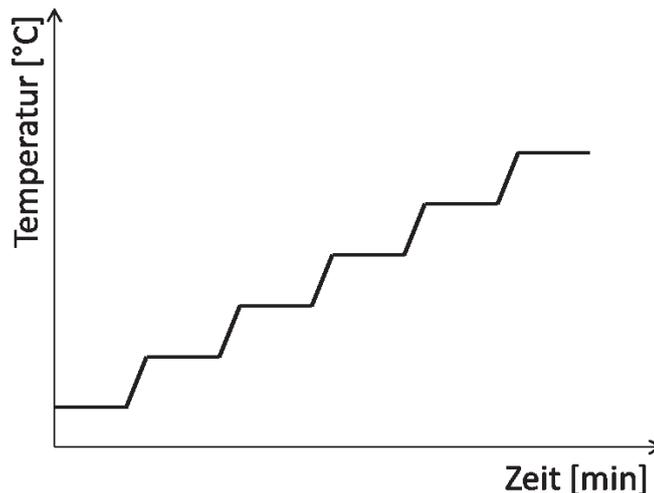


Abbildung 3-11: Temperaturführung der stufenweisen c_p -Messung.

Ein Vorteil besteht darin, dass die durchschnittliche Wärmekapazität über mehrere Messungen bestimmt werden kann und der Effekt der thermischen Trägheit nicht auftritt. Es gibt jedoch auch erhebliche Nachteile. Bei jedem isothermen Segment muss ein dynamisches Gleichgewicht eingestellt werden. Die Zeitspanne dafür beträgt 1-3 Minuten und macht diese Prozedur sehr zeitaufwändig. Die ausgewählten Temperaturintervalle betragen zwischen 1-10 K und sind von der Größe der Wärmekapazitätsänderung abhängig. Aufgrund des Mangels einer geeigneten Auswertesoftware gestaltet sich auch die eigenständige Berechnung zeitaufwendig [26]. Weiters sind keine Normen/Standards für die Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität mittels stufenweiser Messung verfügbar.

3.2.3 Temperaturmodulierte Messung

Diese Variante wird am häufigsten durch eine sinusförmige Variation des Heizprogramms realisiert. Dadurch entsteht eine Temperaturführung, welche sich aus zwei Teilen zusammensetzt. Einem linearen oder konstanten Teil, überlagert durch einen nichtlinearen Teil mit relativ schnellen Temperaturwechseln. Die Norm ASTM E2716-09 [29] unterscheidet dabei zwei verschiedene Verfahrensvarianten.

Beim Verfahren (A) ist der lineare Teil ident mit der Temperaturführung der Saphir-Methode. Dadurch wird die Probe kontinuierlich mit ca. 3K/min unter Verwendung der Temperaturmodulation erhitzt. Beim zweiten Verfahren (B) wird die Probe auf einer konstanten mittleren Temperatur gehalten, während die sinusförmige Modulation erfolgt. Dies wird für alle notwendigen Temperaturschritte wiederholt, wobei die Dauer der Schritte ca. 10 Minuten beträgt und gleiche Amplituden von $\pm 1\text{K}$ und Phasen von 100s wie beim Verfahren (A) verwendet werden. Der Unterschied der Temperaturführung beider Methoden ist in **Abbildung 3-12** dargestellt.

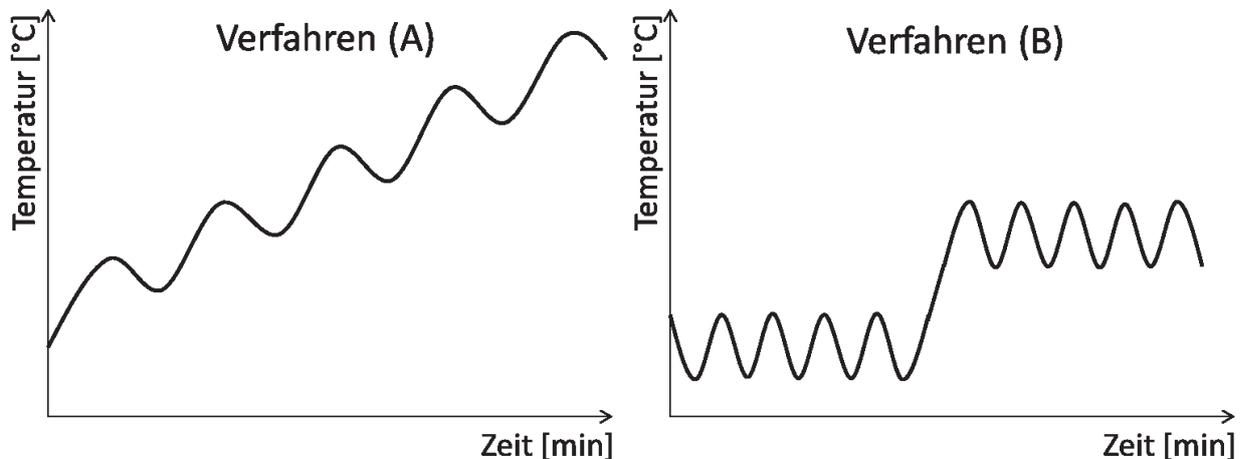


Abbildung 3-12: Temperaturführung nach ASTM E2716 – 09 [29].

Der Vorteil der temperaturmodulierten Messung ist, dass Genauigkeiten bis zu 1% (bis 600°C) erreicht werden können und auch zeitabhängige (kinetische) Vorgänge genauer analysiert werden können [26,30]. Weiters ist für die Bestimmung von c_p nur ein Durchlauf notwendig. Dennoch ist eine Zeitersparnis aufgrund der aufwendigen Temperaturmodulation nicht gegeben und es muss in eine teure Auswertesoftware investiert werden. Auch eine genaue Kalibrierung jeder Frequenz mittels Saphirstandard ist zusätzlich zur Empfindlichkeits- und Temperaturkalibrierung erforderlich.

3.3 Publierte c_p -Messungen von Stählen

Die praktischen Versuche dieser Arbeit befassen sich mit der Wärmekapazitätsmessung von Stählen im Hochtemperaturbereich mittels Wärmestrom-DSC und „Saphir-Methode“. Da es für die Untersuchung von Stählen bis 1000°C weder DIN oder ASTM Normen noch vom Hersteller der Anlage vorgegebene Messbedingungen existieren, dient diese Literaturrecherche als Basis und Anhaltspunkt für die weitere Vorgehensweise. In **Tabelle 3-2** sind die Einstellungen der unterschiedlichsten Wärmekapazitätsmessungen von Reineisen und Stählen zusammengestellt. Interessante Ergebnisse werden anschließend im Detail genauer diskutiert. Da die Auswahl der verwendeten Messbedingungen, wie Probengröße oder Heizrate, einen enormen Einfluss auf die Messung ausüben, wird ein besonderer Fokus auf die verwendeten Parameter sowie deren Ergebnisse gelegt. Bei der in **Kapitel 4** durchgeführten Messmethodenentwicklung wird von den häufigsten Messeinstellungen ausgegangen und danach deren Variation untersucht. Da die folgenden Publikationen keine Angaben zur Messunsicherheit beinhalten, wird diese Thematik mit anderen Probenmaterialien im **Kapitel 4.5** näher betrachtet.

Tabelle 3-2: Publierte Wärmekapazitätsmessungen von Stählen.

Quelle	System	Probengröße	Heizrate [K/min]	Max. Temperatur [°C]	Spülgasart und -rate [ml/min]	Tiegel	Sonstiges
ASTM 1269-11 [27]	-	20-50mg	20	600	N ₂ , 5-50	-	Norm
Kempen et al. 2002 [31]	Reineisen	Scheibe d=5mm h=1,5mm (=230mg)	var.	1100	-	-	Netzsch DSC 404C
Krielaart et al 1996 [8]	Fe-C	-	20	1100	Ar, 50	Pt	Netzsch DSC 404, Heizen und Kühlen
Li et al. 1997 [32]	Fe-C-Cr-Mo Fe-C-Ni-Cr-Mo	15mm ³ (=120mg)	20	1365	Ar	Al ₂ O ₃	Stanton Redcroft DSC 1500
Lindemann et al 1998 [33]	Schnellarbeitsstahl	Scheibe 600mg	3	1300	He	Pt/Al ₂ O ₃	Setaram TGA 92
Raju et al. 2009 [34]	Fe-Cr-C-Mn-V-W-Ta-N	50-100mg	10	1000	Ar, 50	-	Setaram Setsys 16, var. Wärmebehandlung
Rutsch et al. 2005 [35]	Fe-C-Ni-Cr	Scheibe d=5-6mm h=0,5-1mm (=80-230mg)	-	1000	-	-	Ringversuch zuvor Wärmebehandlung
Tripathy et al. 2014 [36]	Fe-C-Mn-Si	Würfel 2mm (=60mg)	-	1400	-	-	Drop-Calorimetry
Wielgosz et al. 2014 [37]	Fe-C-Mn-Si	Scheibe d=5mm h=1mm (=150mg)	20	liq.	He, 50	Pt/Al ₂ O ₃	Netzsch STA 449 F3
Witusiewicz et al. 2003 [38]	Fe-Mn	Scheibe d=5mm h=2mm (=300mg)	20	1100	Ar	Pt/Al ₂ O ₃	Netzsch DSC 404C
Xiong et al. 2011 [39]	Fe-Cr	-	10	-	Ar, 20	-	Netzsch STA 449C

3.3.1 Norm ASTM E1269-11

Der erste Eintrag stellt die Norm ASTM E1269-11 [27] dar, welche die Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität mittels DSC anhand der Saphir-Methode im niederen Temperaturbereich von 100 bis 600°C beschreibt. Diese ist nicht explizit für Metalle im Hochtemperaturbereich ausgelegt, sondern gilt für alle organischen und anorganischen Stoffe. Außer den in **Tabelle 3-2** beschriebenen Einstellungen gibt es noch weitere Zusatzbestimmungen. Die Massen der Probe und Referenz werden mit einer Genauigkeit von $\pm 0,01\text{mg}$ eingewogen und nach jedem Schritt werden Referenz, Probe und Tiegel neu gewogen. Wenn ein Massenverlust über 0,3% erfolgt, ist die Messung ungültig. Eine weitere Norm für die Wärmekapazitätsmessungen ist die ASTM E2716-09 [29], welche aber eine andere Messmethode, die sinusförmig temperaturmodulierte Messung, verwendet.

3.3.2 Zusammenfassung der Messbedingungen

Bei den in **Tabelle 3-2** beschriebenen Publikationen fallen vor allem die ähnlichen Probengeometrien auf. Am häufigsten wird eine Scheibe mit einem Durchmesser zwischen 5 und 6mm und einer Höhe bis 2mm angegeben, aber auch quaderförmige Proben werden hergestellt. Die meisten Messungen werden bis 1100°C durchgeführt. Dabei wird mit ähnlichen Heizraten von 10 oder 20K/min gearbeitet. Ausnahmen bilden Versuche mit Heizratenvariationen, welche von 1-10K/min erfolgen. Als Spülgase werden vor allem Helium und Argon erwähnt, mit Durchflussraten von 50ml/min. Soweit auf das Tiegelmaterial eingegangen wird, besteht es aus einer Pt/Rh-Legierung mit optionalem Al_2O_3 -Inayer. Die häufigsten Einstellungen, welche in der Literatur verwendet werden, sind demnach:

- Probengeometrie: Scheibe ($d=5\text{-}6\text{mm}$ $h<2\text{mm}$)
- Probenmasse: 150-200mg
- Heizrate: 10-20K/min
- max. Temperatur: 1000°C
- Spülgasart und -rate: Ar, 50ml/min
- Tiegelmaterial: Pt/ Al_2O_3

3.3.3 Detaillierte Beschreibung einzelner Publikationen

In der Publikation von Rudtsch et al. [35] wird ein Ringversuch der „German Thermophysics Working Group“ mit sieben verschiedenen Apparaturen, welche DSC-Geräte, Pulse-Kalorimeter und adiabatische Kalorimeter beinhalten, beschrieben. Es wird die spezifische Wärmekapazität eines austenitischen Stahls der Bezeichnung X10NiCrMoTiB15-15 (1.4970) ermittelt. Das Versuchsmaterial wird zuvor bei 1050°C für 30min gegläht und danach im Wasserbad abgeschreckt. Die Kalibrierung der verschiedenen Apparaturen wird mit der höchst möglichen Genauigkeit durchgeführt. Die Versuchstemperaturen liegen zwischen 20 und 1000°C und die Proben sind zylindrisch als Scheiben mit einem Durchmesser von 5 bis 6mm und einer Höhe von 0,5 bis 1,0mm ausgeführt. Da sich die verwendeten Proben durch die Wärmebehandlung nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befinden, werden große Differenzen zwischen dem ersten und zweiten Aufheizen festgestellt. Ein Unterschied wird auch bei verschiedenen Heizraten beobachtet. Diese Differenzen sind jedoch geringer als die kombinierte Messunsicherheit von 5%. Die verwendeten HT-DSC Geräte hatten generell höhere Unsicherheiten in niedrigen Temperaturbereichen (unter 150°C), was sich auf eine geringere Empfindlichkeit dieser Geräte in diesem Bereich zurückführen lässt. Eine bessere Messunsicherheit weisen die adiabatischen Kalorimeter auf, welche jedoch nicht geeignet sind für Messungen über 600°C.

Tripathy et al. [36] publizierte Wärmekapazitätsmessungen mittels Drop-Calorimetry der Legierung Fe-0,28%Mn-0,55%Si-0,045%C. Der Messablauf dieses adiabatischen Kalorimeters wurde bereits in **Kapitel 3** dargestellt. Die Proben wurden zuvor bei 1050°C für eine Stunde homogenisiert und anschließend langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Gefüge der Proben besteht aus Ferrit mit (Fe, Mn)₃C Karbiden, die durch die geringe Löslichkeit des Kohlenstoffs im Ferrit zu Stande kommt. Das gelöste Mangan stabilisiert dabei den Zementit. Bei der DSC-Messung werden folgende Phasenumwandlungen und Umwandlungsenthalpien beobachtet: Curie-Peak (759°C), $\alpha \rightarrow \gamma$ Umwandlung (860-900°C, 16,02J/g), $\gamma \rightarrow \delta$ Umwandlung (1389-1400°C, 21,72J/g) und die Solidustemperatur bei 1522-1534°C, 258J/g. In **Abbildung 3-13** ist am Ende des $\alpha \rightarrow \gamma$ Umwandlungspeaks ein endothermer Ausschlag zu beobachten, welcher durch die Auflösung der (Fe, Mn)₃C Karbide entsteht. Diese Stahlsorte zeigt ähnliche Eigenschaften wie Reineisen. Der ferromagnetische Charakter wird jedoch durch die Legierungselemente Mangan und Silizium verändert und die Curietemperatur wird um 11°C gesenkt.

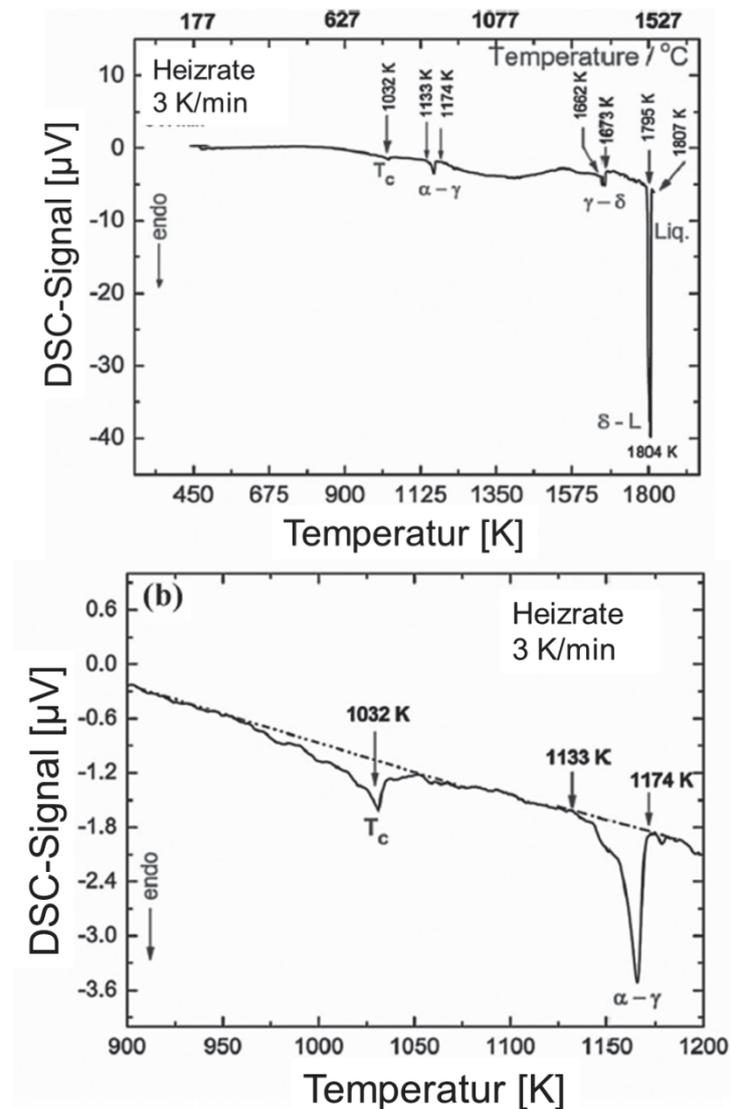


Abbildung 3-13: Phasenumwandlungen der Stahlsorte Fe-0,28%Mn-0,55%Si-0,045%C [36].

Weitere Literaturstellen, welche sich mit ähnlichen Legierungssystemen befassen wie die praktischen Versuche dieser Arbeit und auch Netzsch-Anlagen verwenden, werden ebenfalls näher betrachtet. Witusiewicz et al. [38] untersuchte die spezifische Wärmekapazität von Reineisen und Fe-Mn Legierungen von 0,95 - 4,3 At.-% (0,93 – 4,2 Gew.-%) Mangan. Die Proben wurden unter Argonatmosphäre für 24 Stunden bei 1000°C homogenisiert und anschließend im Wasserbad abgeschreckt. In **Abbildung 3-14** ist die Manganvariation der Messungen dargestellt. Mit Erhöhung des Mn-Anteils wird die $\alpha \rightarrow \gamma$ Umwandlung zu niedrigeren Temperaturen versetzt. Der Curie-Peak wird erniedrigt und verschiebt sich geringfügig in dieselbe Richtung. Die Kurve Nr. 6 entspricht der Messung von γ -Eisen, wobei in diesem Temperaturbereich keine Umwandlungen ablaufen.

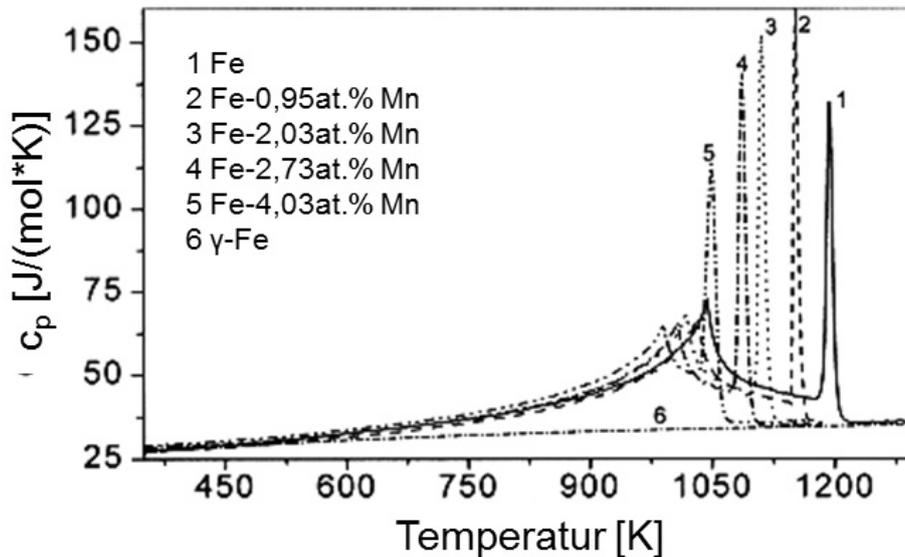


Abbildung 3-14: Auswirkung von Mangan auf die Wärmekapazität von Eisen. [38]

Krielaart et al. [8] beschreibt die Wärmekapazitätsmessung von Fe-C Stählen mit variablen Kohlenstoffgehalten von 0,01 - 0,08 Gew.-% C mittels Netzsch DSC 404. Durch die Messung von Legierungen mit unterschiedlichen Gefügezusammensetzungen wird der Beitrag von Ferrit, Austenit und Perlit zur Wärmekapazität berechnet. Der c_p -Verlauf von Austenit wird als lineare Funktion der Temperatur angenommen. Durch die Messung der Versuchslegierungen bei Temperaturen, in denen nur Austenit vorliegt, kann die Wärmekapazität zu geringeren Temperaturen extrapoliert werden. Der c_p -Verlauf von Ferrit wird durch die Messung von Reineisen bestimmt, dieser hat durch die magnetische Umwandlung eine sehr starke Temperaturabhängigkeit, wohingegen die Temperaturabhängigkeit von Austenit extrem klein ist. Die Ermittlung der Wärmekapazität von Perlit wird durch die Messung einer eutektoiden Legierung realisiert, wobei von einem mittleren C-Gehalt des Perlits von 0,8 Gew.-% ausgegangen wird. Der vollständig umgewandelte Perlit wird durch Anpassung an die Messkurven, entsprechend **Gleichung (3-2)**, berechnet. Dieser Wert enthält jedoch einen geringen Teil der Umwandlungsenthalpie.

$$c_p = -0,948 + 1,923 \cdot 10^{-3} T \quad [\text{J}/(\text{g} \cdot \text{K})] \quad (3-2)$$

In **Abbildung 3-15** ist die Veränderung der Wärmekapazität mit steigendem Kohlenstoffgehalt dargestellt. Bei der Legierung mit 0,17 Gew.-% Kohlenstoff lassen sich die $\alpha \rightarrow \gamma$ Umwandlung, der Curie-Peak und die Eutektische Reaktion voneinander

unterscheiden. Je größer der Kohlenstoffgehalt ist, desto näher liegen diese Umwandlungen beieinander, bis sie bei 0,57 Gew.-% C in einem Peak zusammenfallen. Bei höherer Kohlenstoffkonzentration (0,8 Gew.-%) konnte nur mehr die Perlitbildung beobachtet werden. Generell sollte die Wärmekapazität von Perlit mit steigendem Kohlenstoffgehalt in der Legierung abnehmen, da Zementit einen sehr geringen c_p -Wert hat und dieser vermehrt auftritt. Dieses Phänomen wurde nicht beobachtet, da sich während der Perlitbildung die voreutektoiden Ferritkörner vergrößern und dadurch den c_p -Wert steigern.

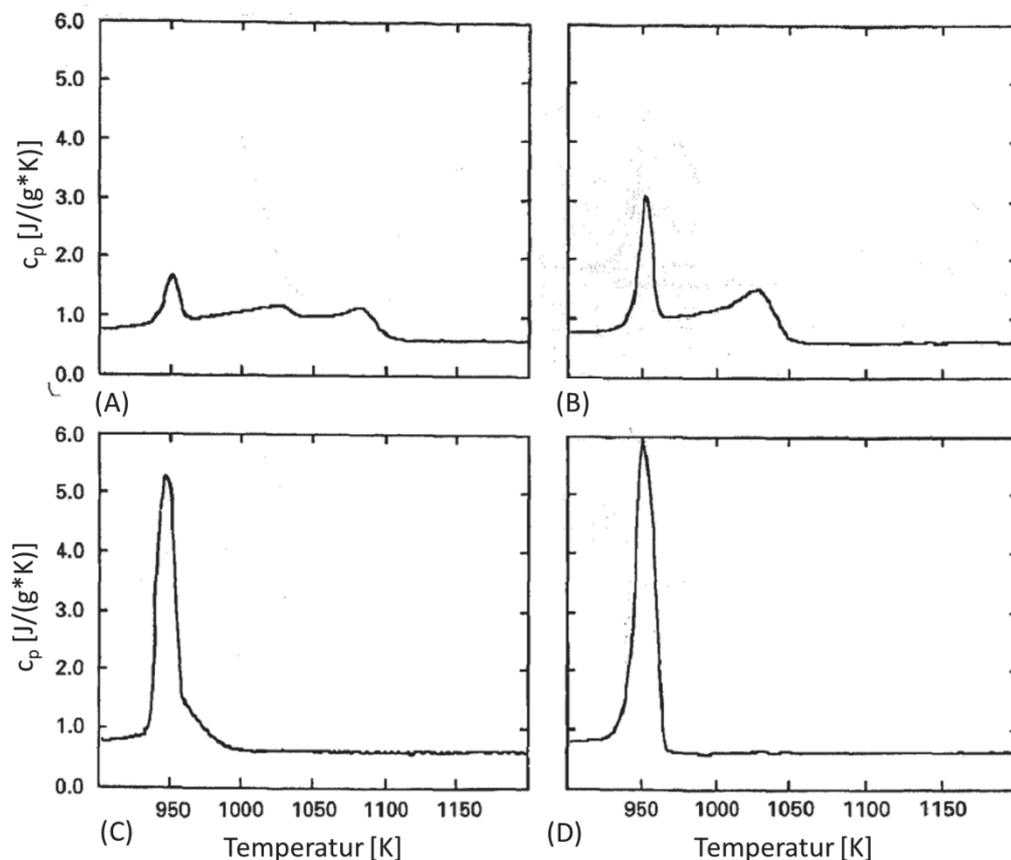


Abbildung 3-15: Spezifische Wärmekapazitätsmessungen mit einer Heizrate von 20K/min von (A) Fe-0,17%C; (B) Fe-0,36%C; (C) Fe-0,57%C; (D) Fe-0,8%C [8].

Wielgosz et al. [37] untersuchte die Wärmekapazität von Fe-C-Si-Mn Stählen mittels Netzsch STA 449 F3 und verglich diese mit den berechneten Werten aus FactSage (Datenbank SGTE). Die Abweichung der experimentell bestimmten Kurven zu den berechneten Werten beträgt bei geringen Temperaturen 3% und bei 1000°C bis zu 10%, entsprechend **Abbildung 3-16**. Generell nimmt aber die Abweichung mit steigendem Siliziumgehalt zu. Die zum Eisen hinzugefügten Elemente (C, Mn, Si) steigerten alle die Wärmekapazität.

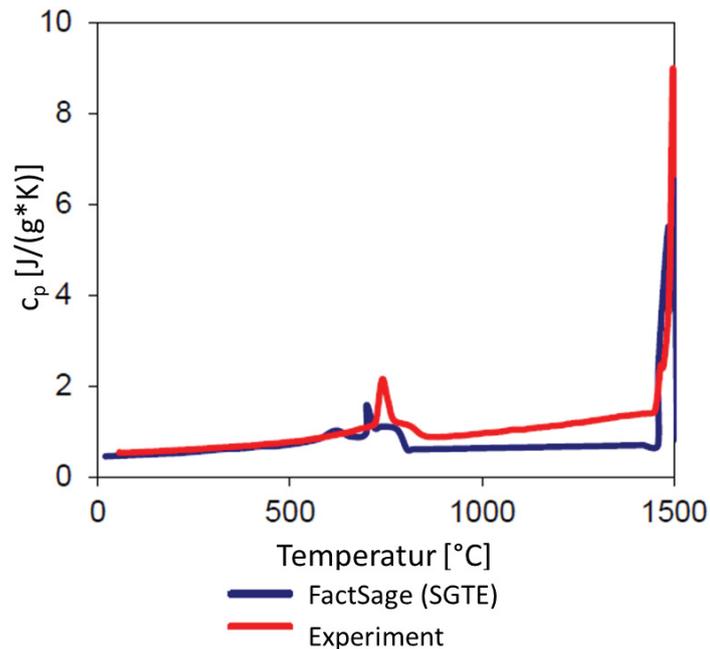


Abbildung 3-16: Vergleich der experimentell ermittelten Wärmekapazität von Fe-0,025%C-0,79%Mn-0,17%Si [37].

Kempen et al. [31] publizierte die Messung der ferro-paramagnetischen Umwandlung (Curie Temperatur) von Reineisen mittels Netzsch DSC 404C bis 1200°C. Die Abhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität von der Heizrate ist in **Abbildung 4-2** dargestellt und wird im Zuge der Heizratenabhängigkeit des Messergebnisses in **Kapitel 4.1.1** näher behandelt. Durch die Bestimmung der Wärmekapazität bei verschiedenen Heiz- und Kühlraten und die Einführung eines mathematischen Modells des Wärmeflusses im Ofen der DSC, konnte das Messsignal unabhängig von der Heizrate dargestellt werden.

Das Ergebnis der Literaturrecherche zeigt gute Ansätze für die zu untersuchenden Stahlsorten in dieser Arbeit. Für die Legierungen mit Kohlenstoff, Silizium und Mangan fehlt jedoch größtenteils die Bestimmung der Messunsicherheiten. Weiters mangelt es entweder am Vergleich der experimentell bestimmten Werte mit den Literaturdaten, oder diese Abweichungen sind sehr groß (Wielgosz et al. [37], 10%). Überdies werden zu große Maßstäbe der Abbildungen gewählt, dadurch sind beschriebene Umwandlungen oft schwer zu erkennen (Tripathy et al. [36]).

4 Messmethodenentwicklung

Eine der größten Herausforderungen vor dem Start der ersten gültigen Wärmekapazitätsmessungen, ist die Methodenentwicklung. Besondere Aufmerksamkeit muss dabei den Einflussfaktoren auf die Messung gewidmet werden. Die Messmethodenentwicklung basiert auf der in **Kapitel 3.3** durchgeführten Literaturrecherche. Dabei dienen die am häufigsten verwendeten Einstellungen der verschiedenen Publikationen als Ausgangspunkte für die weitere Untersuchung der Einflüsse der Messparameter. Eine Auswahl und Diskussion der wichtigsten Parameter findet in **Kapitel 4.1** statt. Weiters sind eine Kalibrierung und Justierung nach dem Einfahren eines neuen Sensors notwendig, welche in **Kapitel 4.3** und **4.4** näher erläutert werden. Dadurch wird das Ausgabesignal der DSC einer absoluten und klar definierten Größe zugeordnet. Schlussendlich erfolgt eine Berechnung der kombinierten Standardmessunsicherheit in **Kapitel 4.5**. Mit Hilfe dieser Betrachtungen wird der Grundstein gelegt für richtige und präzise Wärmekapazitätsmessungen der nachfolgenden Untersuchungen.

4.1 Ermittlung der optimalen Messparameter

Bei der Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität gibt es mehrere Faktoren, welche das DSC-Signal [μV] und somit das spätere Messergebnis beeinflussen. Um reproduzierbare Resultate zu erhalten ist es an erster Stelle wichtig, diese Faktoren bei jeder Messung ident zu gestalten. Ferner kann durch die gewissenhafte Einstellung der Einflussgrößen auch die Präzision gesteigert, oder störende Einwirkungen beseitigt

werden. **Abbildung 4-1** und **Abbildung 3-14** stellen mögliche Ursachen eines differierenden DSC-Signals dar.

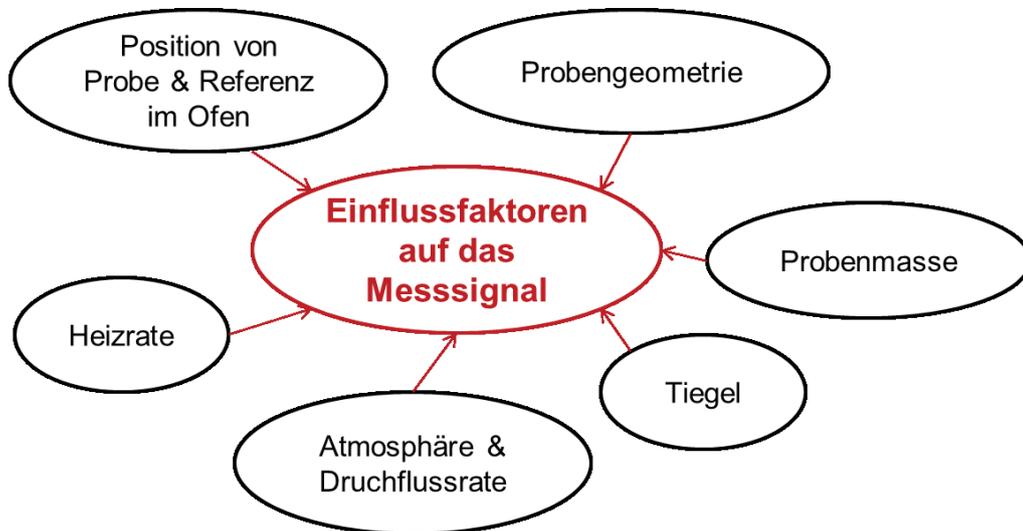


Abbildung 4-1: Einflussfaktoren auf das Messsignal [23].

Ferner gibt es weitere Einflussfaktoren, welche in dieser Arbeit nicht variiert werden können, da sie durch die zur Verfügung gestellten Mittel (z. B. Anlage und Gasversorgung) begrenzt sind. Bei allen praktischen Versuchen wird daher von den folgenden Randbedingungen ausgegangen:

- Anlage: NETZSCH DSC 404F1 Pegasus, Baujahr 2012 inklusive Netzsch Proteus Software®, Version 6.0.0
- Ofen: Rhodium-Hochtemperaturofen bis max. 1650°C
Heizrate: min. 0,1K/min, max. 50K/min
- DSC- Sensor: Typ S, Oktogonal mit Strahlenschutzschild
- Gasversorgung: Linde Gas Argon 6.0 mit Oxy- und Hydrosorb-Patronen und Zr- Getter, Durchflussrate 70ml/min
- Tiegel: Pt/Rh-Tiegel und Deckel mit Al₂O₃ Inlayer
- Reineisen: Hersteller, Alfa Aesar, Puratronic (99,995%)
- maximale Temperatur: 1050°C

In dieser Arbeit ist die maximale Temperatur mit 1050°C begrenzt. Dadurch wird das Kornwachstum des Sensors vermindert und ein Ankleben der Auflagescheibe (Tiegel) auf dem Sensor verhindert. Diese Vorgehensweise beansprucht den DSC-Sensor so wenig wie möglich, um beste Resultate und eine gute Messunsicherheit zu gewährleisten.

In den folgenden Kapiteln werden die einzelnen Haupteinflussfaktoren im Detail behandelt, wobei das in **Tabelle 4-1** dargestellte Testprogramm verwendet wird.

Tabelle 4-1: Überblick des Testprogramms für die Messmethodenentwicklung (Variationen rot).

	Heizrate	Probengeometrie	Probenmasse
Standardversuch	20K/min	Scheibe: d=5mm h=0,8mm	130mg
geringere Heizrate	10K/min	Scheibe: d=5mm h=0,8mm	130mg
veränderte Probengeometrie	20K/min	Würfel: a=3,5mm h=1,4mm	130mg
geringere Probenmasse	20K/min	Scheibe: d=5mm h=0,8mm	50mg
größere Probenmasse	20K/min	Scheibe: d=5mm h=0,8mm	230mg

4.1.1 Heizrate

Eine Einflussgröße, welche leicht veränderbar ist und auch erheblichen Einfluss auf die Messung hat, ist die Heizrate. Theoretisch sollte diese so klein wie möglich gehalten werden, um eine gleichmäßige Temperaturverteilung in der Probe zu bewerkstelligen und ein thermodynamisches Gleichgewicht mit der Umgebung sicherzustellen. Alternativ wäre ein langsames stufenweises Aufheizen. Bei einer idealen Messung mit einer Heizrate gegen null herrscht eine homogene Wärmeverteilung im Ofen. Weiters ändert sich der Wärmefluss vor und nach dem Aufheizen (bei isothermen Segmenten) sprunghaft. Abweichungen entstehen dabei durch den Wärmetransport zwischen Probe und Ofen und sind temperatur-, heizraten- und materialabhängig.

Bei realen Messungen und Heizraten zwischen 5 und 30K/min entsteht ein Temperaturgradient zwischen Sensor und Probe. Dadurch entspricht die gemessene Temperatur nicht mehr der realen Temperatur (hinkt hinterher). Dieser Fehler wird als „thermal lag“ bezeichnet und beschreibt die Trägheit des Systems. Er verursacht eine thermische Verzögerung des Ausgabesignals und ist abhängig vom Wärmeflussweg innerhalb der Tiegel, von der Dicke und Wärmeleitfähigkeit der Probe und vom thermischen Widerstand. Durch die geringe Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität ist dieser Fehler relativ klein. Um eine Korrektur zu bestimmen, wird die Zeit analysiert, welche die Probe benötigt, um ins thermodynamische Gleichgewicht zu gelangen. Die DSC-Messkurve schließt dabei eine Fläche ein, welche der Enthalpiedifferenz entspricht. Eine detaillierte Erklärung des „thermal lags“ wurde bereits in **Kapitel 3.2.1** durchgeführt und die schematische Darstellung der Enthalpiedifferenz ist in **Abbildung 3-9** skizziert. Diese Enthalpiedifferenz lässt sich mit der Masse und der spezifischen Wärmekapazität der Probe

in eine Temperaturdifferenz umrechnen, welche mit einem Eintrag in die Messunsicherheit der Temperaturkalibrierung eingeht [40].

Standardheizraten betragen zwischen 5 und 20K/min und sind deshalb zu groß für die Einstellung eines thermodynamischen Gleichgewichts im Ofen bzw. um Ergebnisse mit geringer Unsicherheit zu bekommen [31]. Die Auswahl dieser Heizraten bezieht sich auf einen anderen Effekt. Durch größere Heizraten wird das Verhältnis des Messsignals zum Signalrauschen deutlich verbessert und die Zeitspanne, welche die Messung in Anspruch nimmt, erheblich verkürzt (von einer Woche auf einen Tag). In **Abbildung 4-2** ist das gesteigerte Signalrauschen bei geringeren Heizraten deutlich zu erkennen. Dabei ist bei der Heizrate von 5K/min bereits deutlich ein Auf- und Abschwanken des DSC-Signals erkennbar. Bei geringeren Heizraten verschlechtert sich dieser Zustand.

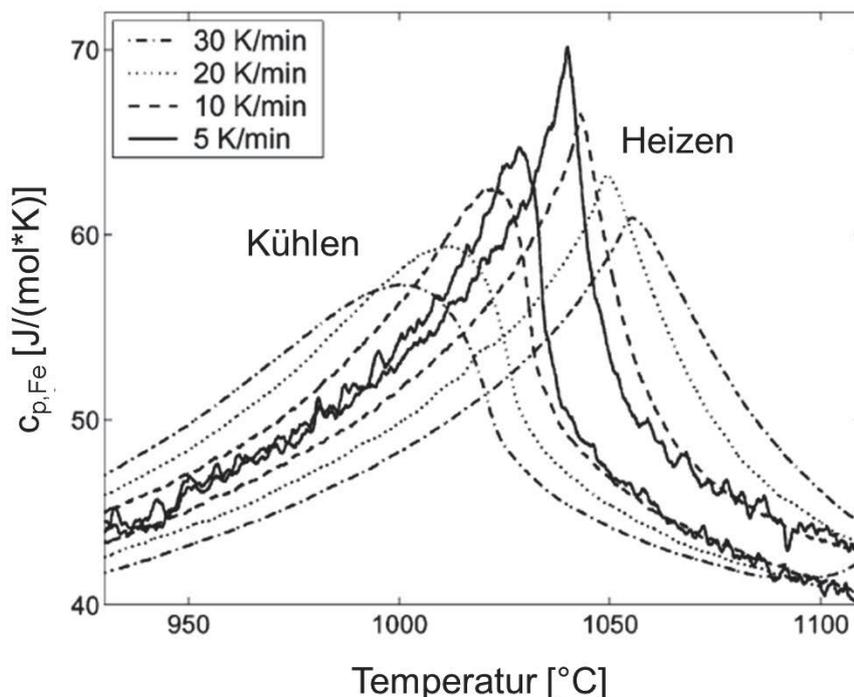


Abbildung 4-2: Auswirkungen verschiedener Heiz- und Kühlraten auf die Wärmekapazitätsmessung von Eisen [31].

In **Abbildung 4-3** ist der Vergleich zwei verschiedener Heizraten (10 und 20K/min) dargestellt. Der Unterschied der thermischen Trägheit ist am besten beim Start der $\alpha \rightarrow \gamma$ Umwandlung erkennbar, wobei 1°C Unterschied festgestellt werden konnte. Es muss jedoch beachtet werden, dass die Messschwankungen für diese Umwandlung auch in derselben Größenordnung liegen.

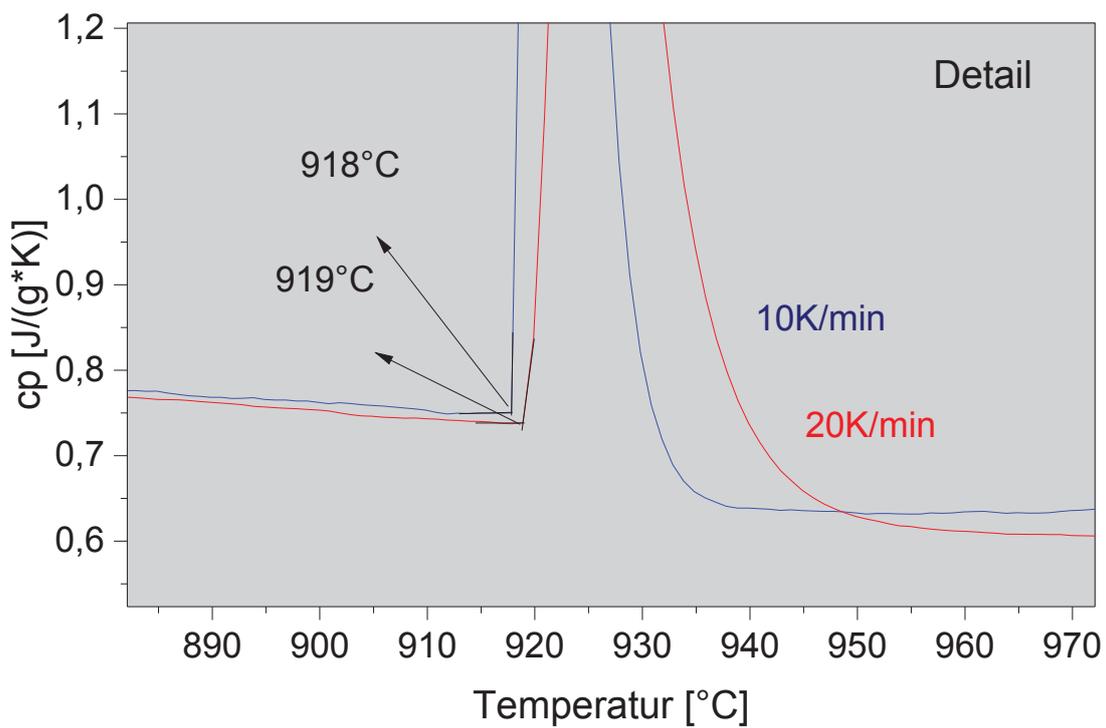
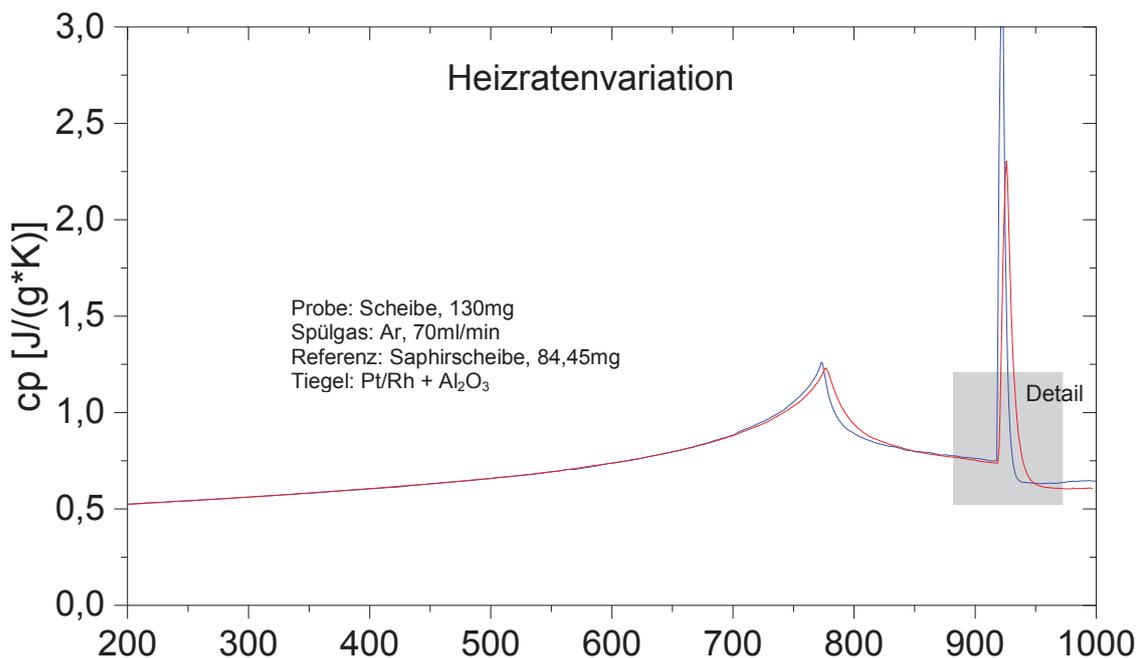


Abbildung 4-3: Auswirkungen der Heizrate auf die Wärmekapazitätsmessung von Eisen.

4.1.2 Probenmasse und -geometrie

Zwei weitere zu variierende Messparameter sind die Probenmasse und -geometrie. Da die spezifische Wärmekapazität von Stählen im Einphasengebiet nur leicht von der Temperatur abhängt und die dementsprechende Veränderung des Wärmeflusses gering ausfällt, werden größere Massen bevorzugt, um stärkere DSC-Signale zu erhalten. Zusätzlich nimmt mit kleinerer Probenmasse die Messungenauigkeit zu [41,42].

Der Gerätehersteller Netzsch [43] empfiehlt weiters, dass sich die „thermischen Massen“ der Probe und Referenz, welche in **Gleichung (4-1)** beschrieben werden, möglichst ähnlich sein sollten. Bei einer Masse des Saphirs mit 84,5mg beträgt die benötigte Probenmasse für die Messung von Stählen im Temperaturbereich um 800°C ca. 130mg.

(4-1)

$$m_{\text{Saphir}} * c_{p,\text{Saphir}} = m_{\text{Probe}} * c_{p,\text{Probe}}$$

m_{Saphir}	Masse der Referenz [=84,5mg]
m_{Probe}	Masse der Probe [mg]
$c_{p,\text{Saphir}}$	spezifische Wärmekapazität der Referenz [=1,25J/(g*K)]
$c_{p,\text{Probe}}$	spezifische Wärmekapazität der Probe [=0,75J/(g*K)]

Es wurde die Auswirkung des Massenunterschiedes mit Hilfe von drei verschiedenen Proben analysiert. Die größte Probe hat dabei Abmessungen, welche den Tiegel vollständig ausfüllt und damit ein Gewicht von 230mg (=Maximalvariante). Die Standardprobe wird der „thermischen Masse“ an Saphir angepasst und besitzt 130mg. Die kleinste Probenmasse mit 50mg entspricht der in den Schmelzpunktbestimmungen üblichen Größe. In **Abbildung 4-4** ist deutlich erkennbar, dass die Trägheit der Messung mit zunehmender Masse steigt. Dadurch wird die Höhe des Peaks der $\alpha \rightarrow \gamma$ Umwandlung erniedrigt und die Peakbreite erhöht. Die Steigungen der Peakflanken zeigen ein typisches Verhalten. Mit zunehmender Probenmasse wird, durch den Trägheitseinfluss, das DSC-Signal [J(g*K)] verschmiert und die Steigung der Peaks erniedrigt.

Wegen dieses Effektes werden kleinere Mengen bevorzugt um größere Empfindlichkeiten zu erreichen. Die kleinste Masse mit 50mg ist jedoch zu gering um stabile Resultate zu erhalten und die Reproduzierbarkeit der Messungen in ausreichender Qualität zu ermöglichen. In **Abbildung 4-5** sind vier nacheinander durchgeführte Messungen mit ca. 50mg dargestellt. Die Höhe der Wärmekapazitäten und die Schärfe der $\alpha \rightarrow \gamma$ Umwandlung schwankt stärker als bei den anderen Massen.

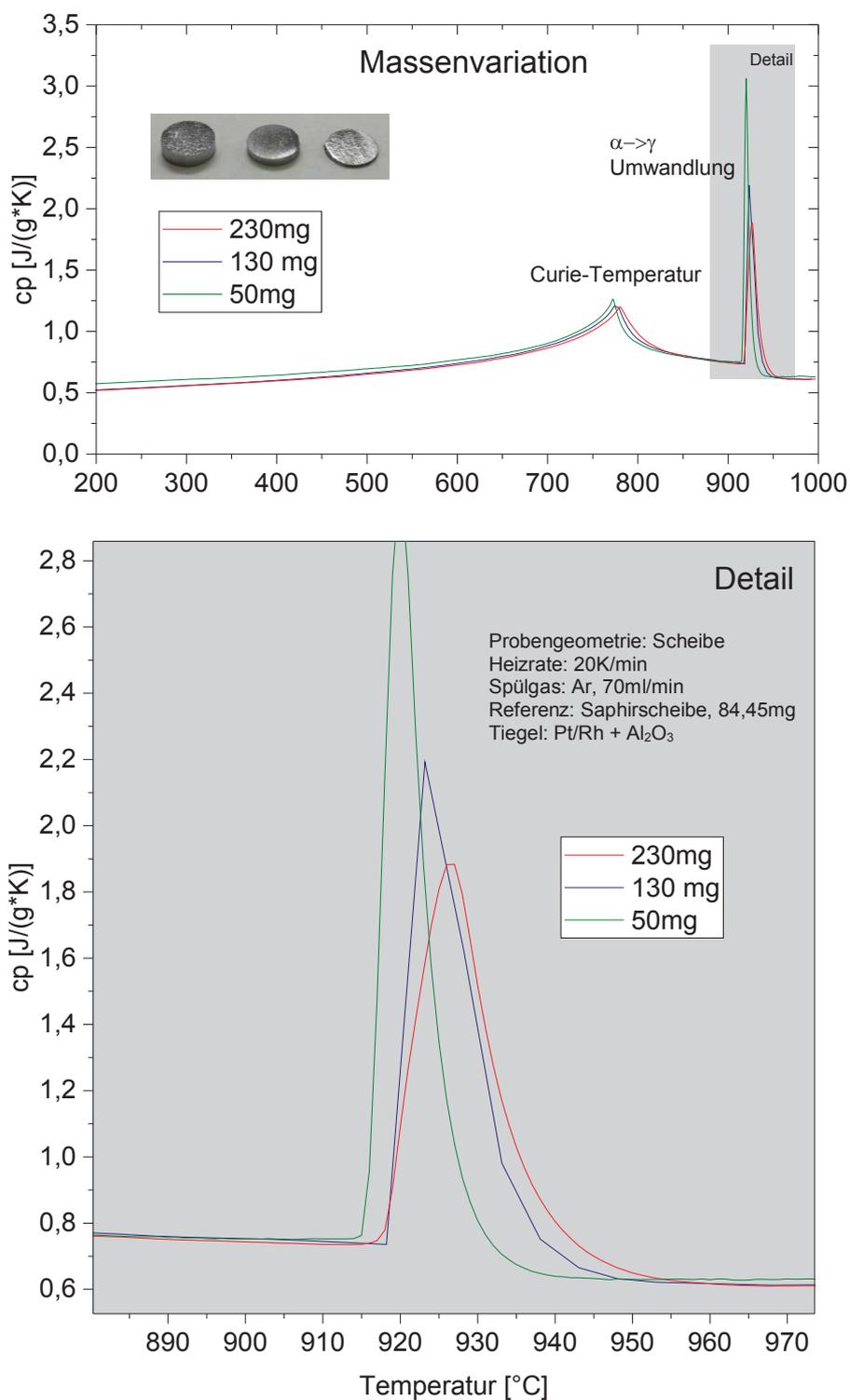


Abbildung 4-4: Auswirkungen des Massenunterschiedes auf die Wärmekapazität von Eisen.

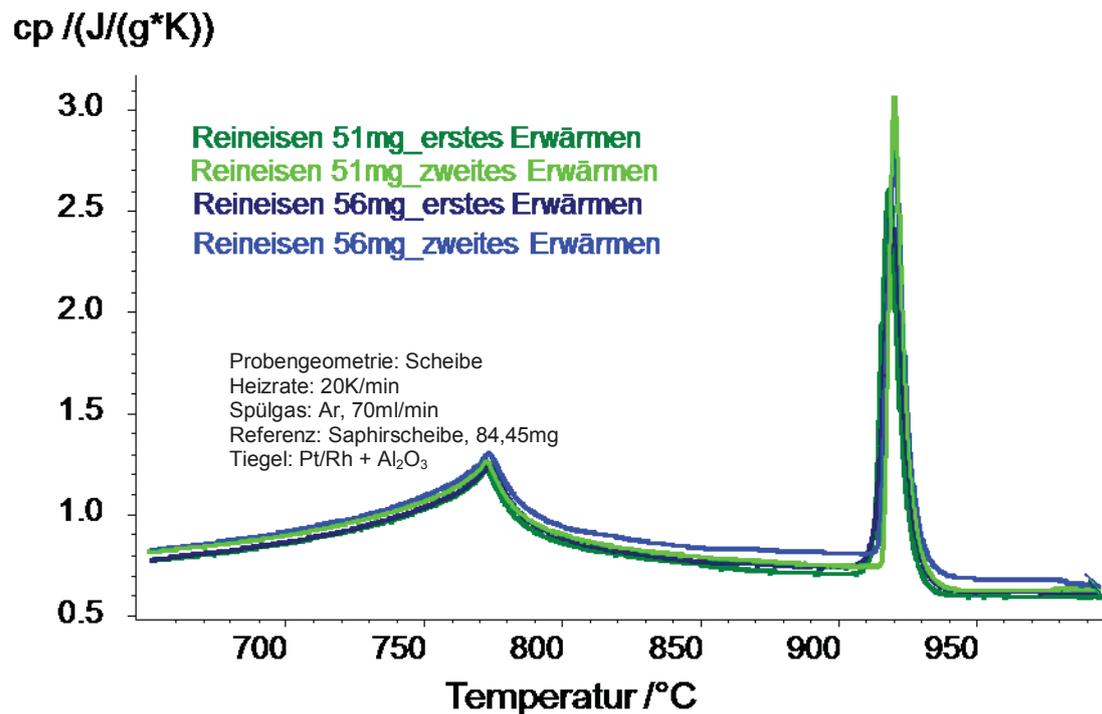


Abbildung 4-5: Reproduzierbarkeit der Messungen mit einer Masse von 50mg

Idealerweise sollten die Proben scheibenförmig mit einem Durchmesser von 5mm und einer Höhe von ca. 1mm ausgeführt sein [43]. Es ist jedoch nicht immer möglich, diese Geometrie aus dem vorhandenen Material zu gewinnen. Eine Alternative stellt eine dünne, quaderförmige Probe dar. Der Unterschied zwischen diesen beiden Geometrien bei gleichbleibender Masse ist in **Abbildung 4-6** dargestellt. Es wurden zwei verschiedene Formen aus Reineisen untersucht. Die quaderförmige Probe besitzt eine Seitenlänge von 3,5mm und eine Höhe von 1,5mm (131mg), während die rondenförmige Probe einen Durchmesser von 5mm und eine Höhe von 0,9mm aufweist (135mg). Da der Effekt der Geometrie durch generelle Messunsicherheiten überlagert wird, ist dieser nicht nachzuweisen und beide Messungen gelten als ident. Wichtig ist jedoch ein guter Wärmeübergang von der Probe zum Tiegel und zum Sensor. Dies setzt plane, glatte Oberflächen (ohne Schneidgrat) und möglichst große Kontaktstellen voraus [44].

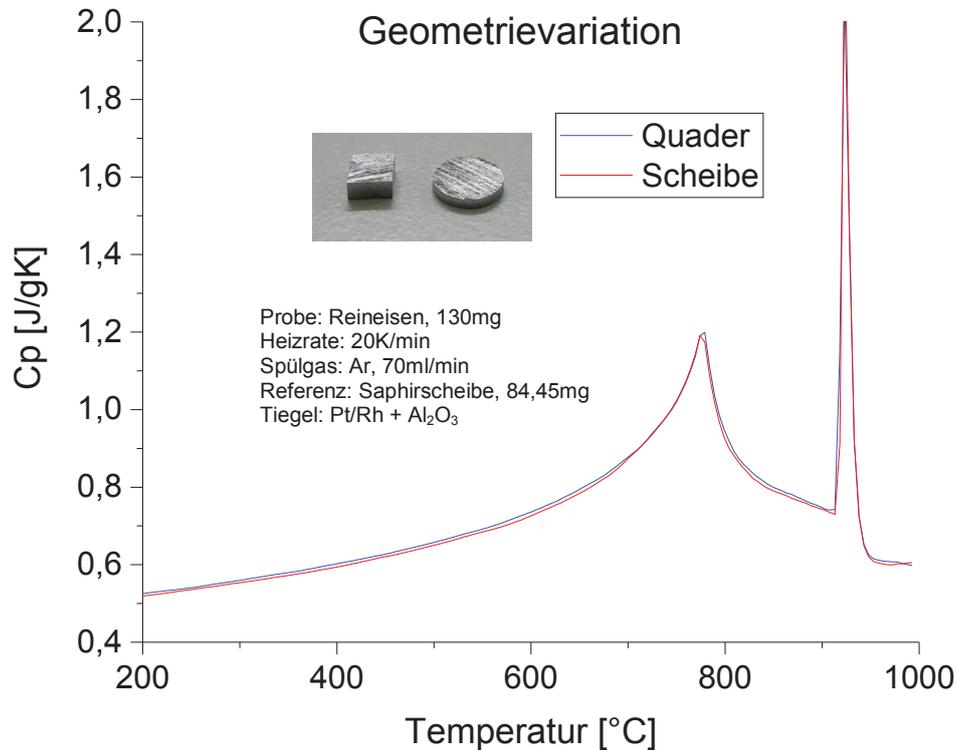


Abbildung 4-6: Auswirkung der Probengeometrie auf die Wärmekapazität von Eisen.

4.1.3 Spülgas und Durchflussraten

Um die gemessenen Proben vor Oxidation und anderen Reaktionen zu schützen, wird während der Versuche der DSC-Ofen mit einem Spülgas durchflutet. Übliche Gase sind Argon und Helium und Durchflussraten betragen zwischen 50 und 100l/min [45,46]. Um den geringen Restsauerstoffgehalt, welcher sich noch in den Spülgasen befindet zu entfernen, werden Adsorptionsfilter und Getter eingebaut. Die Platzierung des Getters erfolgt unterhalb des DSC-Sensors auf einer ZrO₂-Auflage (da diese keine Reaktionen mit dem Getter eingeht), entsprechend **Abbildung 4-7**. Dieser Zr-Getter bindet die letzten Spuren an Sauerstoff und erschafft eine inerte Ofenatmosphäre. Der Einfluss eines Getters auf das Oxidationsverhalten der Proben wird in **Abbildung 4-8** dargestellt. Auf der rechten Seite ist eine deutliche Veränderung der Oberfläche erkennbar.

Ferner wird der Ofenraum vor der Messung dreimal mittels Vakuumpumpe (auf 96%) evakuiert und anschließend wieder mit Inertgas (150ml/min) befüllt. Dabei muss der Ofenraum vakuumdicht sein um Leckagen auszuschließen.



Abbildung 4-7: DSC-Sensor mit Auflagescheiben und Zr-Getter.



Abbildung 4-8: Messung von Reineisen ohne Getter (links), mit Getter (rechts).

Das Spülgas Helium hat eine bessere Wärmeleitfähigkeit als Argon, was zu einem geringeren thermischen Widerstand zwischen den Tiegeln und dem Sensor und zu einer höheren Reproduzierbarkeit führt [33]. Jedoch hat eine größere Wärmeleitfähigkeit auch den Nachteil, dass ein vermehrter Wärmetransport zwischen den Tiegeln erfolgt, welcher vermieden werden sollte. Dadurch entsteht ein geringeres Messsignal und damit eine um ca. 50% geringere Empfindlichkeit, welche generell mit steigender Temperatur abnimmt. Durch diese Effekte können bei den spezifischen Wärmekapazitätsmessungen nur durch Spülgasvariation die Messunsicherheiten zwischen 4 und 12% schwanken [46].

4.1.4 Tiegel und Zubehör

Das Tiegelmaterial für die spezifische Wärmekapazitätsmessung von Stählen sollte abgestimmt auf das Probenmaterial sein. Grundsätzlich ist es möglich zwischen Platin- und Al_2O_3 Tiegeln zu wählen, entsprechend der Tiegelverträglichkeit von Stählen in **Tabelle 3-1**. Letztere sind jedoch schlechter für die Messung der Wärmekapazität geeignet.

Der Grund dafür liegt im Wärmetransport durch Strahlung zwischen den Tiegeln und zur Ofenwand. In **Abbildung 4-9** ist die Auswirkung der beiden Tiegelmaterialien auf die Wärmekapazität von Reineisen dargestellt. Da Al_2O_3 einen höheren Emissionsgrad als Platin besitzt, erfolgt ein größerer Wärmetransfer vor allem im Hochtemperaturbereich. Dieser Effekt bewirkt einen geringeren Temperaturunterschied zwischen Probe und Referenz und damit ein geringeres DSC-Signal, was zu einer schlechteren Auflösung der Messung und auch zu geringeren c_p -Werten führt. Auch der Drift der Basislinie wird mit steigendem Wärmetransport durch Strahlung zwischen den Tiegeln verstärkt. Aufgrund dieser Effekte ist eine geeignete Auswahl des Materials notwendig [33].

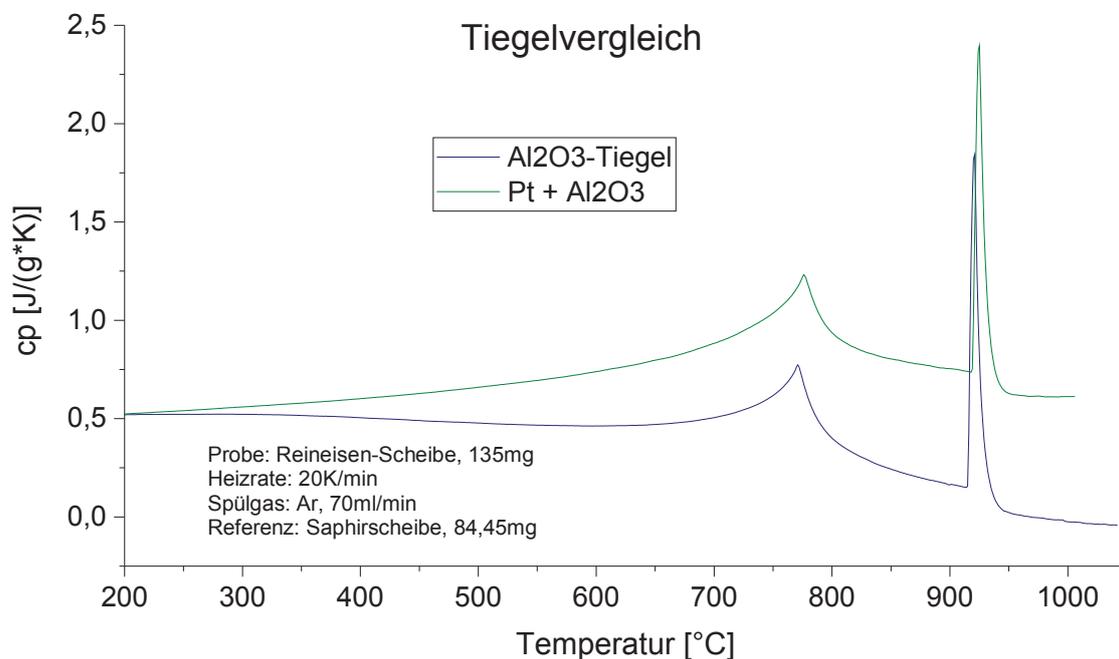


Abbildung 4-9: Auswirkung des Tiegelmaterials auf die Wärmekapazität von Eisen.

Platintiegel sind zwar besser für die Messung der Wärmekapazität geeignet, sind jedoch nicht geeignet für Stähle im Hochtemperaturbereich, da sich Platin mit diesen durch Diffusion verbinden, was zwei Nachteile mit sich bringt. Erstens sind nach jeder Messung Tiegel und Probe miteinander verbunden, sodass eine Trennung ohne Zerstörung beider nicht möglich ist, entsprechend **Abbildung 4-10**. Zweitens verfälschen die dabei entstehenden Fe-Pt Verbindungen das Messergebnis. Eine Alternative besteht darin, Platintiegel mit einem Al_2O_3 Inlayer zu verwenden, welche in **Abbildung 4-10** dargestellt sind. Das Inlayer trennt Probe und Tiegel voneinander, wobei der geringe Emissionsfaktor, die höhere Wärmeleitfähigkeit und der geringere thermische Widerstand des Platins erhalten bleibt und

die extrem dünnwandige Aluminiumoxidschicht die Empfindlichkeit des Systems nur unwesentlich beeinflusst [47].



Abbildung 4-10: Ankleben der Probe am Tiegel (links), Probentiegel mit Deckel (mitte), Inlayer (rechts).

Wie in **Abbildung 4-11** dargestellt, sind Pt-Tiegel mit Al_2O_3 Inlayer jedoch schlechter für mehrere Messungen geeignet. Jedes Aufheizen verändert das Emissionsvermögen des Materials und somit die Wärmeübertragungsbedingungen [33]. Aufgrund dieser Auswirkungen ist für unterschiedliche Proben der jeweils geeignete Tiegel sorgfältig auszuwählen.

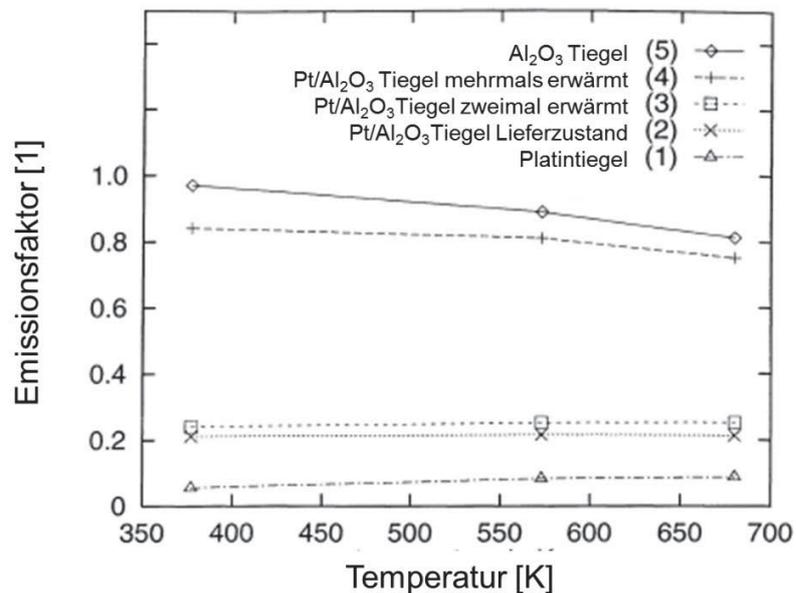


Abbildung 4-11: Emissionsfaktor verschiedener Tiegel bei mehrmaligem Erwärmen [33].

Um die Genauigkeit zu erhöhen und die Reproduzierbarkeit des Messsignals sicher zu stellen, werden Deckel verwendet. Dadurch bleibt die Emission des Tiegels konstant und ist somit unabhängig von dessen Inhalt [40]. Überdies verhindert der Deckel bei Legierungen, welche zum Abdampfen neigen (z.B. Mangan), die Verunreinigung und Beschädigung des DSC-Sensors.

Bei erhöhten Temperaturen erfolgt bei Platintiegel ein Ankleben der Tiegel am Probenhalter. Eigene Messungen zeigen schon bei knapp unter 1000°C diesen Effekt. Um den Vorgang der Diffusion und die Ausbildung von Oxidschichten, die zu einem Zusammenkleben führen, zu verhindern und dadurch den DSC-Sensor zu beschädigen, werden Auflagescheiben aus Saphir oder Al_2O_3 verwendet. Luisi et al. [46] untersuchte die Auswirkungen der Unterlage einer Saphirscheibe mit einem Durchmesser von 6,8mm und zwei verschiedenen Höhen von 75 μm und 150 μm . Ein Versuch wurde als Vergleichsmessung ohne Auflagescheibe durchgeführt. Bis 600°C sind keine Unterschiede erkennbar. Oberhalb dieser Temperatur zeigen die Messungen mit Auflagescheibe eine lineare Ansteigung der notwendigen Korrektur und somit höhere Differenzen zu den realen Werten. Diese Abweichung lässt sich durch einen geringeren thermischen Kontakt begründen. Die Empfindlichkeit des Systems verringert sich durch die Auflagescheiben um 10 bzw. 15%, je nach Dicke der Saphirscheiben, entsprechend **Abbildung 4-12**.

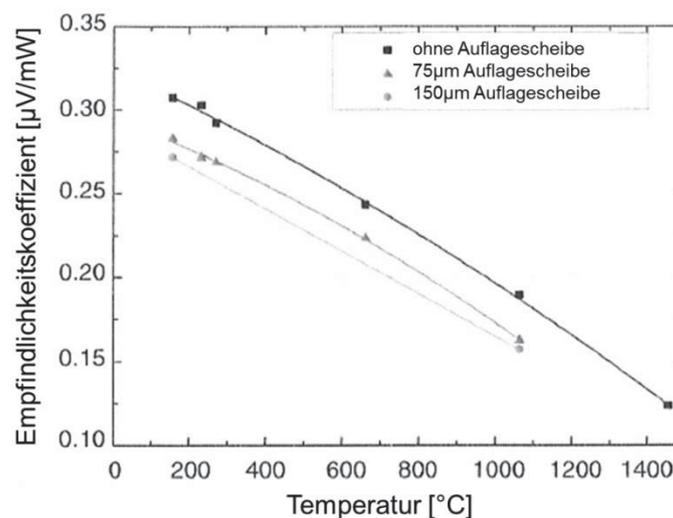


Abbildung 4-12: Auswirkung der Saphir-Auflagescheiben auf die Empfindlichkeit der DSC-Messung [46].

Um die Reproduzierbarkeit der Messungen zu erhöhen, beschreibt Baumann et al. [45] auch die Möglichkeit, das Ankleben der Tiegel zu belassen. Damit können diese nicht mehr vom Sensor gelöst werden und bleiben während der gesamten Messung am gleichen Ort. Nur das Inlayer wird in diesem Fall bewegt, welches ein geringes Spiel in den Tiegel hat und somit wieder auf exakt derselben Stelle platziert werden kann. Damit verbessert sich die Reproduzierbarkeit der Kurven enorm. Ein Nachteil besteht aber darin, dass der DSC-Sensor für andere Messungen verloren geht und dass auch kein Austausch der Tiegel im Nachhinein mehr möglich ist.

Probe- und Referenztiegel müssen, für eine gute Reproduzierbarkeit der Kurven, immer an die gleiche Position gestellt werden. Da das händische Aufsetzen der Tiegel Erfahrung und ein wenig Geduld erfordert, werden oft automatische Probenwechsler in Anspruch genommen. Weiterführende Literatur zu diesem Thema und zum Beitrag zur Messunsicherheit wird bei De Barros et al. [41] beschrieben.

4.1.5 Zusammenfassung

Nach umfangreicher Ermittlung der Auswirkungen der einzelnen Messparameter sind in **Tabelle 4-2** die Einstellungen festgelegt, welche für die anfängliche Kalibrierung des DSC-Sensors, sowie für alle nachfolgenden Messungen verwendet werden. Um eine geringe Versuchsdauer und ein starkes Signal, welches einem „Signalrauschen“ entgegenwirkt zu erhalten, wird eine Heizrate von 20K/min gewählt. Als Spülgas wird Argon mit 70ml/min verwendet. Die Endtemperaturen der Messungen betragen 1050°C. Durch diese begrenzte Temperatur wird die Alterung des DSC-Sensors (Kornwachstum, Verformung) und der Tiegel eingeschränkt und ein Ankleben auf dem Sensor verhindert. Auflagescheiben aus Al₂O₃ wirken ebenfalls gegen diesen Effekt. Es werden Tiegel mit Deckel ausgewählt, welche aus einer Pt/Rh-Legierung bestehen. Ein Al₂O₃ Inlayer ist dabei unbedingt notwendig um eine Verbindung des Tiegels mit der Probe bei höheren Temperaturen zu verhindern. Die Proben werden aufgrund der einfachen Herstellbarkeit quaderförmig (3,5 x 3,5 x 1,4mm) angefertigt. Als Referenz wird eine Saphirscheibe mit einer Masse von 84,5mg ausgewählt. Dadurch beträgt die benötigte Probenmenge von Stählen, bei gleichen „thermischen Massen“ im Temperaturbereich um 800°C, 130mg. Die Positionierung der Tiegel wird durch einen automatischen Probenwechsler (ASC), welcher Teil der Anlage ist, durchgeführt. Dieser stellt die Probe und Referenz mit höherer Genauigkeit auf dieselbe Stelle des DSC-Sensors als eine eigene händische Positionierung.

Tabelle 4-2: Zusammenfassung der Messparameter.

Parameter	gewählte Einstellung
Heizrate	20K/min
max. Temperatur	1050°C
Spülgas und -rate	Linde: Ar 6.0, 70ml/min + Zr-Getter
Tiegel	Pt/Rh mit Deckel und Al ₂ O ₃ Inlayer
Probenmasse	130mg
Probengeometrie	Würfel: a=3,5mm h=1,4mm
Referenz	Saphirscheibe: 84,45mg

4.2 Vergleich zwischen c_p -Messung und Bestimmung des Aufschmelzverhaltens

Im Gegensatz zu der Messung der spezifischen Wärmekapazität, werden die Schmelzpunktbestimmungen (und auch Phasenumwandlungen) mit anderen Messeinstellungen durchgeführt. Eine Zusammenfassung über die Unterschiede wird in **Tabelle 4-3** dargestellt. Gemeinsamkeiten bestehen in der Verwendung derselben Anlage und Software.

Tabelle 4-3: Vergleich der Messeinstellungen zwischen c_p - und Schmelzpunktbestimmung.

	c_p -Messung	Begründung
Masse	groß (130mg)	hohes DSC-Signal
Probengeometrie	Scheibe/Quader	bestmögliche Kontaktfläche zw. Probe und Tiegel
Heizrate	hoch (20K/min)	höheres Signal im Vergleich zum Signalrauschen
Tiegelmaterial	Pt/Rh + Al ₂ O ₃ Inlayer	bestmögliche Wärmeübertragung und geringer Emissionsgrad
Messvorgang	3 Messungen	Vergleich mit Leersystem und bekannter Referenz notwendig
STC	ohne	damit die größere Probe nicht die Temperaturregelung beeinflusst
Temperaturbelastung des DSC-Sensors	bis 1050°C	höhere Temperaturen beeinflussen die „Stabilität der Basislinie“ signifikant negativ
	Messung der Phasenumwandlungen	Begründung
Masse	gering (50mg)	geringe thermische Trägheit
Probengeometrie	kleiner Quader	angepasst an die zu erwartende Schmelzperle, bestmögliche Kontaktfläche zw. Probe und Tiegel
Heizrate	gering (10K/min)	näher am thermodynamischen Gleichgewicht
Tiegelmaterial	Al ₂ O ₃	inert, billig
Messvorgang	eine Messung	geringe Versuchsdauer
STC	mit	kleine Proben, Steuerung des Ofens über die Referenz
Temperaturbelastung des DSC-Sensors	bis 1550°C (1600°C)	jedoch starkes Kornwachstum, Drift der Basislinie, Artefakte aufgrund von Spannungen (Platinblech – Keramik)

Der größte Unterschied zwischen den beiden Verfahren liegt in der Probenmasse und der Heizrate. Bei den Schmelzpunktbestimmungen ist es von Priorität, in die Nähe des thermodynamischen Gleichgewichts zu gelangen und Messungen mit einer geringen thermischen Trägheit zu erhalten. Aufgrund der hohen Enthalpieänderung beim Aufschmelzen ergibt sich auch bei kleinen Probenmassen ein starkes DSC-Signal. Idealerweise sollten diese Bedingungen auch bei den Wärmekapazitätsmessungen herrschen. Da diese aber durch den Vergleich von mehreren Messungen zu stärkerem

Rauschen neigen und die Änderung der Wärmekapazität nur geringfügig von der Temperatur abhängt, werden höhere Heizraten und Massen bevorzugt, um stärkere Signale zu erhalten.

4.3 Einfahren des DSC-Sensors

Vor der ersten Inbetriebnahme eines DSC-Geräts bzw. nach dem Einbau eines neuen DSC-Sensors sollte die Funktion und Reproduzierbarkeit der Ergebnisse der leeren Anlage (=Basislinie) geprüft werden. Die ersten Messungen eines neuen Sensors neigen zu Instabilitäten, deshalb wird dieser vor der Kalibrierung mehrmals mit unterschiedlichen Atmosphären aufgeheizt. Da der Sensor und auch die Tiegel aus einer Pt/Rh-Legierung bestehen, erfolgen die ersten beiden Heizzyklen unter Luft. Platin ist auch bei hohen Temperaturen extrem korrosionsbeständig und eventuelle Verunreinigungen werden oxidiert. Anschließend folgen zwei weitere Aufheizzyklen mit Argon. Wie in **Abbildung 4-13** dargestellt, ist die Wiederholbarkeit der Messungen gegeben. Die unterschiedlichen Höhen des DSC-Signals zwischen Luft und Argon entstehen durch die verschiedenen Wärmeleitfähigkeiten der Gase. Dies führt zu verschiedenen Wärmetransportraten zwischen Sensor und Ofen [46].

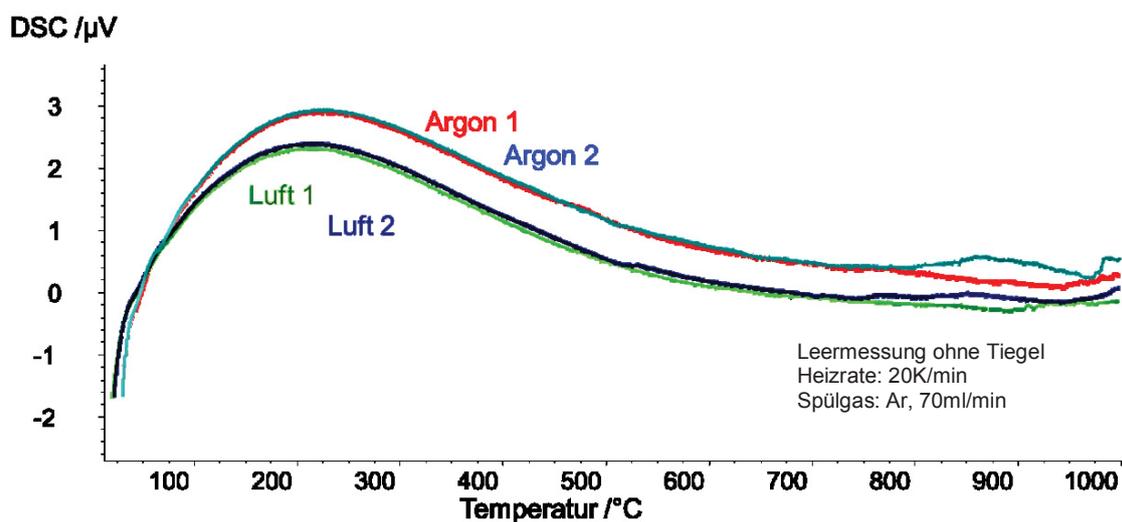


Abbildung 4-13: Erstes Aufheizen unter Luft und Argon (70ml/min), Heizrate 20K/min ohne Tiegel.

In **Abbildung 4-13** ist ein endothermer Anstieg und anschließend ein exothermer Abfall des Signals erkennbar. Das Signal schwankt im Temperaturbereich von 100 bis 1000 $^{\circ}\text{C}$ zwischen 0 und 3 μV . Um einen einheitlichen Trend einzustellen, wird die Position des Sensors verändert. Dies ist in x- und y-Richtung durch zwei Mikrometerschrauben möglich

und ist elementar für eine „echte“ DSC, bei der sich der Probenträger im Ofenraum individuell platzieren lässt. Durch die Verschiebung der Probenseite in Ofennähe wird diese stärker als die Referenz erwärmt und das Signal wird exothermer. In weiterer Folge werden mehrere Zyklen mit denselben Bedingungen wie bei den späteren Messungen gefahren. D.h. auch die Tiegel werden aufgesetzt und dieselbe Heizrate und Atmosphäre (20K/min, Ar, 70ml/min) wird eingestellt. Um eine reproduzierbare Position der Tiegel zu gewährleisten werden diese mittels ASC (automatic sample controller) platziert.

Nach dem Einstellen des Sensors und des ASC werden drei weitere Basislinienmessungen (leere Anlage, ohne Auflagescheiben und Tiegel) durchgeführt um den Verlauf der Kurven zu prüfen. Nur mit einer stabilen Basislinie (erlaubte Schwankungen betragen 0,5-1 μ V) können reproduzierbare Messungen erfolgen. Starke Schwankungen entstehen durch einen beschädigten Sensor und können auch mit einer Korrektur des Sensors im Ofen nicht verbessert werden. In **Abbildung 4-14** sind die Ergebnisse der Basislinienmessung dargestellt. Mit einem maximalen Signalunterschied von 0,72 μ V gelten diese als stabil.

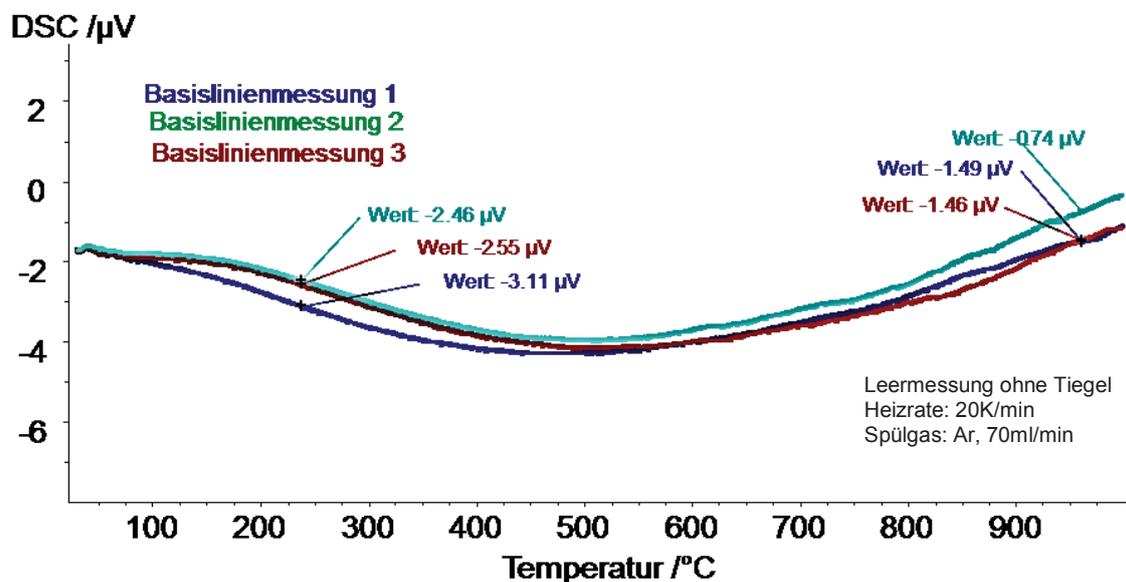


Abbildung 4-14: Drei verschiedene Basislinienmessungen mit max. Unterschied von 0,72 μ V.

4.4 Kalibrierung

Vor dem Start der ersten Messungen ist eine Kalibrierung des DSC-Sensors notwendig. Dieser produziert zwar Ergebnisse mit hoher Reproduzierbarkeit, die Richtigkeit der Werte ist

jedoch nicht gegeben. Erst durch die Kalibrierung der DSC wird der Messwert einer absoluten und klar definierten Größe zugeordnet. Weiters wird durch diesen Vorgang eine Bestimmung der Messungenauigkeit ermöglicht. Für die Kalibrierung müssen laut Gmelin et al. [48] folgende Kriterien erfüllen:

- der Messsensor sollte eine hohe Reproduzierbarkeit und Auflösung besitzen
- die Kalibriersubstanzen müssen stabil und unreaktiv sein, eine höchst mögliche Reinheit und genau definierte und bekannte thermodynamische Eigenschaften besitzen (Umwandlungspunkte ohne Überhitzung bestimmbar)
- das Kalibrierverfahren muss messtechnisch vernünftig und unabhängig vom Messinstrument sein

Da das letzte Kriterium nicht erfüllt werden kann, ist jede Kalibrierung gerätespezifisch. Diese muss mit denselben oder so ähnlich wie möglichen Messeinstellungen durchgeführt werden, welche später in den Versuchen verwendet werden. Weiter ist eine Evaluierung der Einstellungen nötig, welche das Ergebnis beeinflussen um reproduzierbare Resultate zu erhalten. Weitere Informationen dazu sind im **Kapitel 4.1** zu finden.

Es wird zwischen zwei verschiedenen Arten, der Temperatur- und der Empfindlichkeitskalibrierung, unterschieden. Durch die Temperaturkalibrierung der DSC wird dem Messwert der Thermoelemente ein Korrekturterm zugewiesen. Diese Korrektur definiert den Zusammenhang zwischen der gemessenen und der wahren Temperatur der Probe bei allen nachfolgenden Messungen. Durch die Empfindlichkeitskalibrierung wird die ermittelte Thermospannung in eine klar definierte Wärmemenge überführt. Dabei wird das Ausgabesignal von μV in J umgewandelt. Mit dieser Methode lassen sich anschließend unbekannte Umwandlungsenthalpien bestimmen. Weiterführende Informationen und Kriterien sind bei Gmelin et al. [48] zu finden. Um den Zeitaufwand möglichst gering zu halten, werden für die Temperatur- und die Empfindlichkeitskalibrierung bevorzugt dieselben Substanzen verwendet. Weiters ist eine Empfindlichkeitskalibrierung bei der Wärmekapazitätsmessung in Bezug auf die Saphir-Methode nicht notwendig, da diese direkt bei jeder Messung durchgeführt wird [33,40].

Für die Kalibrierung der in dieser Arbeit verwendeten DSC (Netzsch 404F1) werden fünf Substanzen, deren Schmelzpunkte im Bereich von 150 und 1100°C liegen, ausgewählt. Die Anzahl der Kalibriersubstanzen wird in der Norm ASTM-E967 [49] mit zwei vorgeschlagen. Da die ermittelte Korrektur, von dem jeweiligen Temperaturniveau abhängig ist und die Kalibrierkurve im Normalfall nicht linear ist, ist eine Erhöhung der Stützpunkte für ein genaueres Messergebnis notwendig. Aus diesem Grund wird eine Kalibrierung mit fünf

verschiedenen Elementen durchgeführt. Die Substanzen werden aus dem Kalibrierset von Netzsch (Netzsch Calibration Set DTA/DSC bis 1500°C) entnommen und bestehen aus den hochreinen Elementen In, Bi, Al, Ag und Au. Die einzelnen Massen der Substanzen werden angepasst, damit deren Schmelzenthalpie der Enthalpie Differenz der $\alpha \rightarrow \gamma$ Umwandlung von Reineisen entspricht. Dabei wird von einer Reineisenmasse vom 130mg ausgegangen (Erklärung siehe **Kapitel 4.1.2**). Aufgrund dieser Auswahl werden die in **Tabelle 4-4** dargestellten Massen berechnet.

Tabelle 4-4: Schmelzpunkt, Schmelzenthalpie und Masse der ausgewählten Kalibriersubstanzen [50].

Element	T_M [°C]	ΔH_M [J/g]	Einwaage [mg]	ΔH_M [J]
Indium	156,6	-28,6	82,5	-2,36
Bismut	271,4	-53,1	44,4	-2,36
Aluminium	660,3	-397	5,9	-2,36
Eisen $\alpha \rightarrow \gamma$	911,65	-18,1395	130,0	-2,36
Silber	961,8	-104,6	22,5	-2,36
Gold	1064,2	-63,7	37,0	-2,36

Wie vom Hersteller des DSC-Geräts und von der Publikation Gmelin et al. [48] empfohlen, wird die Kalibrierung unter exakt denselben Bedingungen durchgeführt wie die spätere Probenmessung. Die Einstellung der einzelnen Messparameter ist in **Kapitel 4.1.5** in **Tabelle 4-2** dargestellt.

Da die Kalibriersubstanzen in unterschiedlicher Form vorliegen (Draht, Plättchen und Körnig), wird anfänglich jedes Element einmal aufgeschmolzen um eine Schmelzperle zu bilden und die Tiegelausfüllung zu kontrollieren. Die anschließende Kalibrierung besteht aus einem Vorschmelzzyklus und zwei Messzyklen. Beim Vorschmelzzyklus wird die Probe aufgeschmolzen um die Oberfläche zu verringern und den thermischen Kontakt zum Tiegel zu verbessern. Überdies wird die thermische Vorgeschichte der Probe egalisiert [40]. Beim eigentlichen Messzyklus wird die Probe mit 20K/min aufgeschmolzen. Danach wird diese wieder bis unter dem Schmelzpunkt (T_M) abgekühlt und dort für einige Minuten zum Temperatúrausgleich gehalten. Der Schmelzvorgang wird anschließend wiederholt. **Abbildung 4-15** zeigt den Zeit-Temperatur-Verlauf einer Kalibrierungsmessung.

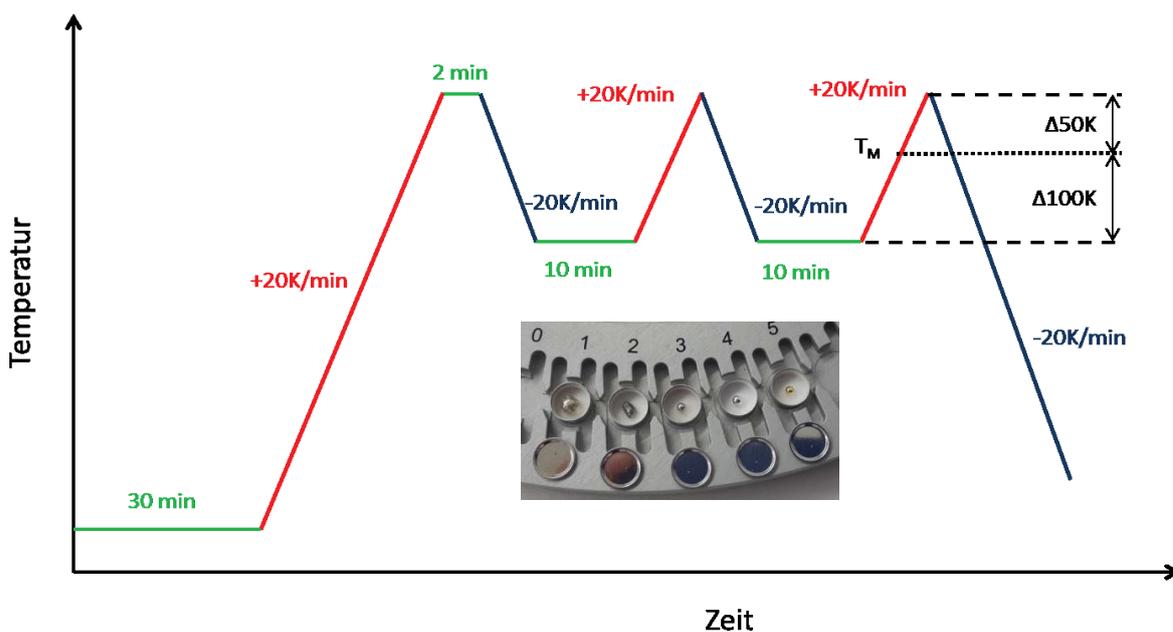


Abbildung 4-15: Verlauf des Temperaturprogramms während einer Kalibrierungsmessung.

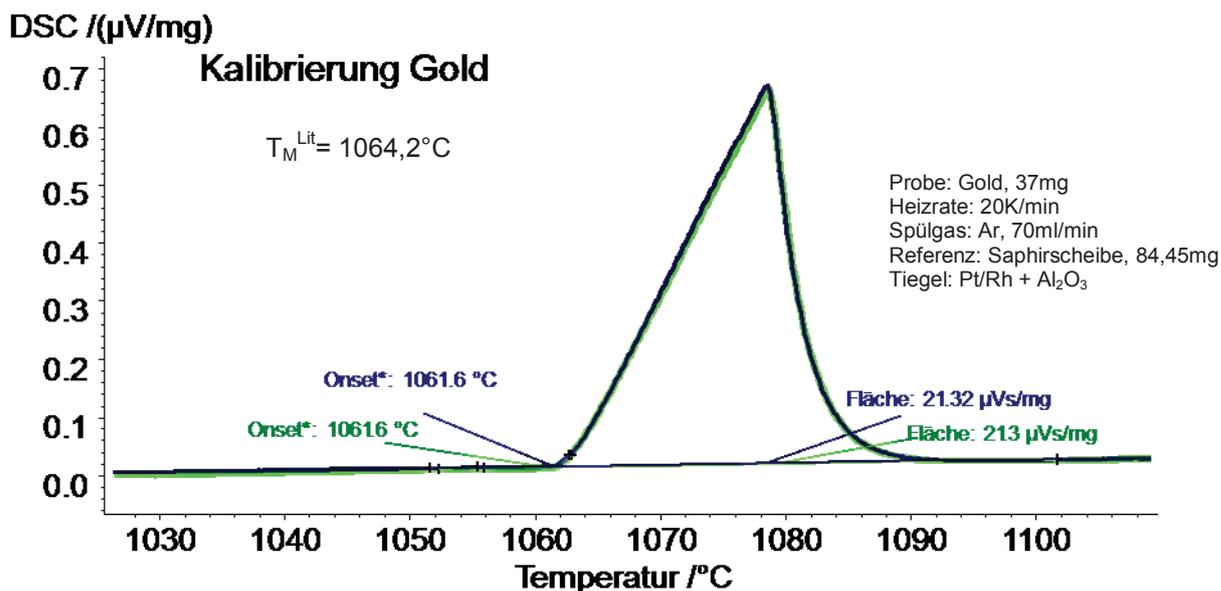


Abbildung 4-16: Auswertung der Kalibrierungsmessung von Gold.

Die Ermittlung der Peakfläche, welche der benötigten Schmelzenthalpie entspricht, wird für die Empfindlichkeitskalibrierung verwendet. Für die Temperaturkalibrierung erfolgt die Auswertung der Messungen über die Bestimmung der Onsettemperatur. Die Peak-Temperatur darf nicht eingesetzt werden, da diese sehr stark von der Probenmasse und der Heizrate abhängt und nicht das Ende des Schmelzvorgangs darstellt. In **Abbildung 4-17** ist die Bestimmung der Onsettemperatur skizziert. An die Messkurve (grüne Linie) werden

dabei zwei Tangenten (schwarze Linien) angelegt. Deren Schnittpunkt stellt den Schmelzpunkt der Kalibriersubstanz dar. Um den Onset (=Schmelzpunkt) beim Aufschmelzbeginn unmittelbar zu bestimmen, wird die Lage der beiden Tangenten an die Peakflanke manuell gewählt.

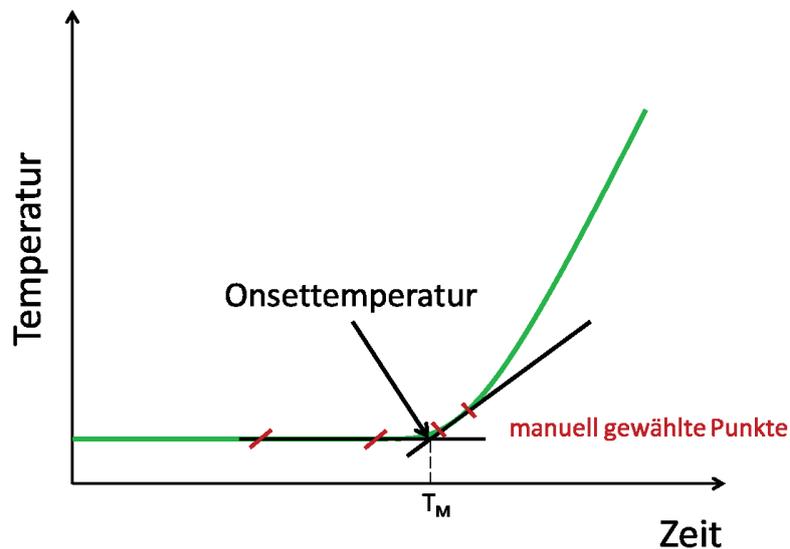


Abbildung 4-17: Bestimmung der Onsettemperatur mittels Tangentenmethode.

In **Tabelle 4-5** ist eine Zusammenstellung der experimentell bestimmten Mittelwerte der Messungen im Vergleich zu den Literaturwerten angegeben. Wie in **Abbildung 4-18** dargestellt, wird anhand dieser Daten durch die Auswertungssoftware für jeweils eine Kalibrierung eine Kurve interpoliert. Diese dienen bei den weiteren Messungen als Justierungskurven, welche jedoch nur für den aktuell verwendeten Messsensor Gültigkeit besitzen. Auch während des Betriebs des DSC-Sensors muss eine regelmäßige Kontrolle der Kalibrierung erfolgen (Alterung, Ausdiffundieren der Thermoelemente).

Tabelle 4-5: Vergleich der Literaturwerte mit den gemessenen Werten der Onsettemperaturen und Schmelzenthalpien.

Element	Literaturwerte		gemessene Werte		
	T_M [°C]	ΔH_M [J/g]	T_M [°C]	ΔH_M [μ Vs/mg]	ΔT [°C]
Indium	156,6	-28,6	157,0	28,24	-0,4
Bismut	271,4	-53,1	270,2	51,45	1,2
Aluminium	660,3	-397	657,5	230,35	2,8
Silber	961,8	-104,6	959,4	40,83	2,4
Gold	1064,2	-63,7	1061,6	21,31	2,6

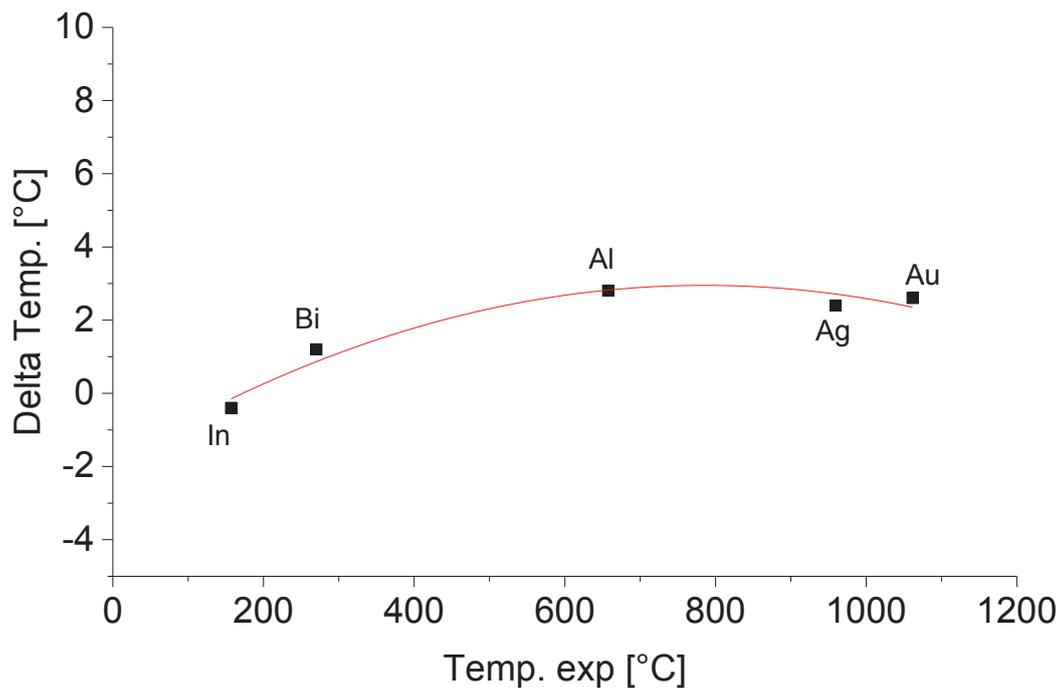


Abbildung 4-18: Temperaturkalibrierungskurve.

Eine weitere Möglichkeit die Empfindlichkeitskalibrierung im Vergleich zur Schmelzpunktmethode (Peakflächen) durchzuführen, ist die Ermittlung der spezifischen Wärmekapazität einer bekannten Substanz. Diese Methode wird seltener angewendet, ist aber von Interesse, da das Verfahren ähnlich der späteren Wärmekapazitätsmessung abläuft. Die Kalibrierung erfolgt durch zwei Schritte. Zuerst wird das Leersystem bestimmt, d.h. Referenz- und Probeniegel werden auf dem DSC-Sensor platziert, jedoch ohne Inhalt. Anschließend erfolgt die zweite Messung mit einer bekannten Substanz, in der Regel Saphir. Bei der Auswertung der Daten wird die Leerkurve von der Probenkurve subtrahiert. Dieses Verfahren hat den Vorteil, dass die Kalibrierung anhand einer kontinuierlichen Messung erfolgt. Dabei werden im analysierten Bereich 12 nichtlinear gestaffelte Werte herangezogen, durch welche die Kalibrierkurve interpoliert wird. Deshalb können mit nur zwei Messungen sechsmal so viele Stützpunkte ausgewertet werden. Folglich werden höhere Genauigkeiten erzielt als bei der Kalibrierung durch die Schmelzenthalpiebestimmung von ausgewählten Substanzen. Der Vergleich beider Kurven ist in **Abbildung 4-19** dargestellt. Da aber für die Empfindlichkeits- und Temperaturkalibrierung dieselben Versuchskurven verwendet werden können, wird dieses Verfahren seltener angewendet. Auch bei der Auswahl der Tiegel zeigt dieses Verfahren Einschränkungen, da Al_2O_3 Tiegel wegen der hohen Wärmeabstrahlung bei höheren Temperaturen zu Problemen führt [47].

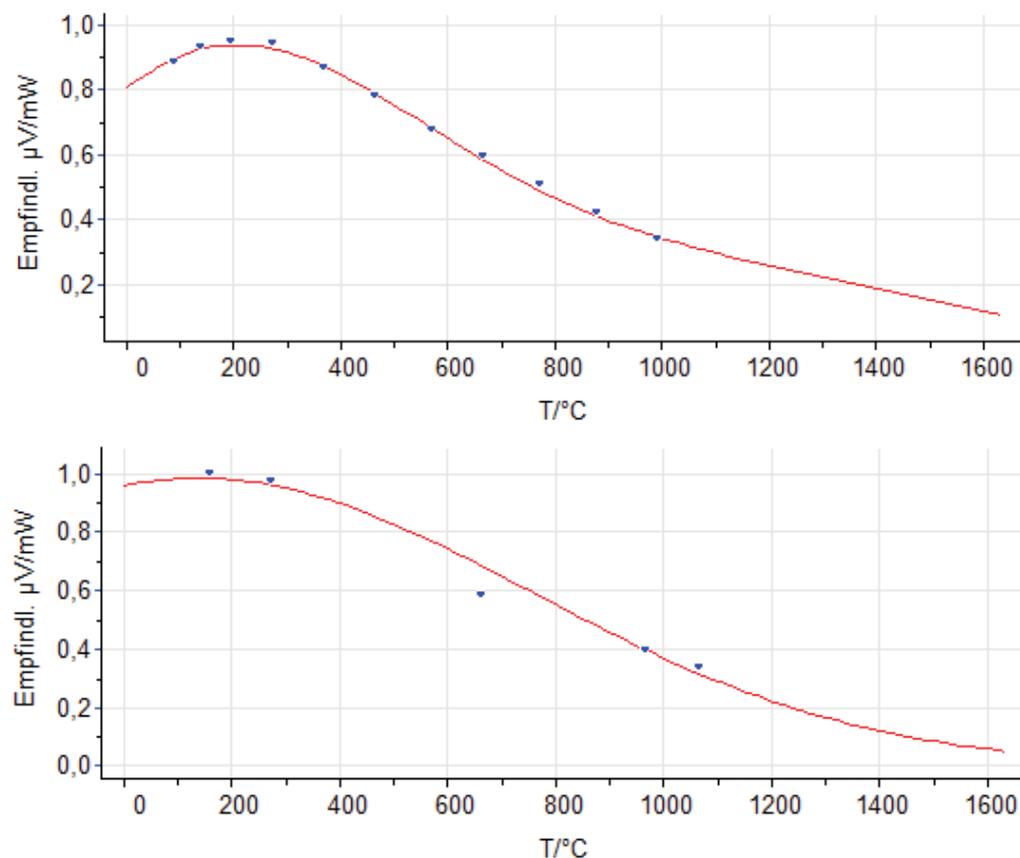


Abbildung 4-19: Kalibrierungskurve durch Messung von c_p (oben) und Schmelzenthalpien (unten).

Nach der Justierung der DSC erfolgt eine Überprüfung dieser. Dabei wird das Schmelzverhalten einer oder mehrerer Kalibriersubstanzen mit dem vorher festgelegten Kalibrierungspolynom bestimmt und mit den Literaturwerten verglichen. Stimmen diese nicht überein, muss eine Anpassung der Kalibrierung erfolgen. Auch während des Betriebs des DSC-Geräts muss eine regelmäßige Kontrolle der Kalibrierung erfolgen, da die Thermoelemente einer Alterung unterliegen. Die zeitlichen Abstände hängen dabei von der Anzahl der Messungen und der Temperaturführung ab.

4.5 Messunsicherheit und Reproduzierbarkeit

Vor der Berechnung der Messunsicherheit der Wärmekapazität sollte die Unsicherheit der Temperaturkalibrierung betrachtet werden. Diese resultiert aus der Wiederholbarkeit der Schmelzpunktbestimmungen der einzelnen Substanzen (T_{gemessen}) und der Ungenauigkeit der Interpolation zwischen diesen ($T_{\text{Kalibrierung}}$). Werden nur zwei Kalibriermaterialien ausgewählt, entfällt der Großteil auf die Interpolation, da nur eine lineare Annäherung

möglich ist. Bei drei Punkten wird die Messunsicherheit erheblich reduziert, da zwei lineare Interpolationsgeraden möglich sind. Je mehr Kalibriersubstanzen verwendet werden, desto kleiner wird der Anteil der Interpolation an der Unsicherheit und spielt bei 5-6 Punkten eine untergeordnete Rolle [51].

Weiters ist die Reinheit und damit die Messgenauigkeit der Kalibriersubstanz ausschlaggebend ($\delta T_{\text{Reinheit}}$). In **Tabelle 4-6** ist die Berechnung der Messunsicherheit bei 300°C dargestellt, welche über den Temperaturbereich bis 1050°C annähernd konstant ist.

Tabelle 4-6: Messunsicherheit der Temperaturkalibrierung bei 300°C.

Messgröße	Mittelwert	Stdabw.	Einheit	Empfindl. - beiwert [1]	Beitrag zur Messunsicherheit [J/(g*K)]
T_{gemessen}	300	0,07	°C	1,0	0,07
$\delta T_{\text{Reinheit}}$	0	0,1	°C	1,0	0,10
$T_{\text{Kalibrierung}}$	1,25	0,33	°C	1,0	0,33
T_{Probe}	301,25	0,4	°C		

Aus einer kombinierten Standardmessunsicherheit von 0,4°C erfolgt eine erweiterte Messunsicherheit von $\pm 0,8^\circ\text{C}$ oder 0,2%, entsprechend **Gleichung(4-2)**. Diese Berechnung geht, laut GUM „Guide to the expression of uncertainty in measurement“ [52] von einem 95% Vertrauensintervall mit einem Erweiterungsfaktor von $k = 2$ aus.

$$U(T_{\text{Probe}}) = k * u_c(T_{\text{Probe}}) \tag{4-2}$$

$U(T_{\text{Probe}})$	erweiterte Messunsicherheit	[°C]
k	Erweiterungsfaktor	[1]
$u_c(T_{\text{Probe}})$	kombinierte Standardmessunsicherheit	[°C]

Dieser Leitfaden wurde von der „International Organisation for Standardization“ herausgegeben und ist ein international akzeptierter und häufig verwendeter Standard um die einzelnen Messunsicherheitsbeiträge der Teilergebnisse zu kombinieren. Durch die Verwendung des GUM werden die Resultate international vergleichbar. Deshalb werden alle weiteren Angaben unter der Berücksichtigung dieses Standards angegeben.

Das Verhältnis der Unsicherheit der Kalibrierung zur der spezifischen Wärmekapazität ist von der Größe des Wärmeflusses abhängig. Je näher sich die Wärmekapazitäten von Probe und Referenz sind und je geringer deren Abhängigkeit zur Temperatur ist, desto vernachlässigbarer ist die Unsicherheit der Kalibrierung.

Die Firma Netzsch liefert zusammen mit dem DSC-Gerät auch ein Softwarepaket, mit dessen Hilfe die spezifische Wärmekapazität anhand der Saphir Methode auf zwei unterschiedliche Weisen berechnet werden kann. Die Vergleichsmethode ermittelt c_p durch die in **Kapitel 3.2.1** beschriebene Formel. Eine alternative Kalkulation wird nach DIN 51007 / ASTM 1269-11 durchgeführt. Diese Normen verpflichten eine isotherme Sequenz vor und nach dem dynamischen Heizen, wobei das DSC-Signal für mindestens 4 Minuten konstant sein sollte. Dies hat den Zweck, den Wärmeverlust bei der Auswertung während einer Messung mitberücksichtigen zu können. Ein Vergleich der Temperaturführung der beiden Auswertemethoden ist in **Abbildung 4-20** dargestellt.

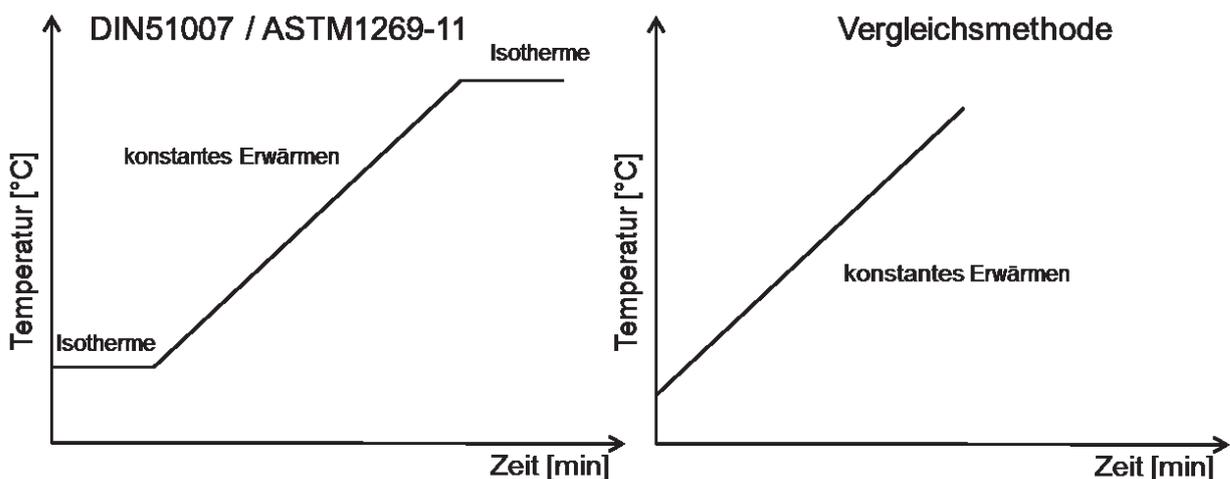


Abbildung 4-20: Vergleich der Temperaturführung für die Wärmekapazitätsbestimmung nach der Methode DIN51007 / ASTM1269-11 (links) und Vergleichsmethode (rechts).

Unter idealen Bedingungen ist das Signal in der isothermen Sequenz vor und nach dem Aufheizen der Proben und nach dem Abkühlen ident, und bei entsprechender Kalibrierung null. Aufgrund von realen Bedingungen wird dieser Zustand nicht erreicht. Die Normen DIN 51007 und ASTM 1269-11 berücksichtigen diesen Fehler. Dadurch enthält die Berechnung der Wärmekapazität eine Korrektur, welche in **Gleichung (4-3)** näher beschrieben wird [51,53]. Die zusätzlichen Terme $\delta\Phi$ repräsentieren den Beitrag des isothermen Wärmeverlustes auf die Unsicherheit der Wärmestrommessung, welcher schon in **Kapitel 3.2.1** beschrieben wurde.

$$c_p = \frac{(\Phi_P + \delta\Phi_P) - (\Phi_0 + \delta\Phi_0)}{(\Phi_{Ref} + \delta\Phi_{Ref}) - (\Phi_0 + \delta\Phi_0)} * \frac{m_{Ref}}{m_P} * c_{Ref} \quad (4-3)$$

c_p	spezifische Wärmekapazität der Probe	[J/(g*K)]
c_{Ref}	spezifische Wärmekapazität der Referenz	[J/(g*K)]
m_P	Masse der Probe	[g]
m_{Ref}	Masse der Referenz	[g]
Φ_0	DSC-Signal der Leerkurve	[μ V]
Φ_P	DSC-Signal der Saphirmessung	[μ V]
Φ_{Ref}	DSC-Signal der Probenmessung	[μ V]

Dabei ist zu berücksichtigen, dass jeder Term der Gleichung ein eigenes Ergebnis darstellt, welches selbst eine gewisse Unsicherheit in die Berechnung der spezifischen Wärmekapazität einbringt [54]. Für die Analyse der kombinierten Messunsicherheiten wird die Reproduzierbarkeit von Lehrkurve, Referenz- und Probenmessung durch mehrmalige Versuchswiederholungen erfasst (Φ_0 , Φ_{Ref} , Φ_P). Gleichzeitig wird der Beitrag des isothermen Wärmeverlustes, durch den Vergleich der isothermen Segmente vor und nach dem Heizzyklus, berücksichtigt ($\Delta\Phi_0$, $\Delta\Phi_{Ref}$, $\Delta\Phi_P$). Dieser wird als eine lineare Funktion der Temperatur über die gesamte Messung angenommen. Mit den zusätzlichen Unsicherheiten für das Wiegen der Massen (m_R , m_P) und des c_p -Wertes von Saphir ($c_{p,Ref}$) lässt sich die Messunsicherheit der spezifischen Wärmekapazität ermitteln [51].

Tabelle 4-7: Messunsicherheit der spezifischen Wärmekapazität von Reineisen bei 600°C.

Messgröße	Mittelwert	Stdabw.	Einheit	Empfindl. - beiwert [-]	Anteil an der Messunsicherheit [%]
m_{Ref}	84,45	0,10	mg	8,6770	1,94
$c_{p,Ref}$	1,197	0,001	J/(g*K)	0,6122	0,96
Φ_{Ref}	18,89	0,03	μ V	-0,0320	2,75
$\Delta\Phi_{Ref}$	-1,557	0,050	μ V	-0,0320	6,63
m_P	134,80	0,10	mg	-5,4360	0,76
Φ_P	18,13	0,11	μ V	0,0327	34,42
$\Delta\Phi_P$	-1,318	0,138	μ V	0,0327	52,52
Φ_0	-3,95	0,09	μ V	-0,0007	0,01
$\Delta\Phi_0$	-1,638	0,064	μ V	-0,0007	0,01
$c_{p,P}$	0,733	0,006	J/(g*K)		

In **Tabelle 4-7** sind die Werte von Reineisen bei 600°C angegeben. Aus der kombinierten Standardmessunsicherheit von 0,006J/(g*K) erfolgt die erweiterte Messunsicherheit mit $\pm 0,012\text{J}/(\text{g}\cdot\text{K})$ oder 1,7%. Bei der Ermittlung wurde weder ein Beitrag vom Temperaturwiderstand zwischen Probe und Ofen noch von der Asymmetrie des Systems berücksichtigt.

Da die Wiederholbarkeit der Leer- Saphir- und Probemessungen mit über 96% zur Unsicherheit der Resultate beitragen und somit ausschlaggebend für die Höhe der Ergebnisse sind, sollten diese jedes Mal kontrolliert werden. Die restlichen Einflüsse wie die Ungenauigkeiten der Einwaage der Massen sind mit 3% vernachlässigbar. Auch der Anteil des Standards zur Messunsicherheit durch die Ungewissheit der Reinheit und die daraus resultierende Abweichung des Wärmekapazitätsverlaufs trägt nur mit 1% bei.

In **Abbildung 4-21** ist der Verlauf der Messunsicherheit als Funktion der Temperatur wiedergegeben. Da die Berechnung auf Basis von Reineisen durchgeführt wird, sind die Einträge bei 800 und 1000°C kritischer zu betrachten. Bei diesen Temperaturen führt die abnehmende Flanke der Curie Temperatur und der Verlauf nach der $\alpha\rightarrow\gamma$ Umwandlung zu höheren Unsicherheiten. Aus diesem Grund wurden diese beiden Punkte bei der Interpolation der Kurve vernachlässigt.

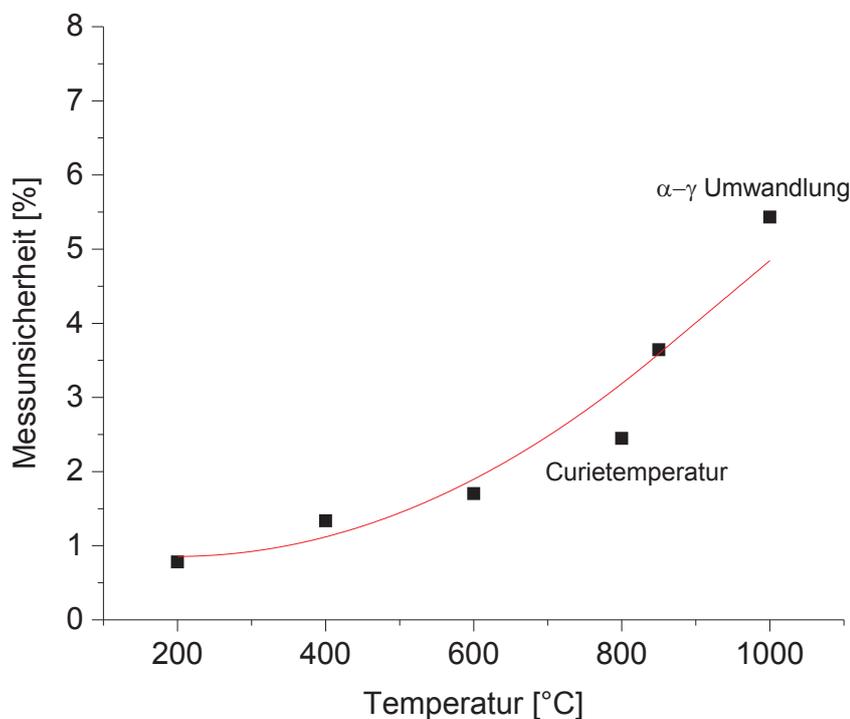


Abbildung 4-21: Messunsicherheit als Funktion der Temperatur.

Bei den Messungen, welche im Zuge dieser Arbeit durchgeführt wurden, ist die Abweichung der Reproduzierbarkeit der Kurven gering mit $0,12\mu\text{V}$ (siehe **Abbildung 4-22**). Dieser Wert führt bei Reineisen zu einer kombinierten Messunsicherheit von 1,7% bei 600°C und steigt bei höheren Temperaturen bis zu 6%. Diese Steigerung liegt an der geringeren Reproduzierbarkeit der Messkurven und an der Zunahme des isothermen Wärmeverlustes bei höheren Temperaturen. Bei erlaubten Abweichungen der Lehrkurve von bis zu $0,5\mu\text{V}$ würde sich die Messunsicherheit drastisch erhöhen und steigt bei 600°C bis 5% (1000°C bis 14%).

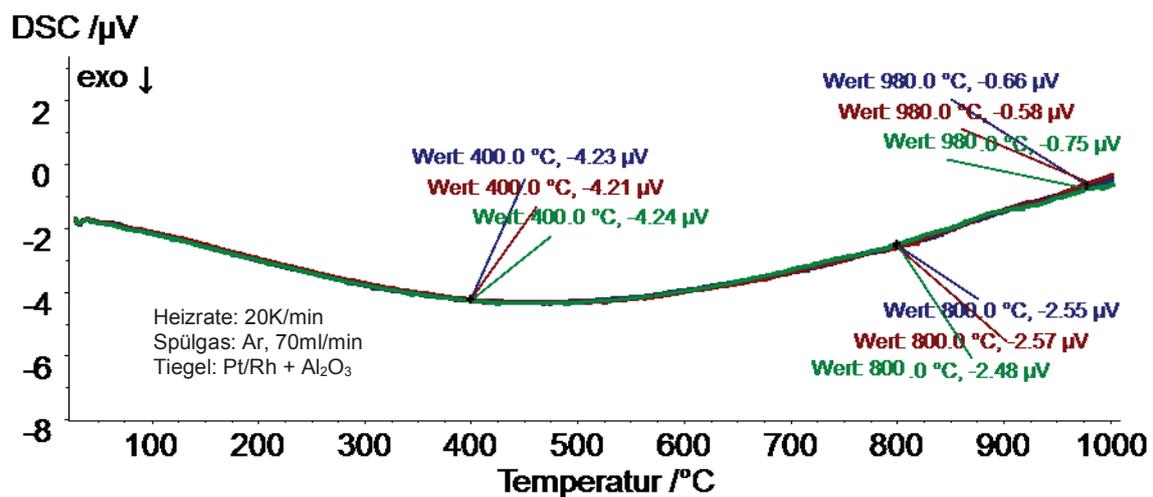


Abbildung 4-22: Leerkurvenmessungen mit max. Unterschied von $0,17\mu\text{V}$ (3 Messungen).

Um dem aufwändigen Verfahren von mehreren Messungen je Teilschritt zu entgehen, wurde eine andere Methode angewendet um idente Versuchsbedingungen und damit die Reproduzierbarkeit der Kurven zu kontrollieren. Dabei wird eine bekannte Substanz zwischen der Referenz- und der Probenmessung analysiert. Platin erwies sich als geeignetes Prüfmittel, da es eine große Wärmeleitfähigkeit besitzt. Durch die geringe spezifische Wärmekapazität sind jedoch sehr große Probengeometrien ($d=5\text{mm}$ $h=1,5\text{mm}$, $m=627\text{mg}$) notwendig um vergleichbare „thermische Massen“ zu erhalten. In **Abbildung 4-23** und **Abbildung 4-24** wird der Vergleich der bestimmten Wärmekapazitäten von Platin mit den Werten aus ThermoCalc (TCFE7) dargestellt und deren Standardabweichungen berechnet. Liegt die Analyse des Platins bei den nachfolgenden Messungen im Bereich von $\pm 0,01\text{J}/(\text{g}\cdot\text{K})$ kann von der vorher berechneten Unsicherheit ausgegangen werden.

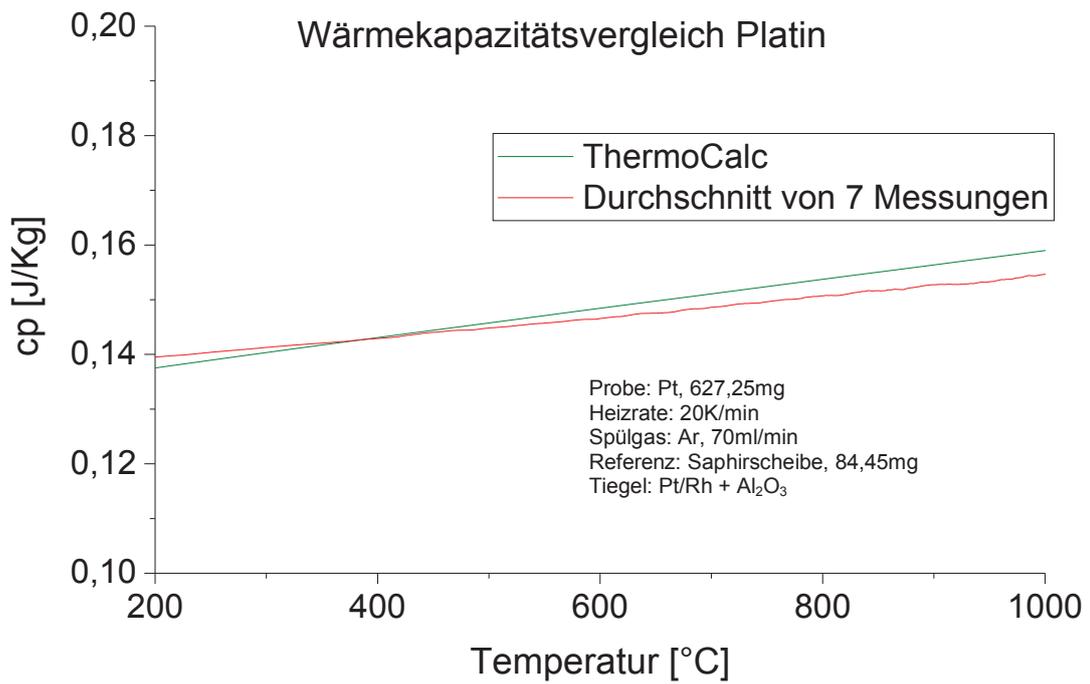


Abbildung 4-23: Vergleich der Wärmekapazität von Platin mit ThermoCalc (TCFE7).

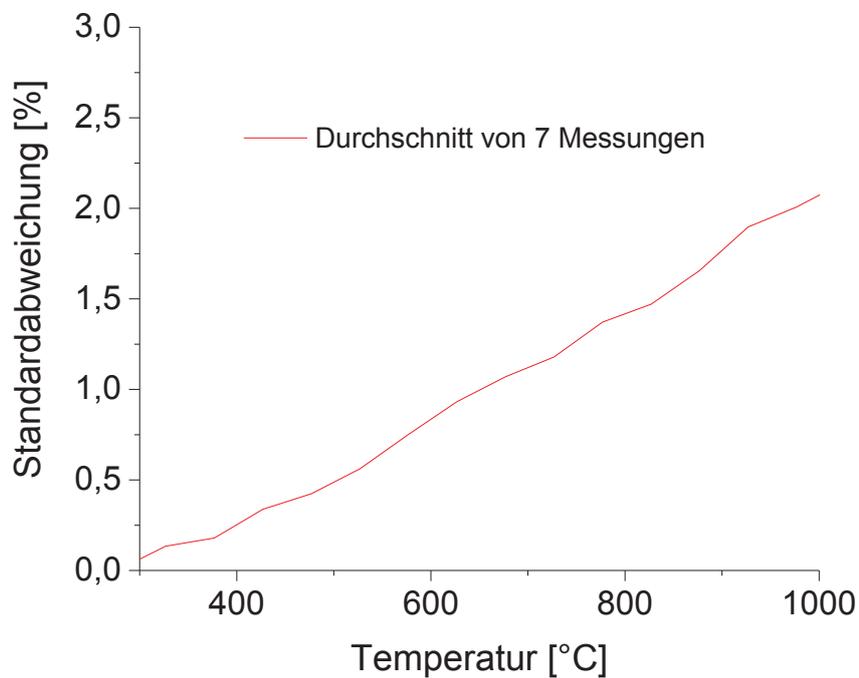


Abbildung 4-24: Standardabweichung der Messung der Wärmekapazität von Platin in Bezug auf die Literaturdaten.

Um die ermittelte Messunsicherheit der eigenen Versuche beurteilen zu können, sind in **Tabelle 4-8** verschiedene Publikationen zu diesem Thema zusammengefasst. Da bei Stahlsorten oft keine genauen Angaben getroffen wurden, werden auch Leerkurven, andere Materialien und Legierungselemente betrachtet.

Tabelle 4-8: Publierte Messunsicherheiten von Wärmekapazitätsmessungen.

Quelle	System	Max. Temperatur [°C]	Messunsicherheit	Verwendete Anlage
de Barros et al. 1995 [41]	Saphir	170	1-5%	Setaram DSC 121
Luisi et al. 2014 [46]	-	1500	4,3-12%	Netzsch DSC 404, nur Leerkurve
Pottlacher et al. 2002 [55]	Nickelbasislegierungen	1200	ca. 5-10%	Netzsch DSC 404
Rudtsch 2002 [51]	Saphir, Keramik	600	1,5%	Perkin-Elmer DSC-2
Rutsch et al. 2005 [35]	Fe-C-Ni-Cr	1000	5%	Ringversuch zuvor Wärmebehandlung
Tripathy et al. 2014 [36]	Fe-Mn-Si-C	1400	5-10%	Drop-Calorimetry
Wilthan 2014 [53]	Wolfram	1400	1,5-8% bei 1300°C 6,6%	Netzsch DSC 404 Netzsch DSC 404C Netzsch DSC 404F3
Witusiewicz et al. 2003 [38]	Fe-Mn	1100	3%	Netzsch DSC 404C

Bei den aufgelisteten Versuchen wurde, soweit nicht anders angegeben, mit Heizraten zwischen 10 und 20K/min und unter Argonspülgas gearbeitet. Die Proben sind rundenförmig ausgeführt mit $d=5-6\text{mm}$ und $h=0,5-2\text{mm}$. Die durchschnittlichen Messunsicherheiten betragen 1 bis 12%, wobei die kleinsten Werte nur durch geringe Heizraten, niedrige Temperaturen und geeignetes Probenmaterial zu Stande kommen. Die Angaben sind oft idealisiert und werden nicht nach einem Standard angegeben. Ein Beispiel dazu ist die Publikation von de Barros et al. [41]. Dabei wird der Einfluss der Heizraten 1-10K/min auf die Messungsgenauigkeit untersucht. Zur Bestimmung wurde eine Polynomfunktion an die Messkurve angenähert und diese mit den Werten aus der Literatur verglichen. Aufgrund dieser Vorgehensweise wird eigentlich nur die Richtigkeit der Ergebnisse geprüft. Weiters ist die maximale Temperatur bei 170°C angesetzt und das Probenmaterial Saphir. Durch diesen

Versuch ließ sich feststellen, dass je größer die Heizrate ist, desto ungenauer wird das Ergebnis. Bei der kleinsten Heizrate betrug der Fehler 0,6% und bei der größten 3,5%.

Eine ebenfalls sehr geringe Messungenauigkeit von 3% erreicht Witusiewicz et al. [38] mittels Netzsch DSC 404C. Wie bereits in **Kapitel 3.3.3** beschrieben, wurde die Messung von Fe-Mn Legierungen mit unterschiedlichsten Gehalten an Mangan durchgeführt. Die Genauigkeitsbetrachtung erfolgt anhand von Reineisen, wobei keine Angabe des gültigen Temperaturbereichs erfolgte.

Andere Messmethoden als die Differenzkalorimetrie erreichen ähnliche Unsicherheiten. Bei Löwen et al. [56] erfolgt eine quasi-isotherme Bestimmung mittels Wärmeflusskalorimeter (LKB 2277). Bei dieser Methode wird die Leistung des Heizelementes Schritt für Schritt erhöht. Die Messung erfolgt in drei Stufen, wobei jeweils nur ein Tiegel analysiert werden kann (d.h. keine Vergleichsmethode wie bei der DSC). Dabei wird eine Messunsicherheit von unter 1% bei Raumtemperatur und knapp darüber erreicht. Eine andere Methode wird bei Krastev [57] angewendet. Dieser konstruierte ein eigenes Gerät, welches Probenabmessungen von 30 x 30mm erlaubt, aber nur Messunsicherheiten zwischen 5 und 12% erreicht. Die Ermittlung erfolgt zweistufig mit Hilfe einer elektrischen Heizplatte, welche eine konstante Leistung abgibt. Zuerst wird die leere Heizplatte erwärmt, anschließend wird die Probe platziert und mit dem gleichen Heizprogramm erwärmt.

Zusammenfassung

Eigene Messungen zeigten eine erweiterte Standardmessunsicherheit von 1 - 6% im Temperaturbereich von 200 - 1000°C. Die Steigerung der Messunsicherheit in höheren Temperaturbereichen liegt vor allem an der geringeren Reproduzierbarkeit der Messkurven (erhöhte Abweichungen bei Wiederholungsmessungen). Diese Werte platzieren sich im Mittelfeld im Vergleich zu den unterschiedlichsten Publikationen, welche unter realen Bedingungen eine erweiterte Standardmessunsicherheit zwischen 3 und 6% erreichen.

5 Messung von binären Legierungen

Bevor komplexe Multikomponenten-Systeme untersucht werden, werden wie in **Kapitel 2** beschrieben, gezielt binäre Legierungen analysiert. Als Legierungselemente dienen Silizium, Aluminium und Mangan. Bei geeigneter Auswahl der chemischen Zusammensetzungen sind mit diesen Legierungen bei hohen Temperaturen Messungen im Einphasengebiet möglich. Die in **Kapitel 2** beschriebenen komplexen Berechnungen von Mehrphasengebieten können dadurch vermieden werden.

5.1 Zusammensetzung der Legierungen

Die Versuchslegierungen sollten, um eindeutige Wärmekapazitätsmessungen zu erhalten und diese einfach mit den thermodynamischen Datenbanken vergleichen zu können, möglichst einphasig in dem zu messenden Temperaturbereich vorliegen. Besondere Aufmerksamkeit sollte dabei den Ordnungsphasen (BCC_B2) gewidmet werden, welche bei Fe-Si und Fe-Al Legierungen auftreten können, wie in **Abbildung 5-2** und **Abbildung 5-3** dargestellt. Ordnungsphasen (=Überstrukturen) entstehen durch eine einphasige Entmischung. Der dabei gebildete geordnete Mischkristall unterscheidet sich von der ungeordneten Phase durch seine besonderen Eigenschaften (z.B. meist sehr spröde). Da jedes Atom von möglichst vielen Legierungsatomen umgeben wird, entsteht eine streng periodische Anordnung, entsprechend **Abbildung 5-1**. Meist existiert dieser Zustand über mehrere Einheitszellen hinweg. [58]

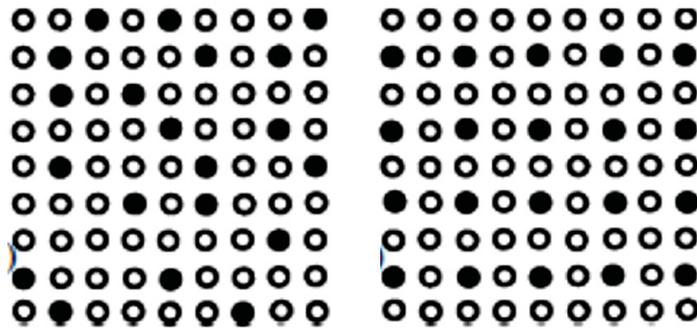


Abbildung 5-1: regellose Verteilung der Atome (links), geordneter Mischkristall (rechts) [58].

Um Mehrphasengebiete zu vermeiden, sollten die Legierungen kohlenstofffrei hergestellt werden. Spurengehalte zwischen 0,01-0,02 Gew.-% C lassen sich herstellungsbedingt jedoch nicht vermeiden. Diese sind allerdings zu gering, um eine relevante Verschiebung der $\alpha \rightarrow \gamma$ oder $\gamma \rightarrow \delta$ Umwandlung bei höheren Anteilen von Silizium, Aluminium oder Mangan zu erreichen. Um den Einfluss der verschiedenen Elemente auf die Wärmekapazität des Eisens vergleichen zu können, wird jeweils dieselbe Atommenge von 20 At.-% der Elemente ausgewählt. Die Auswahl dieser Gehalte wurde aus den nachfolgenden Gründen beschlossen. Zur Veranschaulichung sind die entsprechenden Phasendiagramme und die gewählten Zusammensetzungen in **Abbildung 5-2**, **Abbildung 5-3** und **Abbildung 5-4** dargestellt.

- Der Siliziumgehalt der Fe-Si Legierung sollte entweder so gering wie möglich sein, um einer Ordnungsphasenumwandlung zu entgehen aber über 4 Gew.-% (7,6 At.-%) liegen um keine kfz-Phase oder ein Zweiphasengebiet zu erhalten. Eine mögliche Alternative wäre eine Legierung zwischen 10-15 Gew.-% Silizium (18-26 At.-%, im Ordnungsphasengebiet).
- Der Aluminiumgehalt der Fe-Al Legierung sollte ebenfalls so gering wie möglich sein, um der Ordnungsphasenumwandlung zu entgehen, oder sich zwischen 24-32 Gew.-% befinden (40-50 At.-%). Der Al-Gehalt darf jedoch nicht unter 2 Gew.-% (4,1 At.-%) liegen, sonst würde die kfz-Phase und damit ein Zweiphasengebiet entstehen.
- Fe-Mn sollte so hoch wie möglich legiert sein, um der Phasenumwandlung $krz \rightarrow kfz$ im Hochtemperaturbereich zu umgehen. Mit höheren Anteilen an Mangan verschieben sich das Zweiphasengebiet und die Umwandlung zu niedrigeren Temperaturen.

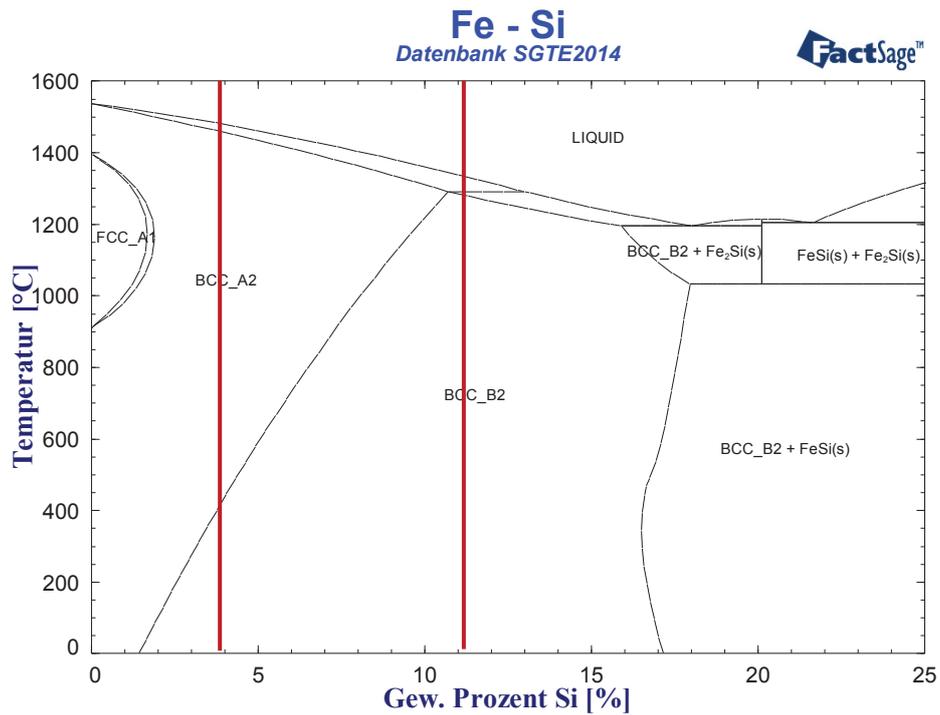


Abbildung 5-2: Phasendiagramm Fe-Si bis 25 Gew.-% Silizium mit Ordnungsphasen;
rote Linien Fe-4 Gew.-% Si und Fe-11,2 Gew.-% Si.

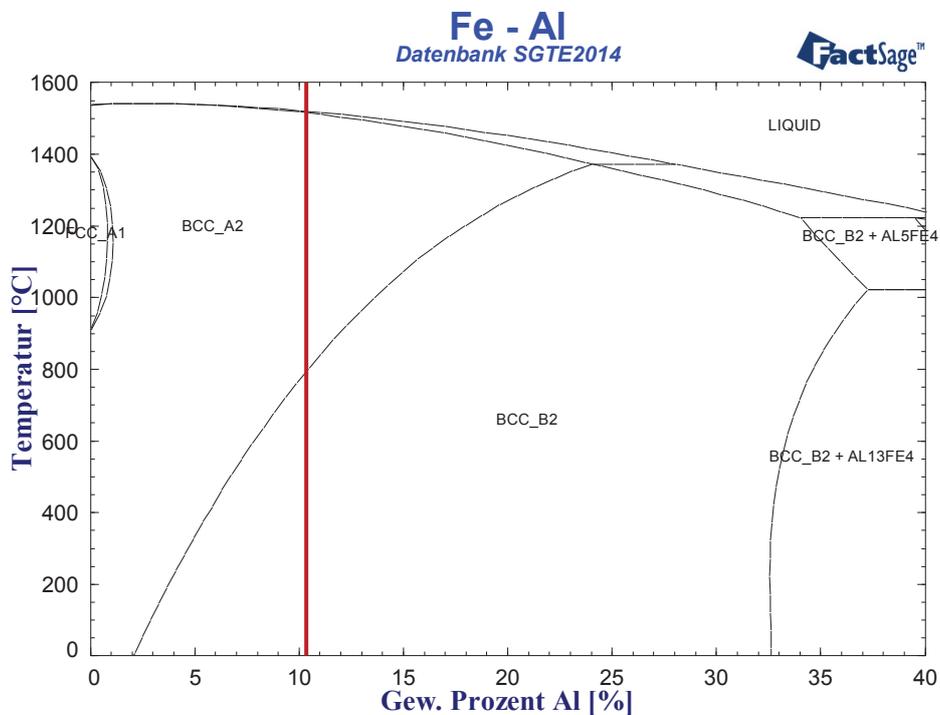


Abbildung 5-3: Phasendiagramm Fe-Al bis 40 Gew.-% Aluminium mit Ordnungsphasen;
rote Linie Fe-10,8 Gew.-% Al.

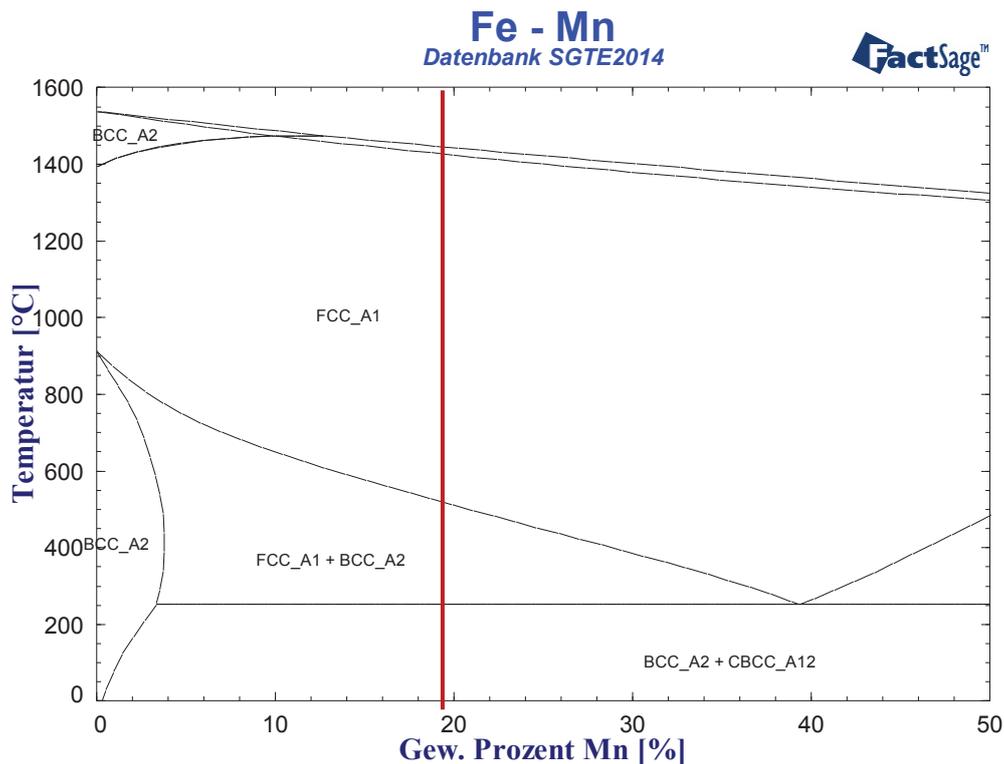


Abbildung 5-4: Phasendiagramm Fe-Mn bis 50 Gew.-% Mangan; rote Linie 19,7 Gew.-% Mn.

Ferner sollten die Legierungen möglichst hoch legiert werden um den Einfluss der verschiedenen Elemente auf die Wärmekapazität nachweisen zu können und um eine deutliche Unterscheidung von Reineisen zu erlangen. Wie im **Kapitel 4.5** beschrieben, beträgt die Messunsicherheit von Reineisen im Temperaturbereich von 800-1000°C bis zu 6%. Um einen deutlich messbaren Effekt zu erreichen und die Wärmekapazitäten der Legierungen somit eindeutig unterscheiden zu können, sollte der Legierungsgehalt dementsprechend größer sein. Die mittels ThermoCalc (TCFE7) berechneten $c_p^{(T)}$ -Verläufe in **Abbildung 5-5** zeigen den Vergleich der Wärmekapazitäten der Legierungen.

Zusätzlich zu den Legierungen mit 20 At.-% Silizium, Aluminium und Mangan werden noch zwei weitere Legierungen hergestellt. Eine Fe-Si Legierung mit einem Siliziumanteil von 4 Gew.-%, um die Siliziumvariation im Eisen intensiver untersuchen zu können. Weiters wird eine ternäre Legierung mit den Elementen Aluminium und Mangan, mit jeweils einem Anteil von 20 At.-%, erschmolzen, um die gemeinsame Wechselwirkung von Al & Mn zu untersuchen. Durch diese Auswahl können weitere Vergleiche zu den thermodynamischen Datenbanken hergestellt werden. Aufgrund einer einfacheren Bezeichnung der werden in den nachfolgenden Kapiteln alle %-Angaben von Legierungselementen immer auf Gew.-% bezogen, sofern dies nicht anders angegeben ist.

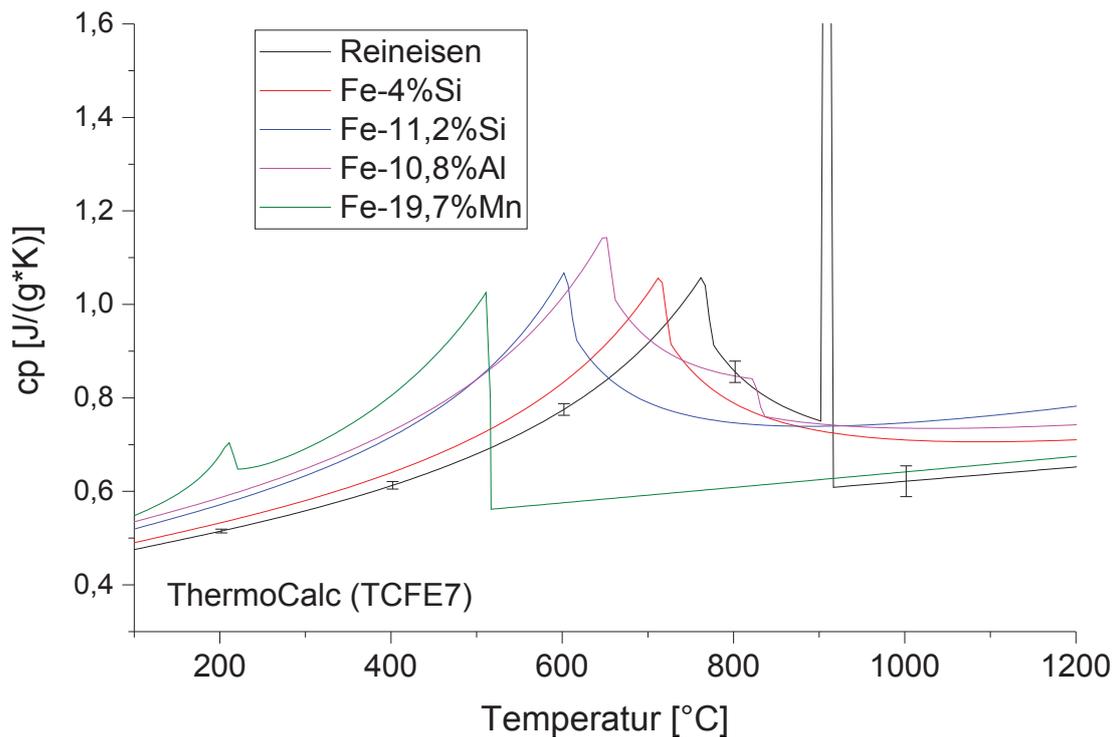


Abbildung 5-5: Vergleich der Wärmekapazitäten der Versuchslegierungen (ThermoCalc, TCFE7).

5.2 Herstellung der Legierungen

Die Legierungen werden in einer HFU (Hochfrequenz-Umschmelzanlage) mit einer Kapazität bis zu 4500g erschmolzen. Der Leistungseintrag erfolgt induktiv, über eine wassergekühlte Kupferspule welche den Schmelztiegel umfasst. Nach dem Aufschmelzen wird die Schmelze über eine Gießnase in eine kalte Kupferkokille geschleudert, wo dieses sofort erstarrt. Der gesamte Vorgang erfolgt in einer geschlossenen Schmelz- und Schleuderkammer unter Argon 5.0 Schutzgas. Ofen, Aluminiumoxidtiegel, beschichtete Kupferkokille und Schleuderkammer sind in **Abbildung 5-6** dargestellt.

Die Masse der Legierungselemente für die Versuchsschmelzen wird entsprechend **Tabelle 5-1** berechnet und eingewogen. Als Ausgangsmaterialien dienen ein Reineisenzylinder (Ferro 35, Böhler) mit einem Sackloch und hochreine metallische Legierungselemente.



Abbildung 5-6: HFU (links), Tiegel (oben mitte), beschichtete Kupferkokille (oben rechts), Schleuderkammer (unten rechts).

Tabelle 5-1: Legierungszusammenstellung mit Berücksichtigung der Abbrandverluste.

Legierung	Masse des Eisenzylinders [g]	Si [g]	Al [g]	Mn [g]	Gesamtmasse [g]
Fe-4%Si	315,2	13,81	-	-	329,0
Fe-11,8%Si	314,9	39,72	-	-	354,6
Fe-10,8%Al	378,5	-	46,34	-	424,8
Fe-19,7%Mn	284,6	-	-	69,83	354,4
Fe-10,8%Al-22%Mn	231,1	-	37,11	75,66	343,9

Soweit es möglich ist, werden die Legierungselemente in das Sackloch des Reineisenzylinders eingesetzt, welcher im keramischen Tiegel platziert wird, wie in **Abbildung 5-7** dargestellt. Im **Anhang** ist die Kurzanleitung «PlatiCast600» beigelegt, welche alle notwendigen Vorbereitungen sowie einen Leitfaden zur Bedienung der HFU beinhaltet.



Abbildung 5-7: Reineisenzylinder mit Deckel (links), Legierungselemente im Tiegel (rechts).

Während des Schmelzvorgangs (bei voller Leistung) dampfen die Elemente Mangan und Aluminium ab und kondensieren als dunkler Niederschlag am Schutzfenster, wodurch die Schmelze schwerer beobachtbar wird. Wie in **Tabelle 5-2** dargestellt, sind die dadurch entstandenen Abbrandverluste bei diesen Legierungen jedoch nicht relevant. Die Analyse der Legierungen erfolgt im akkreditierten Prüflabor der voestalpine Stahl Linz GmbH in der Abteilung für „Prüftechnik & Analytik“ bei Hr. Dr. Pissenberger. Bei Stählen mit niederen und mittleren Legierungsgehalten wird eine optische Emissionsspektrometrie (OES) durchgeführt. Bei höheren Legierungsgehalten erfolgt die Analyse über die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) oder Nasschemisch. Um exaktere Kohlenstoffgehalte zu erhalten, wird zusätzlich eine Verbrennungsanalyse mittels LECO erstellt. Die angestrebten Zusammensetzungen wurden erreicht und auch die C-Gehalte bleiben gering. Die Phosphor- und Schwefelgehalte betragen zwischen 0,002 und 0,004% (Stickstoff <0,002%). Nur die Legierung Fe-11,2%Si unterscheidet sich vom gewünschten Siliziumgehalt. Diese Abweichung stammt vermutlich aus einer falschen Einwaage des Siliziums.

Tabelle 5-2: Analyse der Legierungen (alle Werte in Gew.-%).

Probenbezeichnung	Analyseart	C	Si	Al	Mn
Fe-4%Si	OE	0,0041	4,09	<0,001	0,019
Fe-11,2%Si	Nasschemie	-	9,49	-	-
Fe-10,8%Al	RFA	-	0,071	11,0	0,058
Fe-19,7%Mn	OE	0,026	0,012	0,006	19,7
Fe-10,8%Al-22%Mn	RFA	0,013	0,076	10,8	21,7

5.3 Bestimmung der Phasenumwandlungen und Schmelzpunkte

Vor den Wärmekapazitätsmessungen erfolgt eine Auswertung der Phasenumwandlungen und Schmelzpunkte der binären Legierungen. Auf den Unterschied der Messmethoden wurde bereits in **Kapitel 4.2** eingegangen. Für jede Legierung erfolgen zwei separate Messungen mit einer Heizrate von 10K/min. Die erste wird mit einer Probenmasse von 50mg (2,1 x 2,1 x 1,5mm) durchgeführt. Aufgrund der geringen Masse ist eine Schmelzpunktmessung nahe am thermodynamischen Gleichgewicht möglich. Weiters werden größere Proben mit 250mg und 3,5 x 3,5 x 2,6mm untersucht. Diese Probenmasse eignen sich besser zur Bestimmung von fest-fest Umwandlungen, verbunden mit einer höheren Trägheit. Da deren Masse die maximale verwendbare Probengröße in Bezug auf die benützten Al₂O₃-Tiegel darstellt, werden diese nicht aufgeschmolzen. Der Vergleich der beiden Probenabmessungen ist in **Abbildung 5-8** dargestellt.

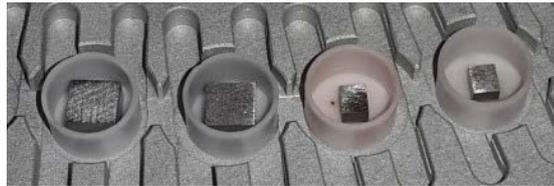


Abbildung 5-8: 250mg Proben für fest-fest Umwandlungen (links), 50mg Proben für Schmelzpunktbestimmungen (rechts).

Die aus den Messungen ermittelten durchschnittlichen Schmelztemperaturen und –Enthalpien und deren Vergleich mit ThermoCalc (Datenbank TCFE7) und FactSage (SGTE2014) sind in **Tabelle 5-3** zusammengefasst. Auf die Schmelzpunktuntersuchung von Mangan wurde, wegen des starken Abdampfverhaltens, welches in **Kapitel 5.8** näher betrachtet wird, verzichtet.

Tabelle 5-3: Zusammenfassung der Schmelzpunkte und Schmelzenthalpien und Vergleich mit ThermoCalc (TCFE7) und FactSage (SGTE2014).

	Schmelzpunkt				Schmelzenthalpie		
	Messung 50mg	Messung 250mg	ThermoCalc (TCFE7)	FactSage (SGTE2014)	Messung 50mg	ThermoCalc (TCFE7)	FactSage (SGTE2014)
Fe-4%Si	1457	1456	1457	1454	211	266	279
Fe-11,2%Si	1306	1303	1323	1325	177	308	305
Fe-10,8%Al	1512	1510	1515	1511	229	339	338

Bei Fe-4%Si und Fe-10,8%Al stimmt ThermoCalc (TCFE7) und FactSage (SGTE2014) mit den gemessenen Schmelzpunkten unter Berücksichtigung einer Differenz von 2-3°C überein. Im Gegensatz dazu verhält sich Fe-11,2%Si mit ca. 20°C Abweichung. Diese Legierung besitzt auch die größten Unterschiede in Bezug auf die Schmelzenthalpie, welche mit 177J/g nur ca. die Hälfte vom berechneten Wert beträgt. Auch Fe-4%Si und Fe-10,8%Al zeigen mit Schmelzenthalpien von 211 und 229J/g eine erhebliche Differenz zu ThermoCalc und FactSage. Ob die experimentell bestimmten Schmelzenthalpien tatsächlich so stimmen, ist nicht abgesichert und sollte mit einer zweiten Methode überprüft werden.

Bei allen drei Messungen mit geringer Probenmasse sind mit der verwendeten Methodik keine fest-fest-Phasenumwandlungen erkennbar. Auch bei den Messungen mit einer Probengröße von 250mg sind im festen Zustand nur die Curie-Peaks festzustellen. Als Anschauungsbeispiel dient die Legierung Fe-4%Si. **Abbildung 5-9** stellt den Temperaturbereich zwischen 600°C und dem Schmelzpunkt der Legierung dar und in **Abbildung 5-10** ist das Aufschmelzverhalten wiedergegeben. Weiterführende Untersuchungen der Phasenumwandlungen dieser Legierungen wurden nicht durchgeführt, da dies nicht Schwerpunkt der Arbeit ist.

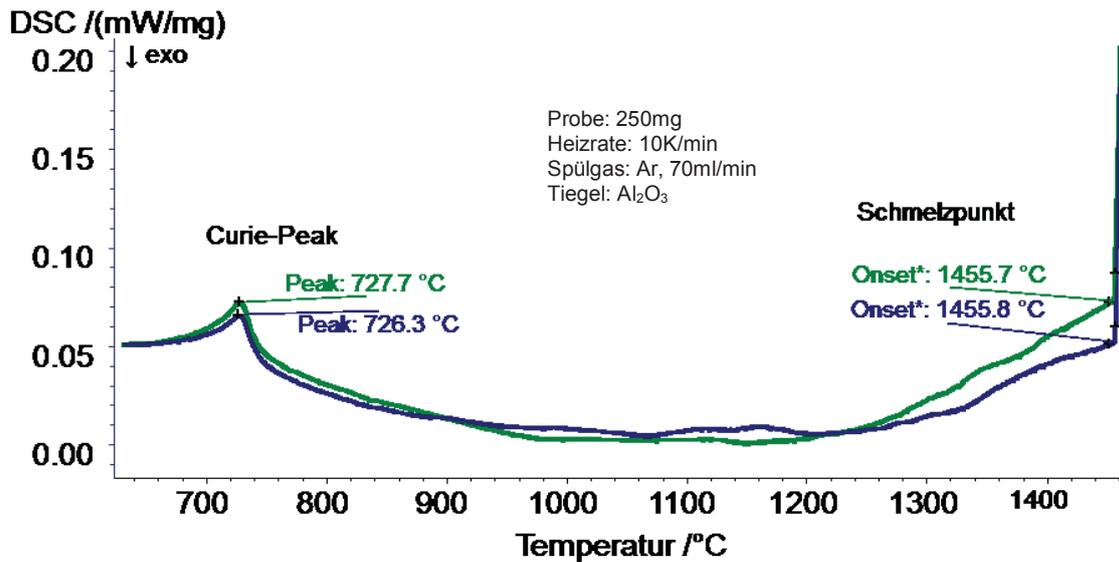


Abbildung 5-9: Verhalten der Legierung Fe-4%Si im Temperaturbereich 600-1500°C (Probenmasse 250mg, Heizrate 10K/min).

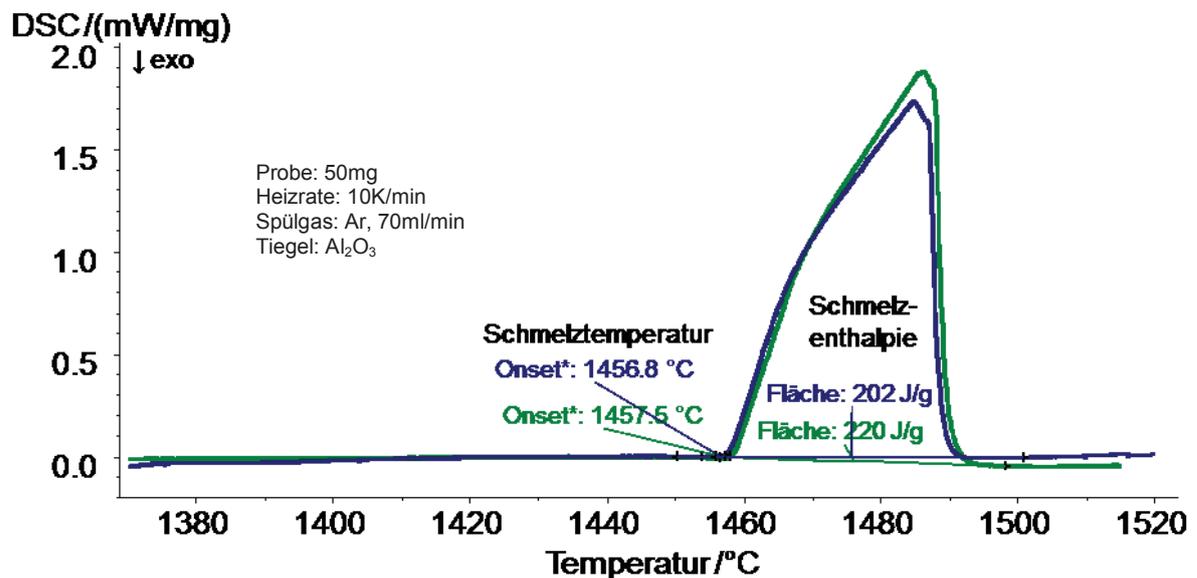


Abbildung 5-10: Schmelzpeak der Legierung Fe-4%Si (Probenmasse 50mg, Heizrate 10K/min).

5.4 Wärmekapazitätsmessungen

Wie schon in **Kapitel 3.2.1** beschrieben, sind für die Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität mittels DSC mindestens drei Messungen erforderlich. Anfänglich erfolgt die Ermittlung des Leersystems, darauf schließen Saphir- und Probenmessung an. Der dabei

verwendete zylindrische Saphirstandard stammt aus dem Kalibrierset für Wärmekapazitätsmessungen der Firma NETZSCH Gerätebau GmbH („Set of Standard Sample for Calibration Measurements (c_p)“) und besitzt eine Masse von 84,45mg mit einem Durchmesser von 5,2mm und einer Höhe von 1mm.

Die in den nachfolgenden Kapiteln beschriebenen Wärmekapazitätsverläufe beinhalten eine zusätzliche Messung einer Platinreferenz mit bekannten c_p -Werten. Diese dient ausschließlich dafür um die Messunsicherheit und Qualität der Teilmessungen zu bewerten, entsprechend **Kapitel 4.5**. Die zylindrische Pt-Referenz besitzt eine Masse von 627,25mg ($d=5\text{mm}$, $h=1,5\text{mm}$), stammt von der Firma ÖGUSSA (Österreichische Gold- und Silber-Scheideanstalt GmbH) und wurde auf die thermische Masse des Saphirstandards angepasst. Eine ausführliche Erklärung dazu ist in **Kapitel 4.1.2** beschrieben. Auch die Massen der Proben sind mit $130\pm 10\text{mg}$ dementsprechend ausgeführt. Da die Proben entweder direkt aus dem Gussmaterial hergestellt werden, oder verschiedene Wärmebehandlungszustände besitzen, wird jede Probenmessung wiederholt. Dadurch ergibt sich folgender Gesamtablauf für die Ermittlung der Wärmekapazität:

Leer → Saphir → Platin → Probe 1x → Probe 2x

Die für die Messung verwendeten Einstellungen sind im **Kapitel 4.1.5** beschrieben und sind in **Tabelle 4-2** zusammengefasst. Weitere Informationen zur Probenfertigung und Reinigung sowie der detaillierte Ablauf der Wärmekapazitätsmessungen und auch deren Auswertung ist im **Anhang** in den Verfahrensanweisungen «Probenfertigung und Vorbereitung für die Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität» sowie «Versuchsdurchführung und Auswertung von Wärmekapazitätsmessungen mittels NETZSCH DSC404 F1 *Pegasus*» beschrieben. Alle Auswertungen werden unter Berücksichtigung der Methode nach ASTM 1296-11 durchgeführt.

Die in diesem Kapitel nachfolgenden Legierungen werden in zwei verschiedenen Zuständen untersucht. Die erste Probe wird direkt aus dem Gusszustand des Werkstoffes entnommen, während die Proben mit der Zusatzbezeichnung „WBH“ einer Wärmebehandlung unterzogen wurden. Dabei wurde bei 1200°C für eine Dauer von 2h diffusionsgeglüht und anschließend langsam auf Raumtemperatur abgekühlt.

Weiters weisen die Berechnungen von ThermoCalc (TCFE7) und FactSage (SGTE2014) der Legierungen Fe-Si und Fe-Al keine Unterschiede auf, weshalb nur die Werte aus ThermoCalc dargestellt werden.

5.5 Fe – 4%Si

In **Abbildung 5-11** ist der Vergleich des Guss- und des diffusionsgeglühten Zustandes der Legierung Fe-4%Si mit den Werten aus ThermoCalc (TCFE7) dargestellt, wobei zwischen den beiden verschiedenen Ausgangszuständen kein Wärmekapazitätsunterschied zu erkennen ist.

Zwischen 200 und 400°C zeigt ThermoCalc eine sehr gute Übereinstimmung mit der Legierung Fe-4%Si (innerhalb der Messunsicherheit). Bei höheren Temperaturen nimmt der Einfluss des Curie-Peaks zu, d.h. die Wärmekapazität hängt stärker von der Temperatur ab. Die Peaktemperatur liegt in der experimentellen Messung mit 738°C höher als bei ThermoCalc mit 712°C. Ab 800°C gleichen sich die Wärmekapazitätswerte wieder aneinander an und stimmen bis zum Ende der Messung bei 1050°C exakt überein.

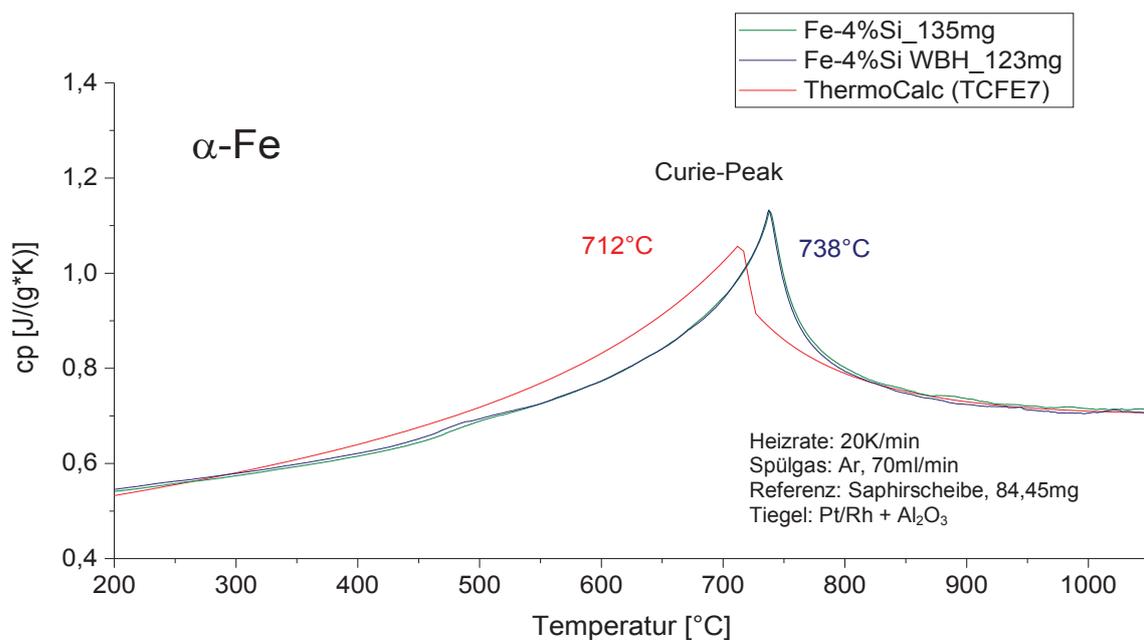


Abbildung 5-11: Wärmekapazitätsmessung von Fe-4%Si (Heizrate 20K/min) und Vergleich mit ThermoCalc.

5.6 Fe – 11,2%Si

In **Abbildung 5-12** ist die ermittelte spezifische Wärmekapazität der Legierung Fe-11,2%Si dargestellt. Bei 1167°C tritt laut TCFE7 Datenbank ein Übergang der geordneten FeSi-Phase (B2) in die ungeordnete krz-Phase ein, entsprechend **Abbildung 5-2**. Dieses Ordnungsphasengebiet bildet sich laut Yu et al. [59] bei höherlegierten Eisensilizium-

legierungen und lässt sich durch geeignete Wärmebehandlungen unterdrücken. Ab 6%Si reichen lange Diffusionsglühzeiten und hohe Abschreckraten nicht mehr aus und die extrem spröde, geordnete FeSi-Phase tritt auf.

Bei der Legierung Fe-11,2%Si korreliert ThermoCalc mit den Messung nur bis 300°C. Danach nimmt der Einfluss der ferro-paramagnetische Umwandlung zu, wobei sich die Peaktemperaturen nur um 9°C unterscheiden. Bei 1167°C sollte laut ThermoCalc der Ordnungsphasenübergang stattfinden. Bis zu dieser Temperatur wurde jedoch nicht gemessen. Es tritt aber eventuell eine Umwandlung bei 960°C auf. Der Beginn des Übergangs lässt sich nicht genau erkennen, da in diesem Bereich der Curie-Peak eine stark abfallende Flanke besitzt. Ob es sich dabei tatsächlich um den Ordnungsphasenübergang handelt, ist durch die alleinige Verwendung der DSC-Methode nicht feststellbar. Auch bei 1000°C weicht, durch das Abklingen des gemessenen Umwandlungspeaks, ThermoCalc mit 0,07J/(g*K) signifikant von der Messung ab.

Der Gusszustand unterscheidet sich vom diffusionsgeglühten dadurch, dass die bei 960°C beobachtete Umwandlung geringer ausfällt. Ob es bei noch längeren Glühzeiten zu einem vollständigen Verschwinden dieser Umwandlung kommt ist derzeit noch unklar.

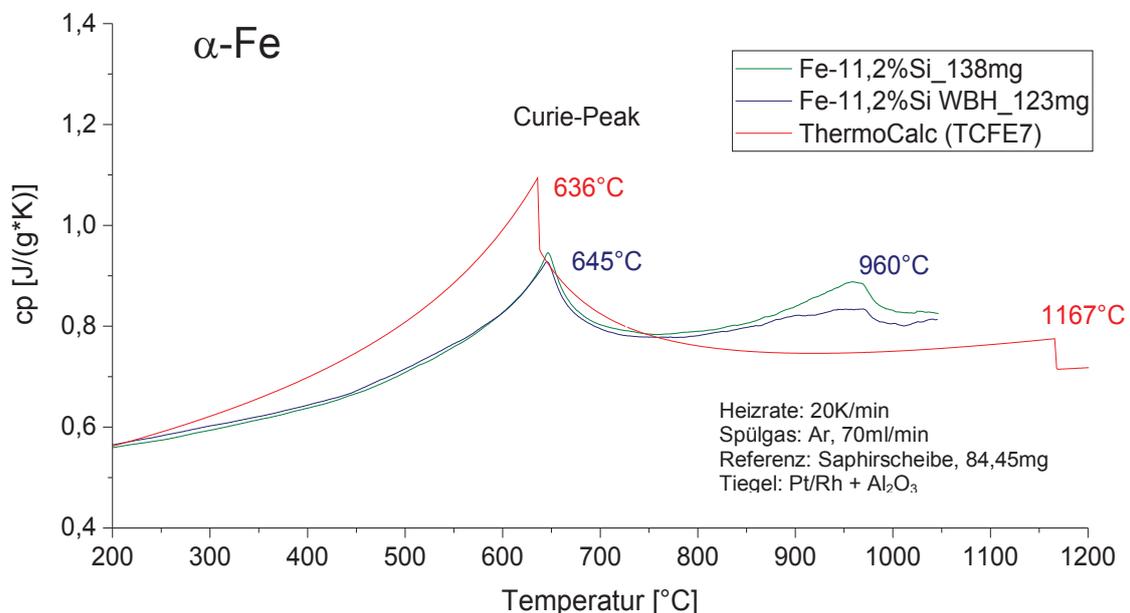


Abbildung 5-12: Wärmekapazitätsmessung von Fe-11,2%Si (Heizrate 20K/min) und Vergleich mit ThermoCalc.

5.7 Fe – 10,8%Al

Ähnlich den Fe-Si-Legierungen tritt auch bei Stählen mit höheren Aluminiumgehalten ein Ordnungsphasengebiet auf. Laut Palm [60] sind zwei verschiedene Modifikationen möglich. Die geordnete krz-FeAl-Phase (B2) entsteht ab einem Gehalt von ca. 5% Aluminium unter 200°C, entsprechend **Abbildung 5-3**. Diese ist bei höheren Al-Gehalten auch bei steigenden Temperaturen stabil. Weiters ist, bei Aluminiumgehalten von 15%, die Bildung der intermetallischen Phase Fe₃Al (D03) unterhalb von 552°C möglich.

ThermoCalc zeigt eine gute Übereinstimmung mit Fe-10,8%Al bei niedrigen Temperaturen (unter 200°C) sowie im HT-Bereich bei 850°C bis zum Ende der Messung, entsprechend **Abbildung 5-13**. Laut den Berechnungen tritt die Ordnungsphase (BCC_B2) bei einer Temperatur von 827°C auf. Dieser Phasenübergang ist in den Messungen nicht erkennbar, es existiert jedoch eine Umwandlung bei ca. 350°C. Diese ist bei der diffusionsgeglühten Probe stärker ausgeprägt als bei der Probe im Gusszustand. Weiters liegt die Peaktemperatur der Curieumwandlung laut ThermoCalc bei 655°C, wobei bei den experimentell bestimmten Legierungen die Curietemperaturen um 21 und 27°C höher liegen und auch deutlich geringere Wärmekapazitätswerte zeigen.

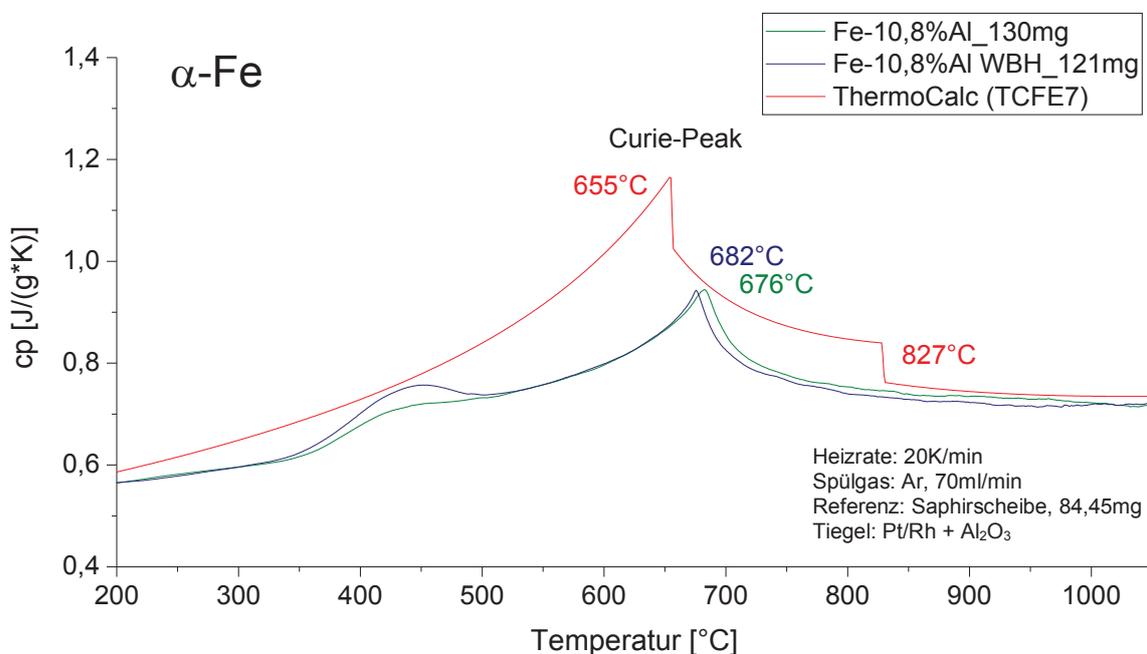


Abbildung 5-13: Wärmekapazitätsmessung von Fe-10,8%Al (Heizrate 20K/min) und Vergleich mit ThermoCalc.

5.8 Fe – 19,7%Mn

Die Wärmekapazitätsmessungen von Fe-Mn Legierungen werden durch die starke Neigung des Mangans bei höheren Temperaturen abzdampfen beeinflusst. **Abbildung 5-14** zeigt die Auswirkung der Mn-Abdampfung auf die Innenseite des Pt-Tiegels. Die Auswirkung des Manganverlustes auf die Messung ist jedoch zu gering für eine signifikante Veränderung der c_p -Werte.

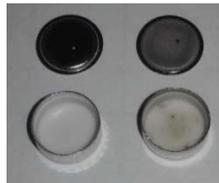


Abbildung 5-14: Abdampfverhalten von Mangan, sauberer Tiegel (rechts), verunreinigter Tiegel (links).

In **Abbildung 5-15** ist der Wärmekapazitätsverlauf der Legierung Fe-19,7%Mn dargestellt. Während laut ThermoCalc die Austenitbildung bei 200°C beginnt und bei 515°C endet, liegt der gemessene Umwandlungsbeginn bei 175°C. Das Ende der Umwandlung ist nicht zu erkennen, wobei die c_p -Werte der Messung zwischen 200 und 500°C deutlich geringer ausfallen. Auch zwischen den verschiedenen Datenbanken gibt es erhebliche Unterschiede, wobei laut SGTE2014 der erste Austenit erst bei 250°C gebildet wird.

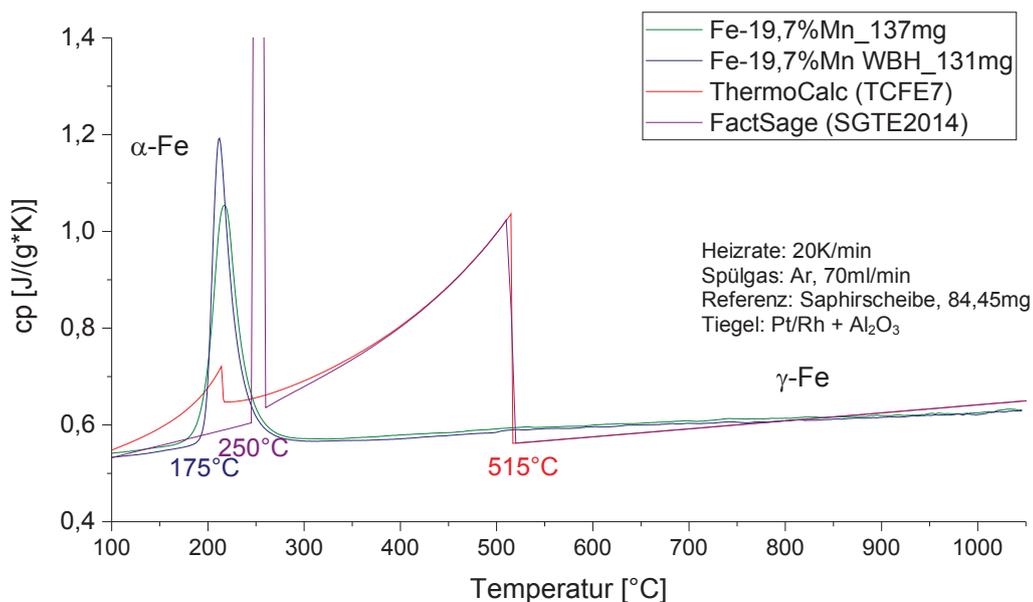


Abbildung 5-15: Wärmekapazitätsmessung von Fe-19,7%Mn (Heizrate 20K/min) und Vergleich mit ThermoCalc und FactSage.

Im HT-Bereich zwischen 515 und 1000°C korrelieren die berechneten c_p -Werte aus ThermoCalc und FactSage wieder mit den Messungen. Die diffusionsgeglühte Probe zeigt im Vergleich zum Gusszustand keine großen Differenzen, lediglich die Übergangstemperaturen und die Peaks sind leicht erhöht.

5.9 Fe – 10,8%Al – 22,0%Mn

In **Abbildung 5-1** ist der Vergleich der Legierung Fe-10,8%Al-22,0%Mn mit ThermoCalc (TCFE7) und FactSage (SGTE2014) dargestellt. Bereits die verschiedenen Datenbanken zeigen dabei erhebliche Unterschiede bei den $c_p^{(T)}$ -Werten. Während laut TCFE7 diese Legierung erst bei 414°C vollständig ferritisch vorliegt, ist dies bei SGT2014 schon bei 298°C zutreffend (=116°C Unterschied bei dem Ende der Ordnungsphasenumwandlung). Nach dem Umwandlungsende, bei 420°C, zeigen die Datenbanken Differenzen bis 0,1J/(g*K). Die eigenen Messungen besitzen erst bei 600°C das Umwandlungsende, wobei die Wärmekapazitätswerte diffusionsgeglühten Zustand leicht erhöht sind. Ab dieser Temperatur bis zum Ende der Messungen (Einphasengebiet) stimmen die beiden Datenbanken wieder mit den Messungen überein.

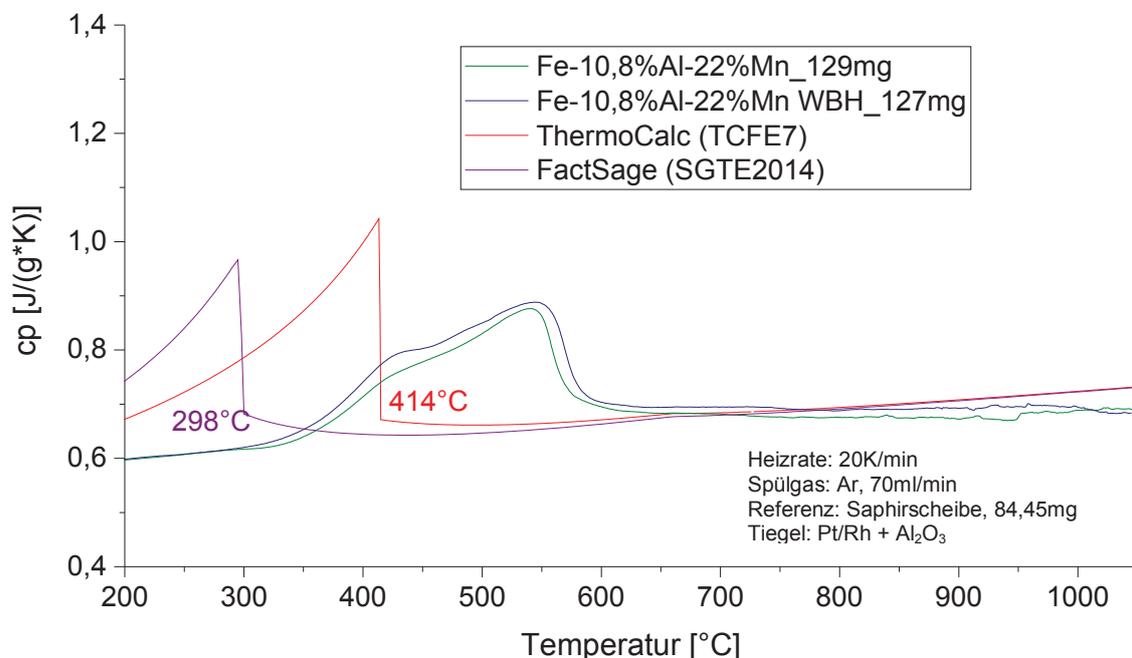


Abbildung 5-16: Wärmekapazitätsmessung von Fe-10,8%Al-22%Mn (Heizrate 20K/min) und Vergleich mit ThermoCalc und FactSage.

5.10 Diskussion der Ergebnisse

In **Abbildung 4-18** sind die Messergebnisse aller Versuchslegierungen sowie von Reineisen mit deren Messunsicherheiten dargestellt. **Abbildung 5-18** zeigt dabei einen Ausschnitt von 100-500°C. Wird die $\alpha \rightarrow \gamma$ Umwandlung der Fe-19,7%Mn-Legierung in diesem Bereich nicht betrachtet, sind die Wärmekapazitätsunterschiede durch die Legierungselemente erkennbar und aufgrund der geringen Messunsicherheit (siehe Fehlerbalken) in diesem Temperaturbereich auch eindeutig unterscheidbar. In **Abbildung 5-5**, welche die Wärmekapazitätsunterschiede der unterschiedlichen Legierungen laut ThermoCalc darstellt, ist der Einfluss der verschiedenen Elemente auf die Höhe der c_p -Werte in derselben Größenordnung. Nur Fe-11,2%Si und Fe-10,8%Al (beide 20 At.-%) unterscheiden sich bei den Messungen im Temperaturbereich bis 350°C nicht signifikant. Bei höheren Temperaturen führen die unterschiedlichen Umwandlungsverhalten zu stark differierenden Wärmekapazitätswerten. Die beiden manganhaltigen Legierungen zeigen, im Gegensatz zu den anderen Legierungen, durch die vollständige Austenitisierung bei geringen Temperaturen keinen charakteristischen Curie-Peak.

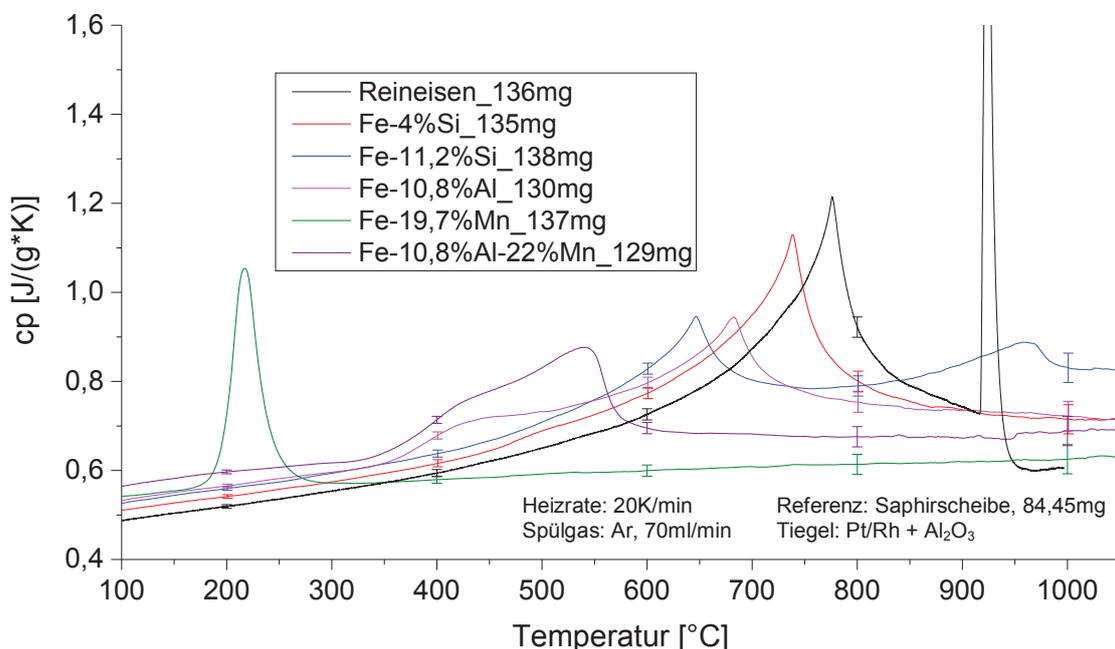


Abbildung 5-17: Vergleich der Wärmekapazitäten der Legierungen (Heizrate 20K/min).

Im HT-Bereich bei 1000°C (nach den Umwandlungsenden) ist die Auswirkung des Gehaltes der meisten Elemente auf die spezifische Wärmekapazität zu gering, um diese mit einer Messunsicherheit von 6% eindeutig unterscheiden zu können. Jedoch können

austenitische Legierungen (Reineisen, Fe-19,7%Mn) von den ferritischen (Fe-4%Si, Fe-10,8%Al, Fe-10,8%Al-22%Mn) unterschieden werden. Generell hat, bei gleichen Legierungsgehalten, ein austenitisches Gefüge bei 1000°C geringere c_p -Werte, als ein ferritisches.

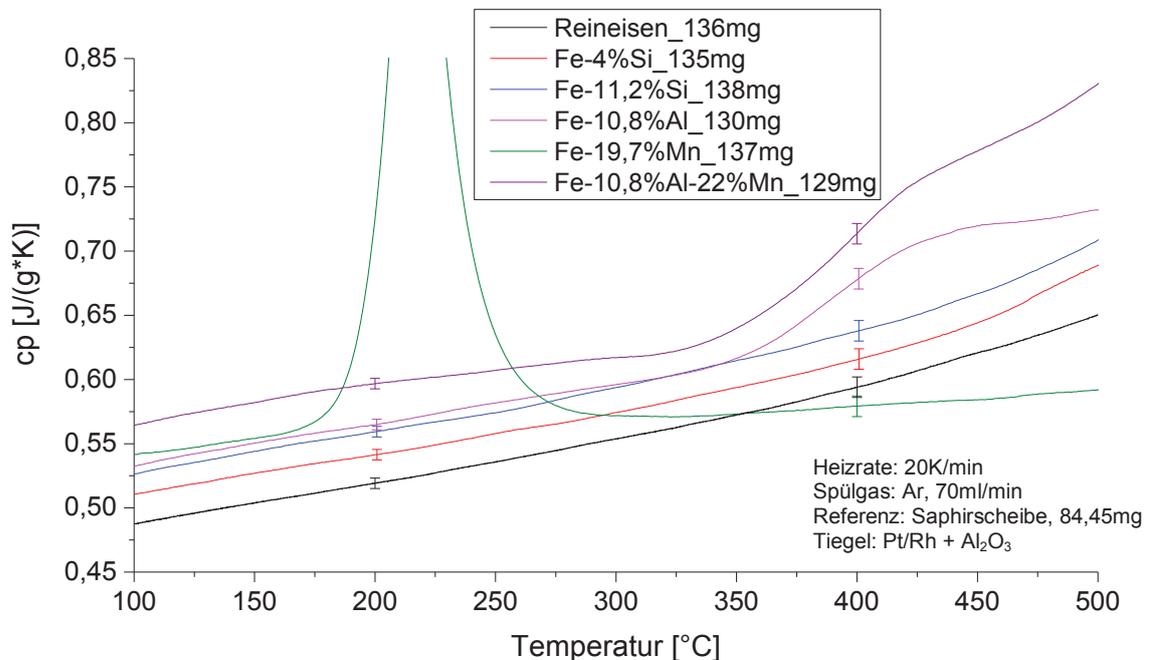


Abbildung 5-18: Vergleich der Wärmekapazitäten der Legierungen (Heizrate 20K/min) im Temperatureausschnitt von 100 bis 500°C.

In **Tabelle 5-4** ist ein Vergleich der „händischen“ c_p -Berechnung der Legierungen, wie in **Kapitel 2.1** beschrieben, und den ThermoCalc/FactSage-Berechnungen mit den Messungen in den Einphasengebieten bei 1000°C gegenübergestellt. Wie schon in **Kapitel 5.6** ausgeführt, weicht ThermoCalc im HT-Bereich nur von den Messungen der Legierungen Fe-11,2%Si ab. Bei den eigenen „händischen“ Berechnungen tritt dieses abweichende Verhalten sehr deutlich bei allen Fe-Si-Legierungen auf.

Tabelle 5-4: Vergleich der „händischen“ Berechnung und ThermoCalc (FactSage) mit den Messungen bei 1000°C.

Legierung	Messung [J/(g*K)]	eigene Berechnung		ThermoCalc (TCFE7)	
		cp-Wert [J/(g*K)]	Abweichung [%]	cp-Wert [J/(g*K)]	Abweichung [%]
Fe-4%Si	0,712	0,641	10,0	0,709	0,4
Fe-11,2%Si	0,830	0,661	20,4	0,750	9,6
Fe-11,2%Si WBH	0,812	0,661	18,6	0,750	7,6
Fe-10,8%Al	0,719	0,71	1,3	0,735	2,2
Fe-19,7%Mn	0,627	0,638	1,8	0,642	2,4
Fe-10,8%Al-22%Mn	0,688	0,721	4,8	0,724	5,2

Aufgrund der Messungen der binären und ternären Legierungen können zusammenfassend folgende Aussagen getroffen werden:

- Bei den Legierungen Fe-4%Si, Fe-11,2%Si und Fe-10,8%Al sind die Berechnungen von ThermoCalc (TCFE7) und FactSage (SGTE2014) ident. Bei den manganhaltigen Legierungen Fe-19,7%Mn und Fe-10,8%Al-22%Mn treten größere Differenzen im Gebiet der $\alpha \rightarrow \gamma$ Phasen-, bzw. der Ordnungsphasenumwandlung auf, die Einphasengebiete stimmen jedoch überein.
- Alle Legierungen zeigen außerhalb der Umwandlungsgebiete (Curie + $\alpha \rightarrow \gamma$), in den Einphasengebieten (α - oder γ -Fe), eine gute Übereinstimmung mit ThermoCalc und FactSage innerhalb der Messunsicherheit. Größere Differenzen treten nur bei der Legierung Fe-11,2%Si auf, bei der es im Messbereich auch zur Bildung einer Ordnungsphase kommen kann.
- Alle Legierungen besitzen im Gusszustand und im diffusionsgeglühten Zustand dieselben c_p -Werte. Leichte Unterschiede sind nur bei den Ordnungsphasenübergängen erkennbar.
- Die Elemente Silizium, Aluminium und Mangan erniedrigen die c_p -Werte von Reineisen in den Einphasengebieten. Dabei bestätigen die Messungen den gleichen Trend der Wirkung der Elemente, welcher von ThermoCalc / FactSage berechnet wurde. Bei 1000°C können, aufgrund der Messunsicherheit von 6%, nur Aussagen getroffen werden, ob die Legierung austenitisch oder ferritisch vorliegt.

6 Messung von Industrielegierungen

Nach der Messung der binären Legierungen erfolgt die Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität von Multikomponentensystemen. Beginnend bei Roheisen und Grauguss wurden auch TRIP und TWIP Legierungen sowie unterschiedliche Werkzeugstähle gemessen und diese mit den Berechnungen aus ThermoCalc (TCFE7) und FactSage (SGTE2014) gegenübergestellt. Weiters wird, um Vergleichsmessungen zu erhalten, die spezifische Wärmekapazität eines ausgewählten Werkstoffes von einer zweiten Forschungseinrichtung mittels DSC bestimmt. Die Probenfertigung, Reinigung, Messung und Auswertung der eigenen c_p -Messungen erfolgt entsprechend der Verfahrensanweisungen «Probenfertigung und Vorbereitung für die Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität» sowie «Versuchsdurchführung und Auswertung von Wärmekapazitätsmessungen mittels NETZSCH DSC404 F1 *Pegasus*», welche im **Anhang** beschrieben werden. Alle Auswertungen werden mittels standardisierter Saphir-Methode nach ASTM E1269-11 durchgeführt. Weitere Ergänzungen dazu sind in **Kapitel 5.4** geschildert.

6.1 Vergleichsmessungen mit dem ÖGI

Um die Wärmekapazitätsmessungen und Messunsicherheiten der eigenen experimentellen Untersuchungen dieser Arbeit mit einer anderen Forschungseinrichtung (akkreditierte Prüfstelle) gegenüberstellen zu können, wurde der c_p -Verlauf der Stahlsorte X15CrNiSi25-20 auf dem ÖGI (Österreichisches Gießerei Institut) bestimmt. Die Messung und Auswertung wurde auf einer DSC-Anlage der Firma Netzsch GmbH (Netzsch DSC 404) mit einem Platin-Ofen durchgeführt. Der verwendete Probenträger (Pt/Rh, Typ: S) gleicht

aber dem der eigenen Messungen. Eine Zusammenstellung der bei den Versuchen verwendeten Messparametern ist in **Tabelle 6-1** dargestellt.

Tabelle 6-1: Vergleich der Messeinstellungen zwischen ÖGI mit den eigenen Messungen.

Messeinstellungen	eigene Messungen	ÖGI
Probengeometrie	Würfel a=3,5mm; h=1,4mm	Scheibe d=6mm h=1,5mm
Probenmasse	130mg	330mg
Heizrate	20K/min	20K/min
max. Temperatur	1050°C	1200°C
Referenz	Saphirstandard	Saphirstandard
Tiegel	Pt + Al ₂ O ₃	Pt + Saphirscheibe

Der größte Unterschied zu den eigenen Messungen besteht in den Abmessungen der Probe. Durch die Benützung von Pt-Tiegel ohne Inlayer konnte eine größere Probenmasse von 330mg verwendet werden. Dabei wurden die Aufheiz- und Abkühlkurven von vier verschiedenen Proben in jeweils unterschiedlichen Temperaturbereichen gemessen. Von den Messungen aus dem niederen Temperaturbereich (100-400°C), dem mittleren Temperaturbereich und dem HT-Bereich (770-1200°C) wurden jeweils die geglätteten Mittelwerte für die Auswertung eingesetzt. Bei höheren Temperaturen werden Saphirscheiben unterhalb und oberhalb der Proben platziert, um ein Verkleben der Proben mit dem Pt-Tiegel und dem Deckel zu verhindern.

In **Tabelle 6-2** ist die chemische Zusammensetzung der für die Vergleichsmessungen verwendeten austenitischen und hitzebeständige Stahlsorte X15CrNiSi25-20 (1.4841) dargestellt. Die Anwendungstemperatur beträgt üblicherweise zwischen 950 und 1150°C.

Tabelle 6-2: Chemische Zusammensetzung der Stahlsorte X15CrNiSi25-20.

	C [%]	Si [%]	Mn [%]	Cr [%]	Ni [%]
X15CrNiSi25-20	0,08	1,70	1,20	24,80	19,80

In **Abbildung 6-1** ist der c_p -Vergleich der Stahlsorte X15CrNiSi25-20 zwischen der eigenen Messung und dem ÖGI abgebildet. Beide Wärmekapazitätskurven sind in der Größenordnung des jeweiligen anderen Unsicherheitsbereiches, wobei sich auch die Messunsicherheiten größtenteils decken. Im Vergleich zum ÖGI haben die eigenen Messungen eine bessere Messungsgenauigkeit bei geringeren Temperaturen. Im HT-Bereich sind diese jedoch, durch einen stärkeren Anstieg der Messungsgenauigkeit, ident mit dem ÖGI. Da der c_p -Verlauf des ÖGI aus mehreren geglätteten Messkurven zusammengesetzt ist, besitzt dieser nicht die „Artefakte“ (Sprünge), welche in den eigenen Versuchen zu

beobachten sind. Im Bereich von 1100°C wurde bei den ÖGI-Messungen eine Umwandlung bestimmt. Da die Versuche dieser Arbeit nur bis zu Temperaturen von 1050°C durchgeführt wurden, ist diese Umwandlung nicht untersucht worden.

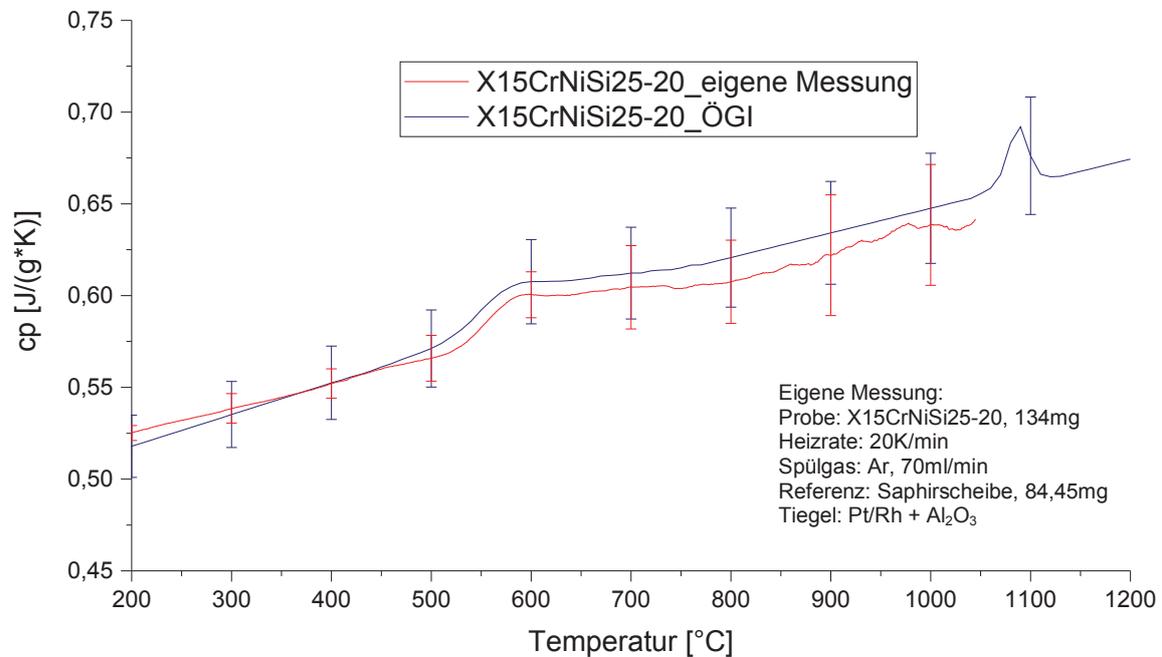


Abbildung 6-1: c_p -Vergleichsmessung von X15CrNiSi25-20 mit dem Österreichischen Gießerei Institut.

Im niederen Temperaturbereich treten, wie in **Abbildung 6-2** dargestellt, laut den Berechnungen von ThermoCalc (TCFE7) und FactSage (SGTE2014) vermehrt Phasenumwandlungen auf, sodass ein Vergleich mit den eigenen Versuchen nicht möglich ist. Ab 917°C stimmen die Messungen mit ThermoCalc (Phasengebiet von Austenit + $M_{23}C_6$) überein, jedoch nicht mit FactSage. FactSage nähert sich aber in diesem Temperaturbereich wieder an ThermoCalc an und beide sind ab 1000°C ident und liegen somit im Streubereich der Messung. Die letzte Auflösung der $M_{23}C_6$ -Karbide tritt laut ThermoCalc bei 1130°C ein, wodurch die c_p -Werte der Berechnung abfallen und wieder mit der ÖGI-Messung (eigene nur bis 1050°C) übereinstimmen. FactSage zeigt diese Umwandlung bis 1200°C nicht und liegt deshalb außerhalb des Messunsicherheitsbereiches.

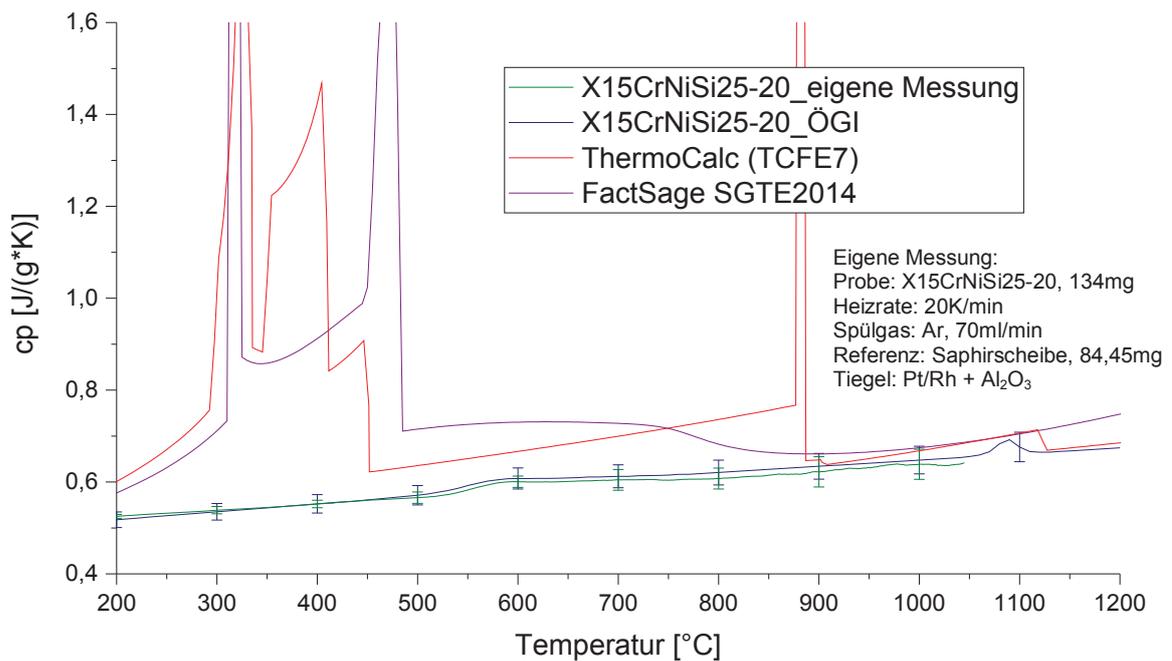


Abbildung 6-2: Vergleich der Wärmekapazität von X15CrNiSi25-20 (eigene Messung und ÖGI) mit ThermoCalc und FactSage.

6.2 Roheisen

In **Tabelle 6-3** ist die chemische Zusammensetzung zweier Roheisensorten (Bezeichnung A und B) aus unterschiedlicher Herkunft dargestellt, wobei **Abbildung 6-3** den c_p -Vergleich zwischen den beiden Roheisensorten mit den thermodynamischen Berechnungen darstellt.

Tabelle 6-3: Chemische Zusammensetzung der Roheisensorten A und B.

	C [%]	Si [%]	Mn [%]
Roheisen A	4,66	0,37	0,85
Roheisen B	4,32	0,53	1,11

Da die Berechnungen aus FactSage (SGTE2014) und ThermoCalc (TCFE7) vollständig übereinstimmen, wurden nur die c_p -Kurven aus ThermoCalc dargestellt, um eine bessere Übersicht zu erhalten. Dabei sind die Berechnungen beider Roheisensorten, bis auf einen um 12 °C tieferen $\alpha \rightarrow \gamma$ Umwandlungsbeginn bei der Zusammensetzung B, ident. Auch die eigenen Messungen unterscheiden sich nicht signifikant. Beim Vergleich mit ThermoCalc ist jedoch der c_p -Unterschied zwischen 400 und 700 °C deutlich erkennbar mit 6-15% Abweichung und auch die $\alpha \rightarrow \gamma$ Umwandlungstemperaturen weisen eine Verschiebung von 50 °C auf. Oberhalb der Umwandlung, im Austenitgebiet, und unter 400 °C liegen die

berechneten c_p -Kurven im Streubereich der gemessenen Daten. Dieses Resultat bestätigt, dass die mittels thermodynamischen Datenbanken berechneten c_p -Verläufe für α - und γ -Fe übereinstimmen.

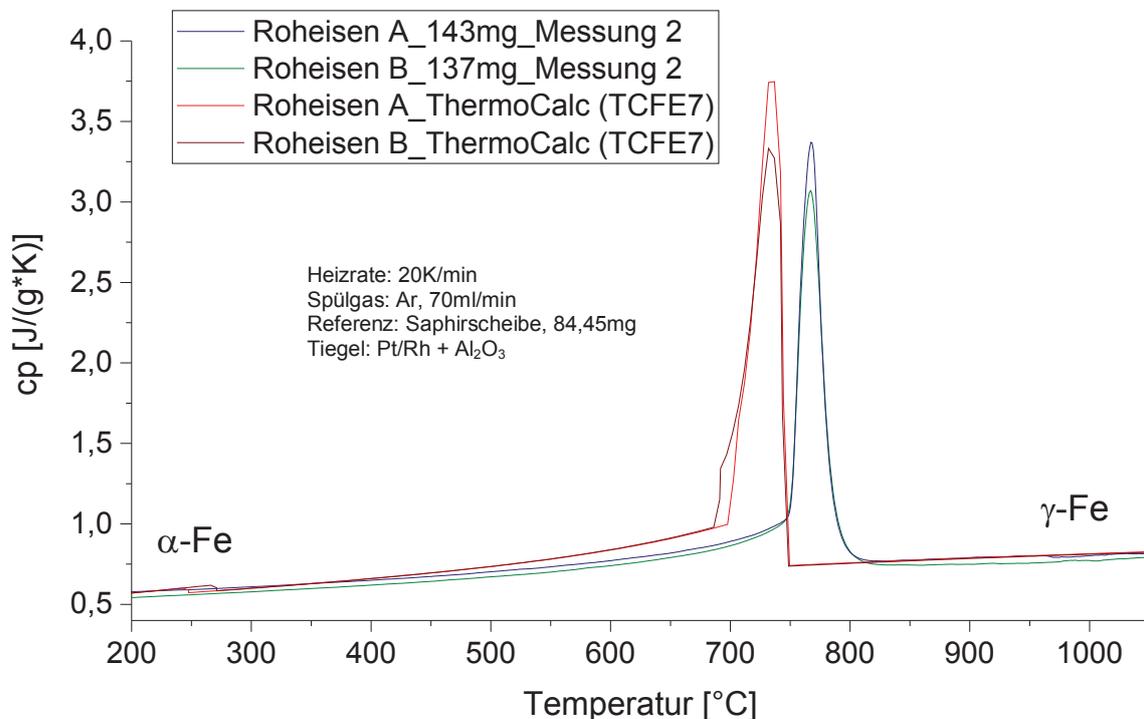


Abbildung 6-3: Vergleich der Wärmekapazität der Roheisenproben A und B mit ThermoCalc.

Die Probennahme erfolgte aus dem flüssigen Roheisen (Lollipop -Probe) und wurde in Wasser abgeschreckt. Dadurch ist ein großer Unterschied auch zwischen der ersten und zweiten c_p -Messung erkennbar, wobei beide unter 600°C übereinstimmen. Beim ersten Erwärmen der Proben ist die Wärmekapazität oberhalb von 600°C und auch der $\alpha \rightarrow \gamma$ Umwandlungspeak deutlich erniedrigt, entsprechend **Abbildung 6-4**. Ab 800°C nähern sich beide Kurven wieder aneinander an, haben jedoch einen knapp signifikanten Unterschied von 0,045J/(g*K) bei einer Messunsicherheit von $\pm 0,033$ J/(g*K). Dieser Unterschied der thermischen Vorbehandlung der Proben tritt bei beiden Roheisensorten auf und zeigt die Notwendigkeit, das vorhandene Probenmaterial entweder mehrmals zu Messen oder vorher eine Wärmebehandlung durchzuführen.

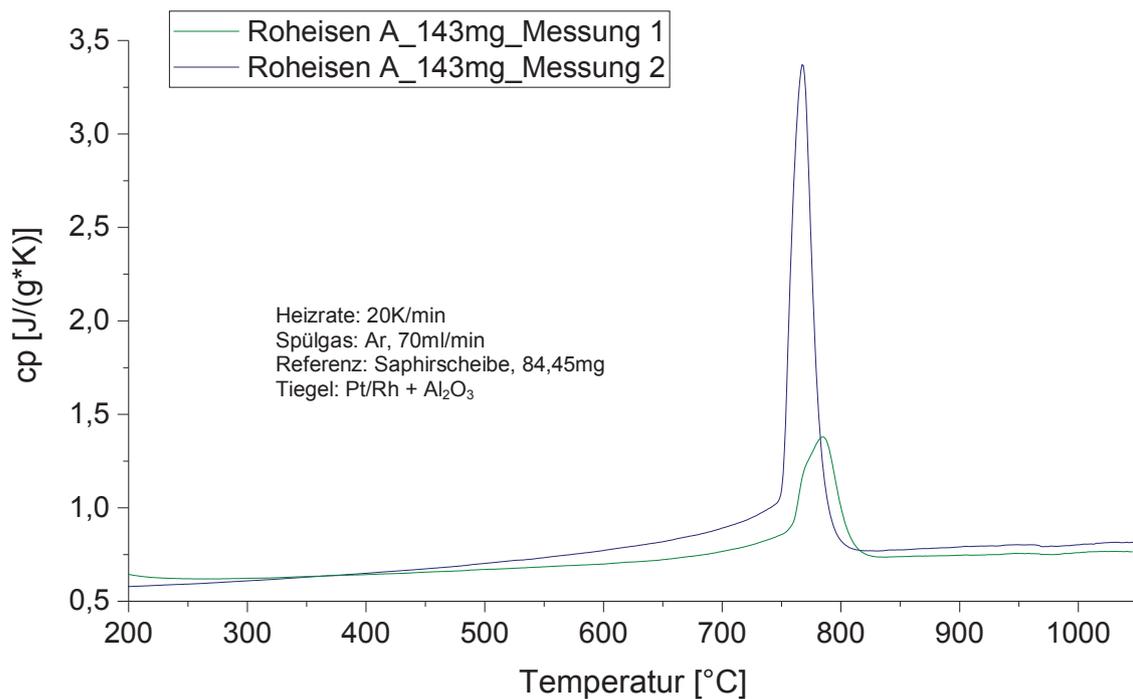


Abbildung 6-4: Vergleich der Wärmekapazitäten der ersten und zweiten Messung von Roheisenprobe A.

6.3 Grauguss

In **Abbildung 6-5** ist die c_p -Messung des Werkstoffes der am Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie verwendeten Stahlgusskokille im Vergleich mit den Literaturdaten [61] und ThermoCalc (ident mit FactSage) dargestellt. Die Zusammensetzung der Legierung wurde im chemischen Labor der voestalpine Stahl Donawitz GmbH durchgeführt und ist in **Tabelle 6-4** abgebildet.

Tabelle 6-4: Chemische Zusammensetzung von Grauguss.

	C [%]	Si [%]	Mn [%]	P [%]	Ni [%]
Grauguss	3,93	2,09	0,43	0,08	0,18

Bis 300°C, im Ferritbereich, stimmen die c_p -Kurven der drei verschiedenen Quellen miteinander überein. Vom Beginn der Messungen bis 600°C sind die Literaturdaten von Mills [61] ident mit den eigenen Messergebnissen, die c_p -Werte von ThermoCalc besitzen jedoch schon ab 300°C, mit 6% eine Abweichung, welche der Messunsicherheit entspricht. In höheren Temperaturbereichen nimmt die c_p -Änderung durch die Phasenumwandlung zu, sodass kein Vergleich möglich ist. Ab 900°C und somit dem Ende der $\alpha \rightarrow \gamma$

Phasenumwandlungen, stimmt ThermoCalc wieder mit den eigenen Messungen überein (4,5% Abweichung bei 1000°C), wobei die Literaturdaten von Mills [61] signifikant geringere Wärmekapazitäten aufweisen mit einer Differenz von 0,5J/(g*K).

Wie auch beim Roheisen, zeigt sich bei dieser Legierung ein erkennbarer Unterschied zwischen dem ersten Aufheizen und der Wiederholungsmessung der geglühten Probe. Dieser Unterschied ist vor allem im Austenitbereich erkennbar. Während die zweite Messung in diesem Bereich einen linearen Anstieg der Wärmekapazität besitzt, zeigt die erste Messung zuerst geringere und anschließend höhere c_p -Werte, wobei der Unterschied mit 4% innerhalb der Messunsicherheit liegt.

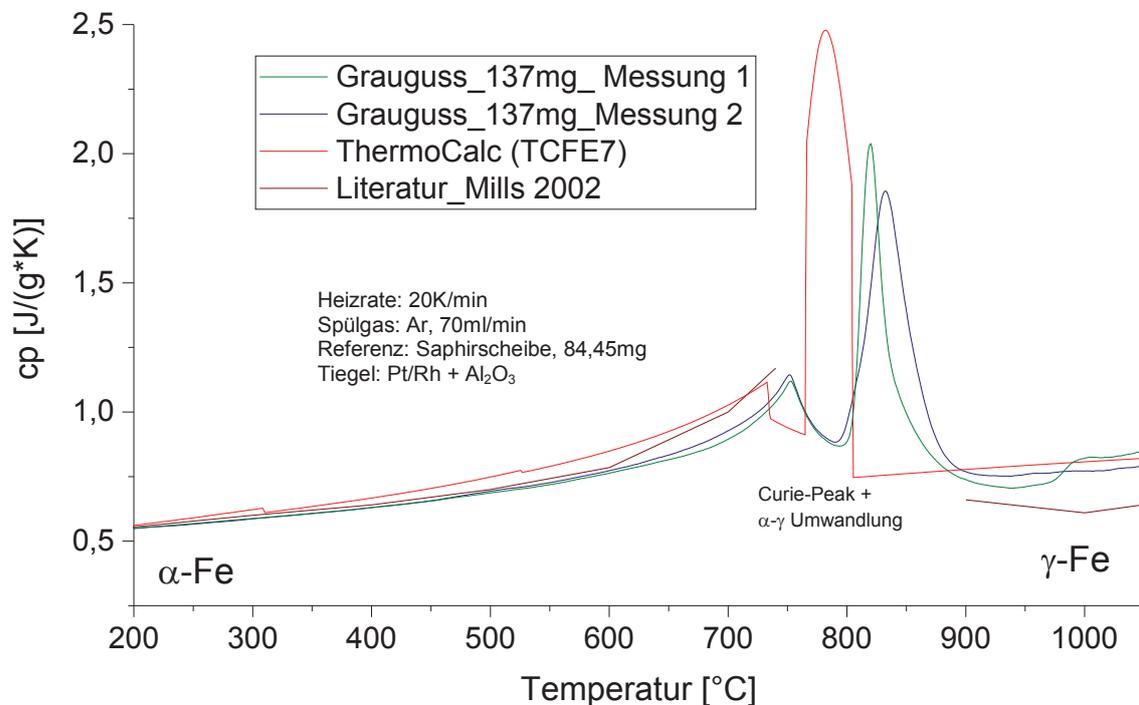


Abbildung 6-5: Vergleich der Wärmekapazität des Graugusskokillenwerkstoffes mit ThermoCalc und Literaturdaten [61].

6.4 TRIP-Stahl

Die in diesem Kapitel diskutierte TRIP-Legierung (TRansformation Induced Plasticity) wurde, identisch den binären Legierungen von **Kapitel 5.2**, mittels HFU hergestellt. Die Analyse der Legierungen erfolgte in der Abteilung Prüftechnik & Analytik der voestalpine Stahl Linz GmbH mittels optischer Emissionsspektrometrie (OES) und Verbrennungsanalyse (exaktere Bestimmung des C-Gehaltes). In **Tabelle 6-5** ist die chemische Zusammensetzung

der Fe-C-Si-Mn-Al Legierung, welche an einen kommerziellen TRIP-Stahl angelehnt ist, dargestellt. Diese Legierung weist jedoch keine Mikrolegierungselemente auf.

Tabelle 6-5: Chemische Zusammensetzung des TRIP-Stahls.

	C [%]	Si [%]	Mn [%]	Al [%]
TRIP	0,20	0,52	2,31	0,79

In **Abbildung 6-6** ist erkennbar, dass sich alleine das berechnete Umwandlungsverhalten von ThermoCalc (TCFE7) und FactSage (SGTE2014), im Gegensatz zu den bisherigen Legierungen, deutlich unterscheidet. Dabei sind die Wärmekapazitäten der verschiedenen thermodynamischen Berechnungen im Temperaturbereich zwischen 300 und 680°C mit bis zu 0,2J/(g*K) Differenz signifikant höher als jene der Messungen. Über 680°C erfolgt die $\alpha \rightarrow \gamma$ Umwandlung, welche bei ThermoCalc und FactSage zu geringeren Temperaturen verschoben ist. Dabei zeigt sich, dass der gemessene Peak der $\alpha \rightarrow \gamma$ Umwandlung ohne erkennbaren Onset und deutlich runder verläuft, als in den Berechnungen.

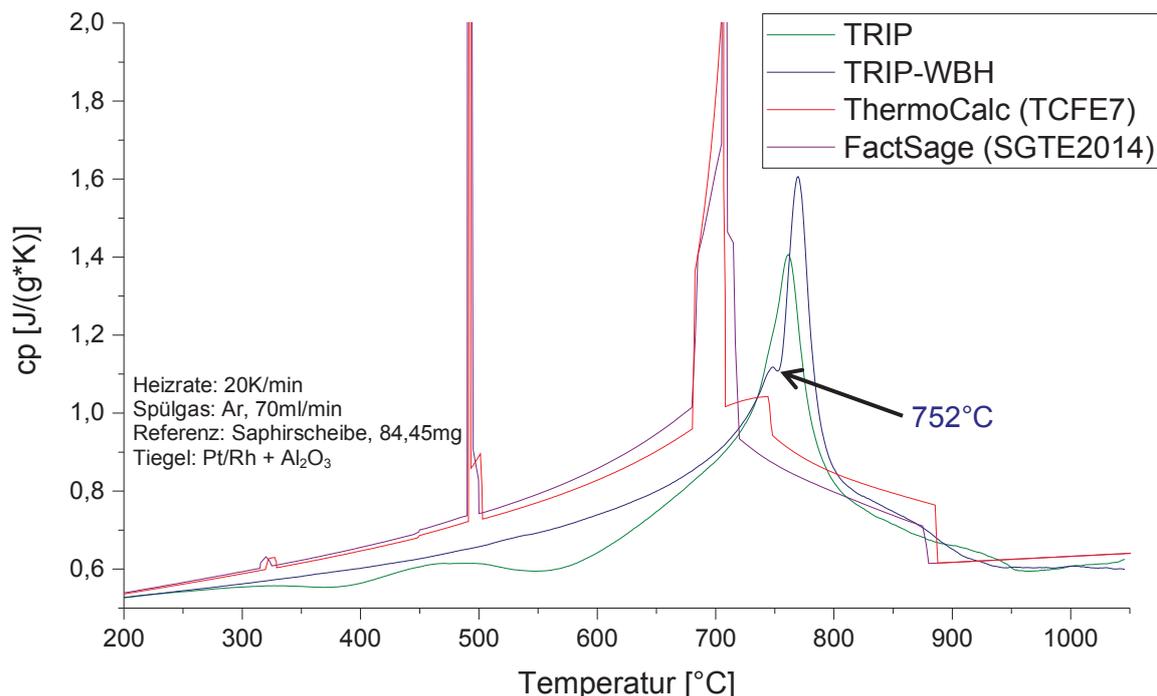


Abbildung 6-6: Vergleich der Wärmekapazität eines TRIP-Stahls (Gusszustand und WBH) mit ThermoCalc und FactSage.

Weiters wurde der Einfluss von verschiedenen Wärmebehandlungen auf den c_p -Verlauf untersucht. Eine Probe wurde direkt aus dem Gussmaterial (Bezeichnung TRIP) entnommen. Das Probenmaterial für die zweite Probe mit der Bezeichnung TRIP WBH

wurde für zwei Stunden bei 1200°C diffusionsgeglüht und danach langsam auf RT abgekühlt. Diese Wärmebehandlung zum Diffusionsglühen und Homogenisieren von Mikroseigerungen in HFU-Proben wurde in der Bachelorarbeit von Frau Karen Engel mit dem Titel „Bewertung und Optimierung der HFU-Probenqualität für die thermische Analyse“ (September 2013) beschrieben. Die verschiedenen Behandlungszustände zeigen signifikante Unterschiede der Wärmekapazität bis 800°C, wobei Differenzen von ca. 0,1J/(g*K) festgestellt werden konnten. Ab 900°C, im einphasigen γ -Gebiet, sind beide Messkurven ident und zeigen mit 3,5% Abweichung auch wieder eine sehr gute Übereinstimmung mit ThermoCalc und FactSage.

Da die Wärmekapazitätsmessungen der wärmebehandelten Probe und der rohen Probe große Unterschiede zeigen, werden zusätzlich Schlifffbilder gefertigt. Die Ätzung erfolgt dabei durch eine Pikrin-Lösung. Bei der Legierungsherstellung mittels HFU, wurde die Schmelze bei der Herstellung in eine Kupferkokille geschleudert, wo diese erstarrte. Dieser Vorgang und die weitere Abkühlung im Wasserbad ergeben sehr schnelle Abkühlraten und ein dendritisches Primärgefüge, entsprechend **Abbildung 6-7**. Bei der zweiten Probe erfolgte nach der Diffusionsglühung für 2h bei 1200°C eine langsame Ofenabkühlung mit 300K/h. Die dabei gebildete perlitisch-ferritische Struktur ist in **Abbildung 6-8** dargestellt.

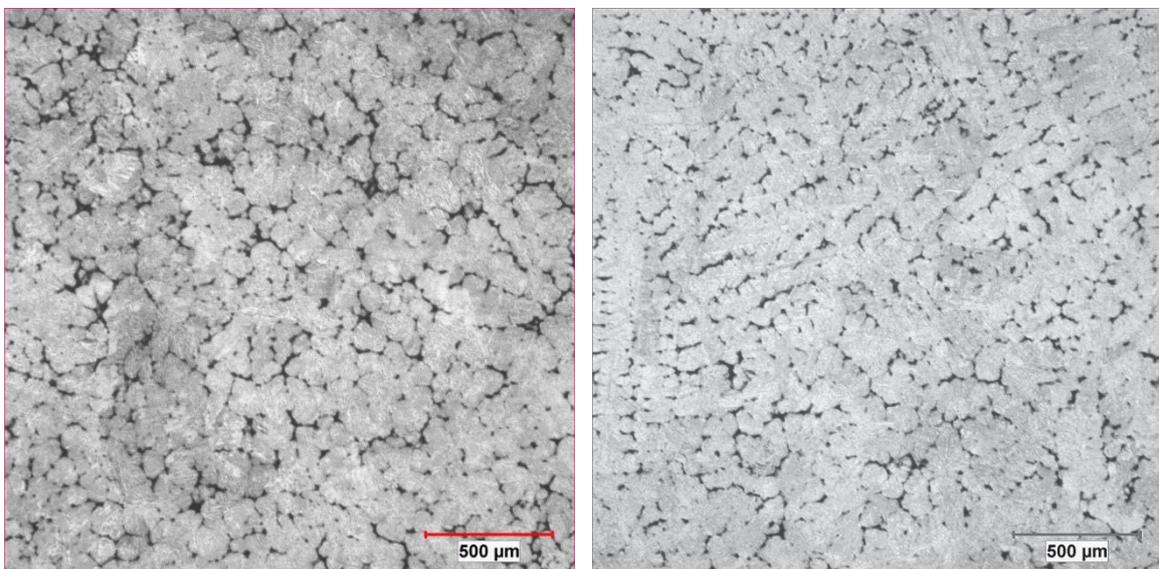


Abbildung 6-7: Gefügebilder des TRIP-Stahls der rohen HFU-Probe; dendritisches Primärgefüge aus der Mitte (links) und aus der Randschicht (rechts).

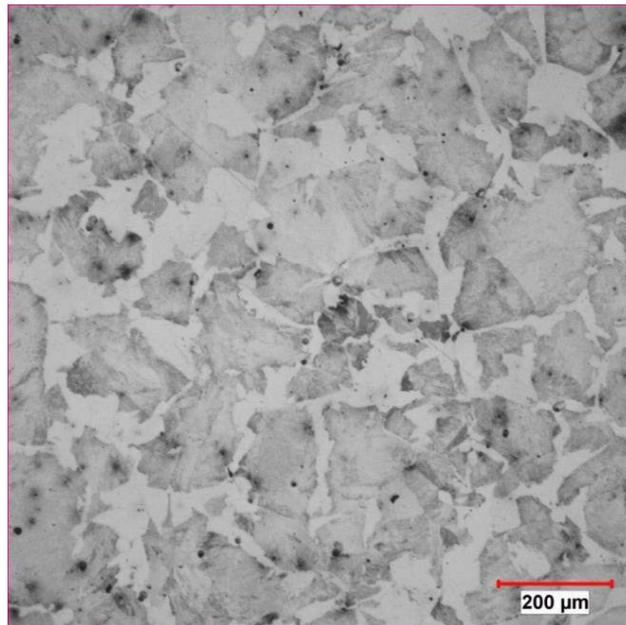


Abbildung 6-8: Gefügebild des TRIP-Stahls nach einer Diffusionsglühung 2h/1200°C;
Perlit (grau) + Ferrit (hell).

Bei dieser Legierung ist eine deutliche Verbesserung der DSC-Messung durch die Diffusionsglühung erkennbar. Diese zeigt sich in Form eines gleichmäßigeren c_p -Verlaufs vor dem Umwandlungspeak und einer eindeutigen Ausprägung von diesem. Der Umwandlungspeak, welcher bei der Probe im Gusszustand keinen erkennbaren Beginn und kein erkennbares Ende aufweist, bekommt durch die Wärmebehandlung ein anderes Erscheinungsbild. So zeigt sich bei 752°C ein ausgeprägter Onset, gefolgt von einer steilen Peakflanke, welche typisch für die $\alpha \rightarrow \gamma$ Umwandlung ist.

6.5 TWIP-Stahl

Die chemische Zusammensetzung des TWIP-Stahls (TWinning Induced Plasticity) ist in **Tabelle 6-6** dargestellt. Dabei handelt es sich um eine austenitische Stahlsorte, welche ein verbessertes Umformverhalten durch Zwillingsbildung besitzt. Dieser Werkstoff wird vor allem in der Automobilindustrie verwendet, da die Zwillingsbildung gleichzeitig eine hohe Verfestigung bewirkt. [62]

Tabelle 6-6: Chemische Zusammensetzung des TWIP-Stahls.

	C [%]	Si [%]	Mn [%]	Al [%]
TWIP	0,38	2,11	25,64	4,12

Die Messungen des TWIP-Stahls zeigen, entsprechend **Abbildung 6-9**, einen geringfügig ansteigenden c_p -Wert, welcher sich zwischen 200 und 1000°C im Bereich von 0,57-0,66J/(g*K) befindet. Weiters ist eine mögliche Phasenumwandlung bei 500°C erkennbar, welche in der vergrößerten Darstellung in **Abbildung 6-14** besser zu erkennen ist.

Im Gegensatz dazu stehen die ThermoCalc (TCFE7) und FactSage (SGTE2014) Berechnungen. Bei geringen Temperaturen führen die gleichzeitige Auflösung von Karbiden und die $\alpha \rightarrow \gamma$ Phasenumwandlung zu Sprüngen in den Berechnungen. Jedoch auch ohne diese Unstetigkeiten sind die c_p -Werte um bis zu 0,2J/(g*K) größer als in den Messungen. Ab dem Beginn des γ -Einphasengebietes, d.h. bei ThermoCalc (TCFE7) ab 700°C und bei FactSage (SGTE2014) ab 975°C, stimmen die Wärmekapazitätswerte der Datenbanken wieder mit den Messungen überein.

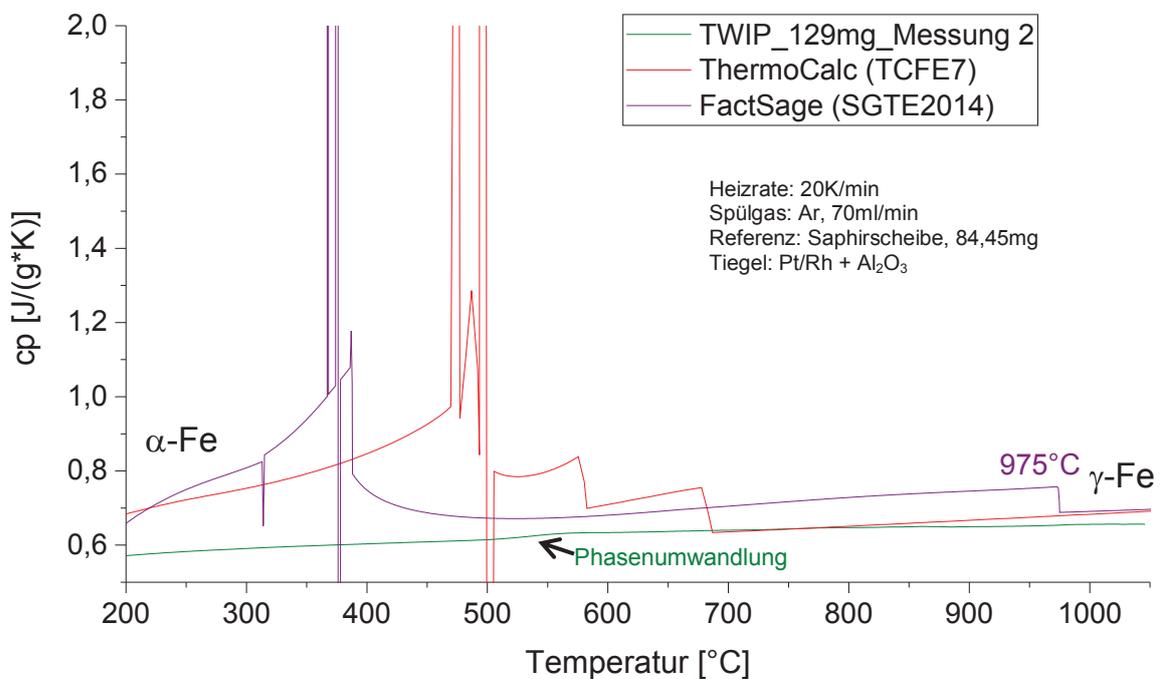


Abbildung 6-9: Vergleich der Wärmekapazität eines TWIP-Stahls mit ThermoCalc und FactSage.

6.6 Werkzeugstähle

Weiters wurden drei verschiedene Werkzeugstähle untersucht. Die chemischen Zusammensetzungen des nichtrostenden Stahls X1CrNiMoCuN20-18-7 (1.4547) sowie des Warmarbeitsstahls X40CrMoV5-1 (1.2344) und des Schnellarbeitsstahls HS2-9-1-8 (1.3247) sind in **Tabelle 6-7** zusammengefasst.

Tabelle 6-7: Chemische Zusammensetzung der Werkzeugstähle.

Stahlsorte	C [%]	Si [%]	Mn [%]	Cr [%]	Mo [%]	Ni [%]	N [%]	V [%]	W [%]	Cu [%]	Co [%]
X1CrNiMoCuN20-18-7	0,02	0,2	0,6	19,9	6,3	18,1	0,2	-	0,1	0,7	-
HS2-9-1-8	1,1	0,5	0,2	3,7	9,1	0,3	-	1,0	1,4	-	7,6
X40CrMoV5-1	0,4	1,0	0,4	5,1	1,2	0,3	-	0,9	0,1	-	-

In **Abbildung 6-10** ist der Vergleich der Wärmekapazitätsmessung der Legierung X1CrNiMoCuN20-18-7 mit ThermoCalc (TCFE7) und FactSage (SGTE2014) dargestellt. Da es sich um eine austenitische Stahlsorte handelt, verhält sich die Messung ähnlich dem TWIP-Stahl. Die c_p -Werte sind jedoch geringer und liegen zwischen 0,05 und 0,061 J/(g*K) bei 200-1000°C. Der Beginn einer Umwandlung konnte bei 500-550°C festgestellt werden, welche in **Abbildung 6-14** genauer zu erkennen ist. Die Berechnungen weisen, ohne Berücksichtigung der Sprünge, aufgrund von Karbidauflösungen und Phasenumwandlungen, bis zu doppelt so hohe c_p -Werte auf, als in den Messungen bestimmt werden konnte. Im Gegensatz zum TWIP-Stahl sind jedoch auch im HT-Bereich bis 1000°C signifikante Wärmekapazitätsunterschiede mit 0,13J/(g*K) oder 20% Abweichung erkennbar.

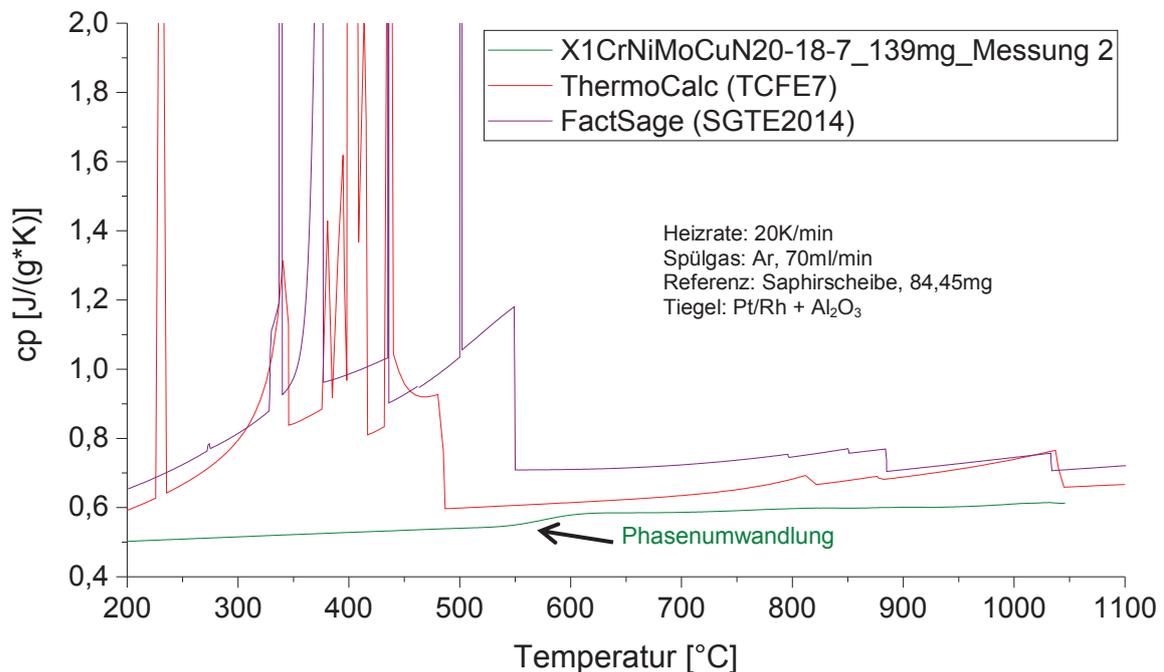


Abbildung 6-10: Vergleich der Wärmekapazität der Stahlsorte X1CrNiMoCuN20-18-7 mit ThermoCalc und FactSage.

In **Abbildung 6-11** und **Abbildung 6-12** sind die Messungen von HS2-9-1-8 sowie X40CrMoV5-1 im Vergleich mit ThermoCalc/FactSage dargestellt. Bereits im niedrigen Temperaturbereich bei 300°C sind die Unterschiede der thermodynamischen Berechnungen

zu den Messungen mit 8-14% höher als die erlaubten Messunsicherheiten. Wobei die Differenz bei der Stahlsorte X40CrMoV5-1 durch den Anteil der ferro-paramagnetischen Umwandlung größer ausfällt. Im HT-Bereich ab 900°C besteht wieder eine Übereinstimmung der Berechnungen mit den Messungen. Bei 1000°C beträgt die Abweichung beim Warmarbeitsstahl 0,1% und beim Schnellarbeitsstahl 3,3%.

Beide Stahlsorten haben einen gleichmäßigeren c_p -Verlauf beim ersten Erwärmen (Zustand nach dem Warmwalzen). Die Legierung HS2-9-1-8 zeigt bei der Messung 2 geringere c_p -Werte im niederen Temperaturbereich und einen exothermen Peak bei 750°C. Auch bei X40CrMoV5-1 sind die Wärmekapazitätswerte der Messung 2 zwischen 200 und 920°C geringer. Im HT-Bereich gleichen sich die verschiedenen Messdurchgänge bei beiden Stahlsorten und sind innerhalb des Unsicherheitsbereiches.

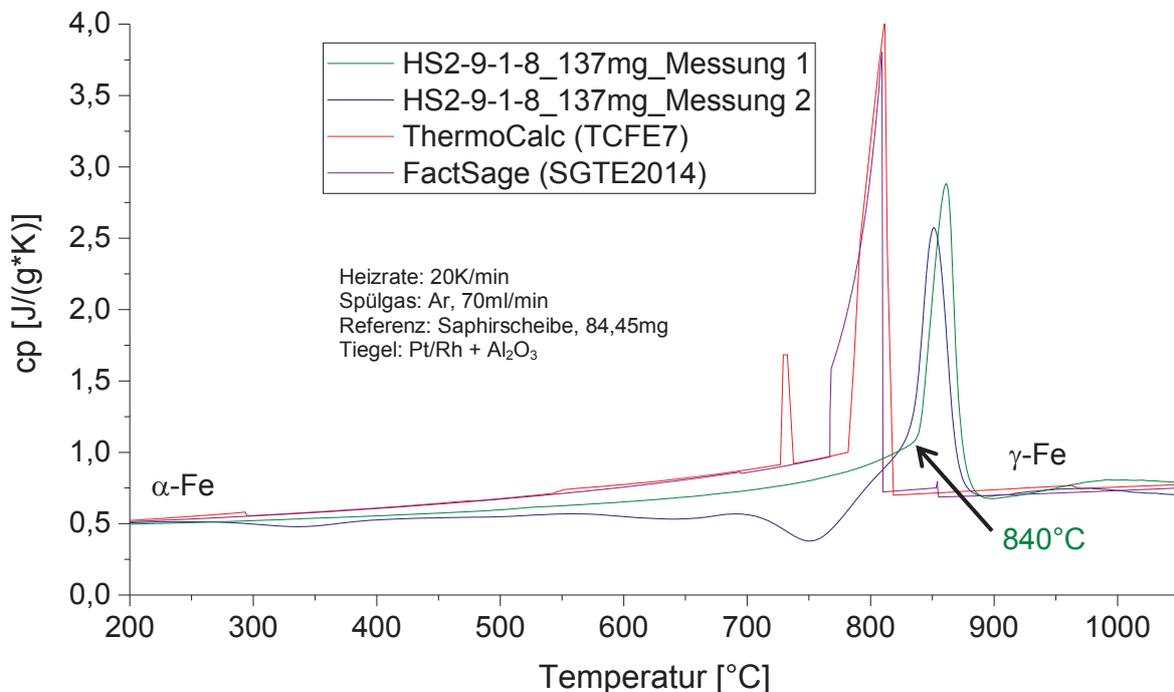


Abbildung 6-11: Vergleich der Wärmekapazität der Stahlsorte HS2-9-1-8 mit ThermoCalc und FactSage.

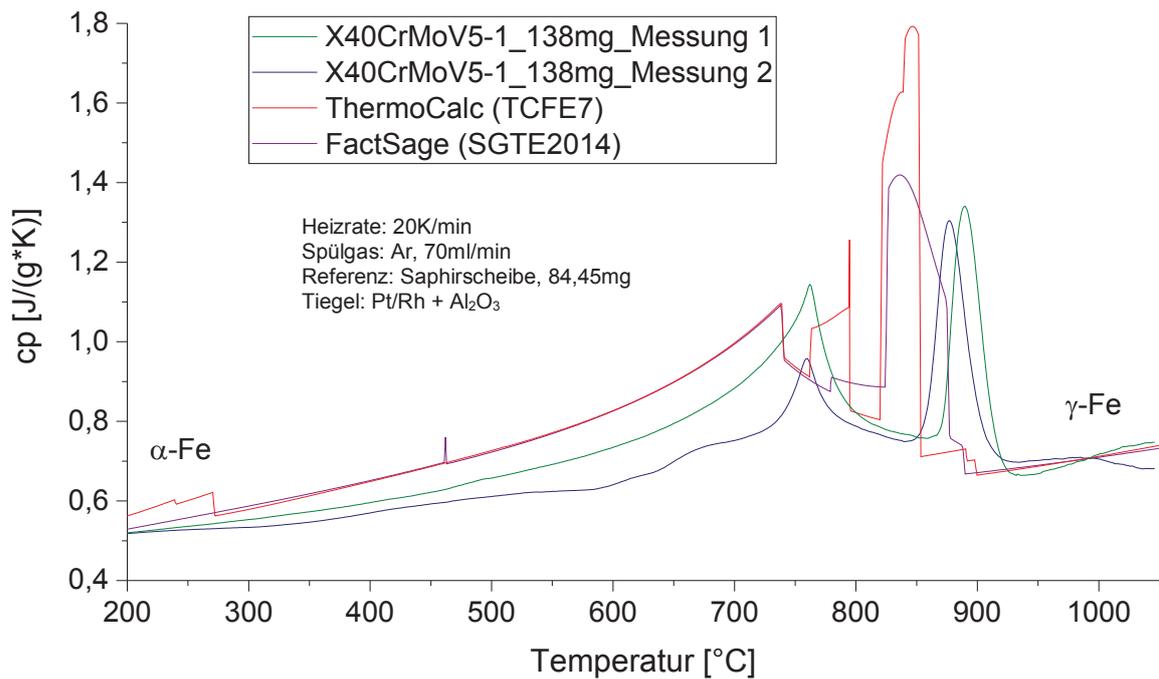


Abbildung 6-12: Vergleich der Wärmekapazität der Stahlsorte X40CrMoV5-1 mit ThermoCalc und FactSage.

6.7 Ventilstahl

In **Tabelle 6-8** ist die chemische Zusammensetzung des Ventilstahls X50CrMnNiNbN21-9 mit der Werkstoffnummer 1.4882 dargestellt.

Tabelle 6-8: Chemische Zusammensetzung des Ventilstahls (1.4882).

	C [%]	Si [%]	Mn [%]	P [%]	Cr [%]	Ni [%]	Mo [%]	Cu [%]	Nb [%]	N [%]
Ventilstahl	0,5	0,4	8,7	0,0	20,8	3,7	0,2	0,2	1,9	0,5

Abbildung 6-13 zeigt dabei den Vergleich der Wärmekapazitätsmessung mit ThermoCalc und FactSage, wobei der Ventilstahl durch beide thermodynamischen Datenbanken nur unzureichend beschrieben wird, mit Abweichungen von 13% bei 1000°C. ThermoCalc und FactSage zeigen stark unterschiedliche c_p -Verläufe zur Messung, mit durchgehend höheren Wärmekapazitäten und auch starken Differenzen untereinander. Da es sich um eine austenitische Stahlsorte handelt, ist in den Messungen der Anstieg der Wärmekapazität geringfügig von der Temperatur abhängig mit Werten zwischen 0,52-0,72J/(g*K) im Bereich bis 1000°C.

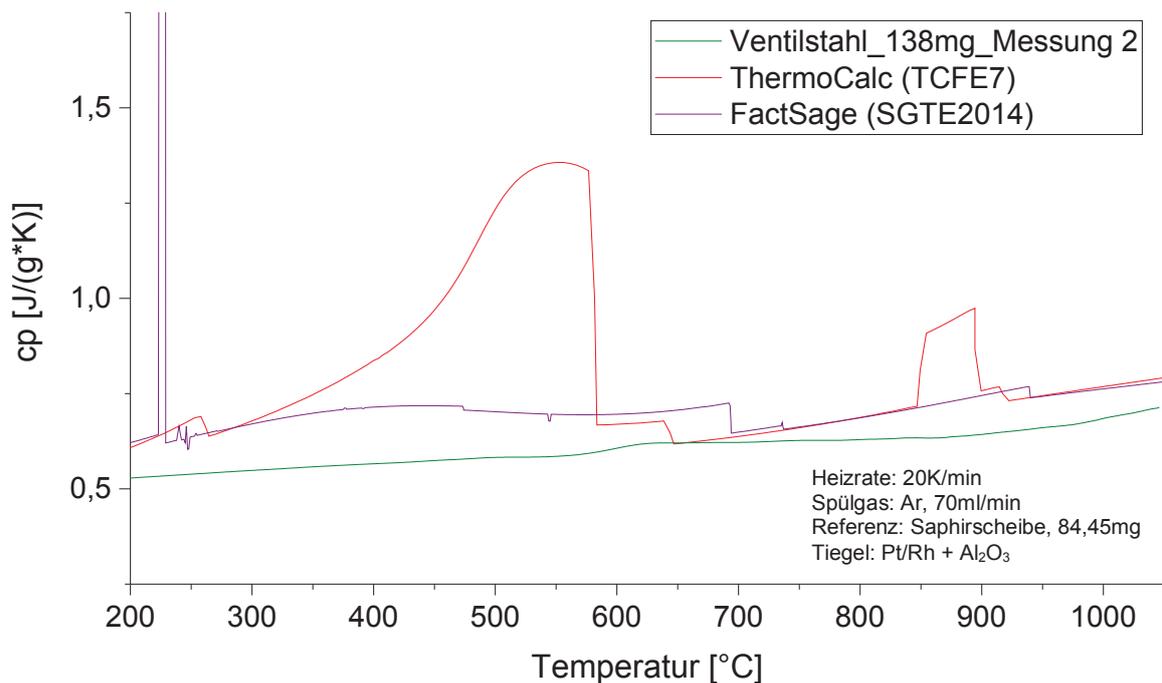


Abbildung 6-13: Vergleich der Wärmekapazität des Ventilstahls (1.4882) mit ThermoCalc und FactSage.

6.8 Diskussion der Ergebnisse

In **Abbildung 6-14** ist ein Vergleich aller austenitischen Stähle, welche im Zuge dieser Arbeit analysiert wurden, dargestellt. Bei dem nichtrostenden Stahl (X1CrNiMoCuN20-18-7), dem hitzebeständigen Stahl (X15CrNiSi25-20) sowie der TWIP-Legierung ist der Verlauf der c_p -Kurven ident, nur zu verschiedenen Wärmekapazitätswerten verschoben. Dabei besitzen die beiden letzteren Stahlsorten die gleichen Hauptlegierungselemente Chrom und Nickel, wohingegen der TWIP-Stahl ein anderes Legierungskonzept (Basis Fe – hoch Mn) aufweist. Der Ventilstahl besitzt mit den Elementen Fe-Cr-Mn-Ni eine Zusammensetzung innerhalb vom hitzebeständigen Stahl und der TWIP-Legierung, was sich auch durch den Vergleich der Messungen zeigt. In **Abbildung 6-14** sind weiters die Messunsicherheiten dargestellt. Dabei unterscheiden sich der nichtrostende Stahl und die TWIP-Legierungen signifikant, wobei der hitzebeständige Stahl und der Ventilstahl nur Differenzen im Bereich der Messunsicherheit zeigen.

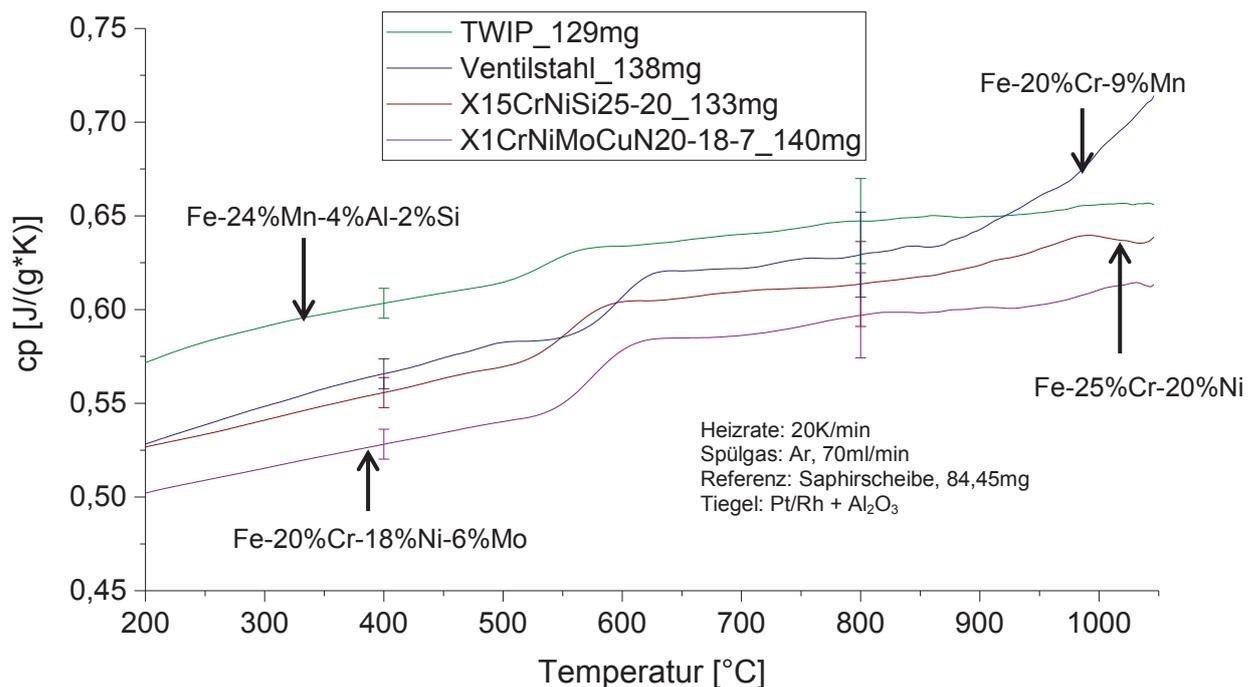


Abbildung 6-14: Vergleich der Wärmekapazitäten der austenitischen Stähle TWIP, Ventilstahl, X15CrNiSi25-20 und X1CrNiMoCuN20-18-7.

In den nachfolgenden Tabellen sind die Messungen der verschiedenen Industrielegerungen mit den thermodynamischen Berechnungen gegenübergestellt. Da ThermoCalc und FactSage außerhalb der Phasenumwandlungen sehr gute Übereinstimmung zeigen, wurden, nur im Falle von Abweichungen, die Werte aus FactSage in Klammern hinzugefügt. **Tabelle 6-9** stellt das Phasengebiet vor Umwandlungsbeginn (ferritisch) dar, wobei ergänzend die Differenz von ThermoCalc bei 300°C berechnet wurde. Die thermodynamischen Berechnungen stimmen bei beiden Roheisensorten mit 1 und 1,4% Abweichung innerhalb der Messunsicherheit von 1,4% überein. Die Messung von Grauguss weist jedoch mit 6% eine signifikante Differenz auf. Bei den übrigen Legierungen ist ein Vergleich bei niedrigeren Temperaturen nicht möglich, da keine Einphasengebiete existieren bzw. verschiedene Phasenumwandlungen in diesem Temperaturbereich stattfinden. **Tabelle 6-10** zeigt die Gegenüberstellung der Messungen mit den thermodynamischen Berechnungen nach Umwandlungsende (austenitisch). Weiters wurde die Differenz zwischen ThermoCalc und den c_p -Messungen bei 1000°C berechnet. Annähernd alle Berechnungen zeigen eine Übereinstimmung innerhalb der Messunsicherheit von ca. 6%, wobei die geringste Differenz der Warmarbeitsstahl aufweist. Signifikante Unterschiede sind bei dem nichtrostenden Stahl und dem Ventilstahl mit bis zu 20% festzustellen. Die Abweichungen aller anderen Legierungen liegen zwischen 1 und 6%.

Tabelle 6-9: Übersicht der Messungen und Vergleich mit ThermoCalc und FactSage bei 300°C.

Stahlsorte	Hauptlegierungselemente	Übereinstimmung mit ThermoCalc (FactSage) vor Umwandlungsbeginn		
		Übereinstimmung	(bis) Temperatur [°C]	Abweichung bei 300°C [%]
Roheisen A	Fe-4,6%C	Ja	500	1,0
Roheisen B	Fe-4,3%C	Ja	500	1,4
Grauguss	Fe-4%C-2%Si	Nein	-	6,0
Hitzebeständiger Stahl X15CrNiSi25-20	Fe-0,08%C-25%Cr-20%Ni	nicht möglich	-	9,1
TRIP	Fe-0,2%C-0,5%Si-2,3%Mn	nicht möglich	-	6,3
TRIP-WBH	Fe-0,2%C-0,5%Si-2,3%Mn	nicht möglich	-	33,7
TWIP	Fe-0,4%C-2%Si-25%Mn	nicht möglich	-	-
Nichtrostender Stahl X1CrNiMoCuN20-18-7	Fe-0,2%C-20%Cr-18%Ni-6%Mo	nicht möglich	-	-
Schnellarbeitsstahl HS2-9-1-8	Fe-1%C-9%Mn-7%Co-4%Cr	nicht möglich	-	13,9
Warmarbeitsstahl X40CrMoV5-1	Fe-0,4%C-5%Cr-1%Mo	nicht möglich	-	8,4
Ventilstahl X50CrMnNiNbN21-9	Fe-0,5%C-21%Cr-9%Mn-4%Ni	nicht möglich	-	-

Tabelle 6-10: Übersicht der Messungen und Vergleich mit ThermoCalc und FactSage bei 1000°C.

Stahlsorte	Hauptlegierungselemente	Übereinstimmung mit ThermoCalc (FactSage) nach Umwandlungsende		
		Übereinstimmung	(ab) Temperatur [°C]	Abweichung bei 1000°C [%]
Roheisen A	Fe-4,6%C	Ja	800	4,0
Roheisen B	Fe-4,3%C	Ja	800	4,9
Grauguss	Fe-4%C-2%Si	Ja	900	4,5
Hitzebeständiger Stahl X15CrNiSi25-20	Fe-0,08%C-25%Cr-20%Ni	Ja	900	4,2
TRIP	Fe-0,2%C-0,5%Si-2,3%Mn	Ja	900	3,8
TRIP-WBH	Fe-0,2%C-0,5%Si-2,3%Mn	Ja	900	3,6
TWIP	Fe-0,4%C-2%Si-25%Mn	Ja	700 (975)	4,1
Nichtrostender Stahl X1CrNiMoCuN20-18-7	Fe-0,2%C-20%Cr-18%Ni-6%Mo	Nein	-	20,9
Schnellarbeitsstahl HS2-9-1-8	Fe-1%C-9%Mn-7%Co-4%Cr	Ja	900	3,3
Warmarbeitsstahl X40CrMoV5-1	Fe-0,4%C-5%Cr-1%Mo	Ja	900	0,1
Ventilstahl X50CrMnNiNbN21-9	Fe-0,5%C-21%Cr-9%Mn-4%Ni	Nein	-	13,1

7 Zusammenfassung und Ausblick

Die spezifische Wärmekapazität ist eine grundlegende thermophysikalische Stoffeigenschaft, welche die Fähigkeit beschreibt, thermische Energie zu speichern. Eine der am häufigsten verwendeten Methode zur Bestimmung der temperaturabhängigen spezifischen Wärmekapazität $c_p^{(T)}$ ist die Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC). Diese ermöglicht kontinuierliche Messungen der spezifischen Wärmekapazität über sehr große Temperaturbereiche mit kurzen Analysezeiten. Alle Messungen dieser Arbeit wurden auf einer Wärmestrom DSC-Anlage (Typ: Netzsch DSC404 F1 Pegasus) mittels standardisierter Saphir-Methode durchgeführt. Wie in **Kapitel 3.2.1** beschrieben, besteht diese Methode aus drei nacheinander folgenden Teilmessungen, welche Leerkurve, Saphir- und Probenmessung beinhaltet. Vor dem Beginn der Wärmekapazitätsbestimmungen wurde eine Methodenentwicklung zur Ermittlung der optimalen Messbedingungen anhand von Reineisen durchgeführt. Durch dieses systematische Vorgehen wurden einerseits die bestmöglichen Einstellungen erarbeitet, andererseits auch die Grenzen der eingesetzten Methodik aufgezeigt. Folgende Einstellungen wurden einheitlich in dieser Arbeit verwendet:

- Heizrate: 20K/min
- max. Temperatur: 1050°C
- Spülgas und -rate: Linde: Ar 6.0, 70ml/min + Zr-Getter
- Tiegel: Pt/Rh mit Deckel und Al₂O₃ Inlayer und Al₂O₃-Auflagescheibe
- Probenmasse: 130mg
- Probengeometrie: Würfel: a=3,5mm h=1,4mm
- Referenz: Saphirscheibe: 84,45mg

Um Messergebnisse mit hoher Genauigkeit zu erhalten, ist besonders darauf zu achten, dass alle drei Teilschritte mit identem Messprogramm und mit denselben Tiegeln durchgeführt werden. Auch die Probenfertigung ist ausschlaggebend für das Messergebnis. Dabei sollten möglichst flache Proben mit einer planen Auflagefläche hergestellt werden. Der Haupteinflussfaktor für Messungen mit hoher Genauigkeit ist die Reproduzierbarkeit der Basislinien, welche Differenzen unter $\pm 0,5\mu\text{V}$ aufweisen sollten. Dabei ist anzumerken, dass gerade die Stabilität und Reproduzierbarkeit der Basislinie ausschließlich von der Qualität des DSC-Sensors abhängt und nur von dessen Hersteller beeinflusst werden kann.

Unter Berücksichtigung dieser Punkte liegt die kombinierte Messunsicherheit im Temperaturbereich von 600°C bei 1,7% oder $\pm 0,012\text{J}/(\text{g}\cdot\text{K})$ und steigt bei 1000°C bis 6% an. Ähnliche gute Ergebnisse, aber auch Messunsicherheiten bis 12%, sind in diversen Publikationen [35,36,51,53,55] beschrieben. Dabei liegt der Haupteinfluss der Messunsicherheit in der Reproduzierbarkeit der Basislinien. Diese fließen mit bis zu 96% in die Unsicherheitsberechnung ein. Der Einfluss aus der Massenbestimmung der Substanzen ist hingegen durch eine geeignete Laborwaage ($\pm 0,1\text{mg}$) vernachlässigbar und auch die Reinheit des Standardmaterials mit $\pm 0,001\text{J}/(\text{g}\cdot\text{K})$ trägt nicht bedeutend zur Messunsicherheit bei.

Nach der Ermittlung der optimalen Einstellung und der Betrachtung der Messunsicherheit, wurden binäre Fe-Si, Al, Mn-Legierungen analysiert und deren Ergebnisse mit den thermodynamischen Datenbanken TCFE7 (ThermoCalc) und SGTE2014 (FactSage) verglichen. Die spezifische Wärmekapazität der binären Legierungen Fe-4%Si, Fe-11,2%Si und Fe-10,8%Al werden mit den verwendeten Datenbanken sehr gut beschrieben. Geringfügige Differenzen entstehen vor allem durch die Bildung einer Ordnungsphase bei höheren Legierungsgehalten oder durch die starke Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität des Curie-Peaks. Die manganhaltigen Legierungen (Fe-19,7%Mn und Fe-10,8%Al-22%Mn) weisen etwas größere Differenzen zu den Berechnungen aus den Datenbanken auf, wobei der größte Unterschied im Umwandlungsverhalten liegt.

Im Ferrit- oder Austenit-Einphasengebiet zeigen fast alle binären Legierungen sowie auch die beiden Roheisensorten eine gute Übereinstimmung mit ThermoCalc und FactSage. Typische Differenzen liegen bei diesen Legierungen zwischen der Berechnung und den Messungen bei 1000°C unter 5,2% und somit auch unterhalb der zu erwartenden Messunsicherheit bei dieser Temperatur. Nur die Legierung Fe-11,2%Si besitzt, aufgrund einer Phasenumwandlung bei 960°C , bis zu 10% höhere c_p -Werte bei 1000°C als die thermodynamischen Berechnungen.

Die „händischen“ Berechnungen mittels Tabellenwerten stimmen sehr gut mit den Messungen überein. Ein signifikant abweichendes Verhalten tritt zwischen den Literaturwerten und den Messungen nur bei den Fe-Si-Legierungen auf.

Die berechneten spezifischen Wärmekapazitäten der Legierungen TRIP, TWIP sowie des Schnell- und Warmarbeitsstahls (HS2-9-1-8 und X40CrMoV5-1) stimmen mit den DSC-Messungen bei 900°C immer gut überein. Unter dieser Temperatur sind entweder die berechneten Wärmekapazitäten signifikant höher, oder ein Vergleich mit den thermodynamischen Berechnungen ist durch die Bildung unterschiedlicher Phasenanteile nicht möglich. So sind bei den höher legierten Stählen zwischen den verschiedenen thermodynamischen Datenbanken (TCFE7 und SGTE2014) zum Teil schon erhebliche Unterschiede im Umwandlungsverhalten und dessen Temperaturen erkennbar. Die geringsten Übereinstimmungen mit den Datenbanken zeigen der nichtrostende Stahl (X1CrNiMoCuN20-18-7) sowie der Ventilstahl (X50CrMnNiNbN21-9). Die thermodynamischen Berechnungen dieser Legierungen besitzen eine deutliche Abweichung von bis zu 20% bei 1000°C. Bei diesen beiden Legierungen ist somit eine weitere Überprüfung der thermodynamischen Datenbanken zu empfehlen.

Die eigenen c_p -Messungen, mit dem in dieser Arbeit entwickelten Setup, konnten deutlich zeigen, dass hinsichtlich der Messunsicherheit und somit der Qualität der Messungen vergleichbare Werte zur Literatur erreicht werden können. Jedoch ist der allgemein starke Anstieg der Messunsicherheit bei höheren Temperaturen zu beachten. So sind bei 1000°C Messunsicherheiten von bereits 6% realistisch, wobei eine weitere Temperaturerhöhung sich entsprechend negativ auswirkt. Die Haupteinflussgröße für dieses stark temperaturabhängige Verhalten ist die schwierige Reproduzierbarkeit der DSC-Basislinien. Die durchgeführte Arbeit zeigt somit auch deutlich die Grenzen der c_p -Messung mittels Saphir-Methode auf.

Literaturverzeichnis

- [1] Deutsches Institut für Normung, Differenzthermoanalyse (DTA)(DIN 51007), Abgerufen am: 06.05.2015.
- [2] Lüdecke, D. und C. Lüdecke, Thermodynamik: Physikalisch-chemische Grundlagen der thermischen Verfahrenstechnik, Springer-Verlag, Berlin, 2000.
- [3] Çengel, Y.A. und M.A. Boles, Thermodynamics: An engineering approach, 6. Auflage, McGraw-Hill Higher Education, Boston, 2008.
- [4] Müller, I., Grundzüge der Thermodynamik: Mit historischen Anmerkungen, 2. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, 1999.
- [5] Baehr, H.D. und S. Kabelac, Thermodynamik: Grundlagen und technische Anwendungen, 14. Auflage, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 2009.
- [6] Kaiser, G., Onset 5: News, Facts und professionelle Lösungen für die Thermische Analyse.
- [7] Jacobs, M.H.G., K. Hack und B. Hallstedt, Heat balances and heat capacity calculations, Journal of Solid State Electrochemistry (2007), 10, 1399–1404.
- [8] Krielaart, G.P., C.M. Brakman und S. Van der Zwaag, Analysis of phase transformation in Fe-C alloys using differential scanning calorimetry, Journal of Materials Science 31 (1996), 1501–1508.
- [9] Sterneland, T., Thermodynamic investigation of Co-Cr alloys III: Thermo-analytical measurements using DSC and DTA techniques, International Journal of Materials Research 97 (2006).

- [10] Sterneland, T., R.E. Aune und S. Seetharaman, Thermodynamic investigation of Co-Cr alloys II: Heat capacity measurements in the temperature interval 318-1660 K, *Scandinavian Journal of Metallurgy* 32 (2003), 233–240.
- [11] Dinsdale, A.T., SGTE data for pure elements, *Calphad* 15 (1991), 4, 317–425.
- [12] Kaufman, L. und H. Bernstein, *Computer calculation of phase diagrams: with special reference to refractory metals*, Academic Press, New York, 1970.
- [13] ASTM, *Standard Test Method for Specific Heat of Liquids and Solids*. 95th ed.(D2766), ASTM International, West Conshohocken, 2005, <http://www.astm.org/Standards/D2766.htm>, Abgerufen am: 07.01.2016.
- [14] Yamaguchi, K. und K. Itagaki, Measurement of high temperature heat content of silicon by drop calorimetry, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* (2002), 69, 1059–1066.
- [15] Hemminger, W. und H.K. Cammenga, *Methoden der thermischen Analyse*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1989.
- [16] Vorlesungsunterlagen der Universität Freiburg - Festkörperchemie, http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/SVG/FK_chemie/thermoanalyse_c.svg, Abgerufen am: 07.02.2016.
- [17] O'Neill, M.J., Measurement of specific heat functions by differential scanning calorimetry, *Analytical Chemistry* (1966), 10, 1331–1336.
- [18] Arita, Y., K. Suzuki und T. Matsui, Development of high temperature calorimeter: heat capacity measurement by direct heating pulse calorimetry, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 66 (2005), 2-4, 231–234.
- [19] Hanitzsch, E., Mischstromverfahren zur Wärmekapazitätsbestimmung an elektrischen Leitern in einem Pulskalorimeter, *Thermochimica Acta* 271 (1996), 115–125.
- [20] Righini, F., G. Bussolino und J. Spišiak, Pulse calorimetry at high temperatures, *Thermochimica Acta* 347 (2000), 1-2, 93–102.
- [21] NETZSCH-Gerätebau GmbH, *Differential Scanning Calorimetry: Method, Technique, Applications*, http://ap.netzschcdn.com/uploads/tx_nxnetzschmedia/files/DSC_404_F1_F3_E_0613.pdf, Abgerufen am: 09.12.2014.

- [22] NETZSCH-Gerätebau GmbH, NETZSCH Analyzing & Testing: Funktionsprinzip einer Wärmestrom-DSC, <http://www.netzsch-thermal-analysis.com/de/landing-pages/funktionsprinzip-einer-waermestrom-dsc.html>, Abgerufen am: 11.01.2015.
- [23] Franke, R., Strategien zu Durchführung von STA-Messungen, 2010.
- [24] Schick, C., D. Lexa und L. Leibowitz, Differential scanning calorimetry and differential thermal analysis, *Characterisation of Materials* (2012), 483–494.
- [25] Riesen, R., Bestimmung der Wärmekapazität mittels TGA/DSC bei hohen Temperaturen: Teil 2: Anwendungen, http://at.mt.com/dam/LabTec/documents/TA-Applikationsberichte/Folge5/TA_UserCom_FuE2.pdf, Abgerufen am: 08.12.2014.
- [26] Höhne, G., W. Hemminger und H.-J. Flammersheim, *Differential scanning calorimetry: An introduction for practitioners*, Springer-Verlag, Berlin-New York, 1996.
- [27] ASTM, Standard Test Method for Determining Specific Heat Capacity by Differential Scanning Calorimetry. 11th ed.(E1269), ASTM International, West Conshohocken, 2011, <http://www.astm.org/Standards/E1269.htm>.
- [28] Riesen, R., Bestimmung der Wärmekapazität mittels TGA/DSC bei hohen Temperaturen: Teil 1: DSC-Standardverfahren, http://at.mt.com/dam/LabTec/documents/TA-Applikationsberichte/Folge4/TA_UserCom_FuE.pdf, Abgerufen am: 08.12.2014.
- [29] ASTM, Standard Test Method for Determining Specific Heat Capacity by Sinusoidal Modulated Temperature Differential Scanning Calorimetry. 09th ed.(E2716), ASTM International, West Conshohocken, 2014, <http://www.astm.org/Standards/E2716.htm>.
- [30] NETZSCH-Gerätebau GmbH, Thermische Analyse; Thermophysikalische Eigenschaften: Temperaturmodulierte DSC (TM-DSC), http://ap.netzschcdn.com/uploads/tx_nxnetzschmedia/files/onset_0405_d.pdf, Abgerufen am: 24.10.2014.
- [31] Kempen, A., F. Sommer und E.J. Mittemeijer, Calibration and desmearing of a differential thermal analysis measurement signal upon heating and cooling, *Thermochimica Acta* 383 (2002), 1-2, 21–30.
- [32] Li M., Brooks Atteridge, D. G. und W.D. Porter, Thermophysical property measurements on low alloy high strength carbon steels, *Scripta Materialia* 36 (1997), 12, 1353–1359.

- [33] Lindemann, A., J. Al-Karawi und J. Schmidt, Thermal analytical study of steels at high temperature including the range of melting, *Thermochimica Acta* 310 (1998), 1-2, 133–140.
- [34] Raju, S., B. Jeya Ganesh, A.K. Rai, R. Mythili, S. Saroja, E. Mohandas, M. Vijayalakshmi, K. Rao und B. Raj, Measurement of transformation temperatures and specific heat capacity of tungsten added reduced activation ferritic–martensitic steel, *Journal of Nuclear Materials* 389 (2009), 3, 385–393.
- [35] Rudtsch, S., H.P. Ebert, F. Hemberger, G. Barth, R. Brandt, U. Groß, W. Hohenauer, K. Jaenicke-Roessler, E. Kaschnitz, E. Pfaff, W. Pößnecker, G. Pottlacher, M. Rhode und B. Wilthan, Intercomparison of Thermophysical Property Measurements on an Austenitic Stainless Steel, *International Journal of Thermophysics* 26 (2005), 3, 855–867.
- [36] Tripathy, H., R. Subramanian, V.N. Kani, R.N. Hajra, A.K. Rai, M. Rengachari, S. Saibaba und T. Jayakumar, High temperature phase stability and heat capacity of Fe-0.28Mn-0.55Si-0.045C (mass%) magnetic alloy: A calorimetric study, *Steel Research International* 86 (2014), 40–50.
- [37] Wielgosz, E., T. Kargul und J. Falkus, Comparison of experimental and numerically calculated thermal properties of steel.
- [38] Witusiewicz, V.T., F. Sommer und E.J. Mittemeijer, Enthalpy of formation and heat capacity of Fe-Mn alloys, *Metallurgical Materials Transaction* (2003), 209–223.
- [39] Xiong, W., P. Hedström, M. Selleby, J. Odqvist, M. Thuvander und Q. Chen, An improved thermodynamic modeling of the Fe–Cr system down to zero kelvin coupled with key experiments, *Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry* 35 (2011), 3, 355–366.
- [40] Richardson, M.J., Quantitative aspects of differential scanning calorimetry, *Thermochimica Acta* 300 (1997), 1-2, 15–28.
- [41] de Barros, T.M.V.R., R.C. Santos, A.C. Fernandes und M.E. Minas da Piedade, Accuracy and precision of heat capacity measurements using a heat flux differential scanning calorimeter, *Thermochimica Acta* 269-270 (1995), 51–60.
- [42] Chapman, L.A., Application of high temperature DSC technique to nickel based superalloys, *Journal of Materials Science* 39 (2004), 7229–7236.
- [43] Kaiser, G., Onset 6: News, Facts und professionelle Lösungen für die Thermische Analyse.

- [44] Frick, A. und C. Stern, DSC-Prüfung in der Anwendung, Hanser, München, 2006.
- [45] Baumann, W., A. Leineweber und E.J. Mittemeijer, Calibration and desmearing of a differential thermal analysis measurement signal – upon heating and cooling – in the high-temperature region, *Thermochimica Acta* 472 (2008), 1-2, 50–54.
- [46] Luisi, M., B. Wilthan und G. Pottlacher, Influence of purge gas and spacers on uncertainty of high-temperature heat flux DSC measurements, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 119 (2015), 3, 2329–2334.
- [47] Lindemann, A. und J. Schmidt, Heat transfer modeling of a DSC plate transducer, *Thermochimica Acta* 337 (1999), 1-2, 219–226.
- [48] Gmelin, E. und S. Sarge, Temperature, heat and heat flow rate calibration of differential scanning calorimeters, *Thermochimica Acta* 347 (2000), 1-2, 9–13.
- [49] ASTM, Standard Test Method for Temperature Calibration of Differential Scanning Calorimeters and Differential Thermal Analyzers. 08th ed.(E967), ASTM International, West Conshohocken, 2014, <http://www.astm.org/Standards/E967.htm>.
- [50] Binder, H.H., Lexikon der chemischen Elemente: Das Periodensystem in Fakten, Zahlen und Daten ; mit vielen tabellarischen Zusammenstellungen, Hirzel, Stuttgart, Leipzig, 1999.
- [51] Rudtsch, S., Uncertainty of heat capacity measurements with differential scanning calorimeters, *Thermochimica Acta* 382 (2002), 1-2, 17–25.
- [52] Bureau International des Poids et Mesures, Guide to the expression of uncertainty in measurement. 1st ed., International Organization for Standardization, Genève.
- [53] Wilthan, B., Uncertainty budget for high temperature heat flux DSCs, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 118 (2014), 2, 603–611.
- [54] Krystek, M., Berechnung der Messunsicherheit: Grundlagen und Anleitung für die praktische Anwendung, 1. Auflage, Beuth, Berlin, 2012.
- [55] Pottlacher, G., H. Hosaeus, B. Wilthan, E. Kaschnitz und A. Seifert, Thermophysikalische Eigenschaften von festem und flüssigem Inconel 718, *Thermochimica Acta* 382 (2002), 1-2, 255–267.
- [56] Löwen, B., U. Peukert und S. Schulz, Heat capacity measurement with a heat flow calorimeter, *Thermochimica Acta* 255 (1995), 1–8.

- [57] Krastev, R.K., Measuring of heat capacity, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 53 (2010), 19-20, 3847–3854.
- [58] Gottstein, G., *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*, 3. Aufl, Springer, Berlin [u.a.], 2007.
- [59] Yu, J.H., J.S. Shin, J.S. Bae, Z.-H. Lee, T.D. Lee, H.M. Lee und E.J. Lavernia, The effect of heat treatments and Si contents on B2 ordering reaction in high-silicon steels, *Materials Science and Engineering: A* 307 (2001), 1-2, 29–34.
- [60] Palm, M., Concepts derived from phase diagram studies for the strengthening of Fe–Al-based alloys, *Intermetallics* 13 (2005), 12, 1286–1295.
- [61] Mills, K.C., *Recommended values of thermophysical properties for selected commercial alloys*, Woodhead, Cambridge, 2002.
- [62] Krüger, L., T. Halle, L.W. Meyer, U. Brück und G. Frommeyer, Werkstoffverhalten und Mikrostrukturentwicklung hochfester Mn-Al-Si-Leichtbaustähle unter Zugbelastung, *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 36 (2005), 7, 299–306.

Anhang

Der Anhang setzt sich aus einer Kurzanleitung zur Herstellung der HFU-Proben und zwei Verfahrensanweisungen für die Probenfertigung und Wärmekapazitätsbestimmung zusammen. Dabei handelt es sich um interne Qualitätsrichtlinien des Lehrstuhls für Eisen- und Stahlmetallurgie, die im Rahmen dieser Arbeit erstellt worden sind. Die Anordnung der Dokumente im Anhang erfolgt in nachstehender Reihenfolge:

- 1) Kurzanleitung «PlatiCast600»
- 2) Verfahrensanweisung «Probenfertigung und Vorbereitung für die Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität»
- 3) Verfahrensanweisung «Versuchsdurchführung und Auswertung von Wärmekapazitätsmessungen mittels NETZSCH DSC404 F1 *Pegasus*»

Kurzanleitung		Stand:	04.02.2016
		Version:	Rev. 01
		Seite:	1 von 4
Anlage: PlatiCast600			

Kurzanleitung

« PlatiCast600 »

Inhalt:

1	Checkliste zur Sicherung der Messqualität.....	2
2	Vorbereitung.....	2
3	Anlage einschalten	3
4	Schmelzen	3
5	Auskühlen vor dem Schleudern.....	4
6	Schleudern	4
7	Entnahme.....	4

	erstellt/verantwortlich:	geändert:	geprüft:
Name und Datum	DI Dr. Presoly, Peter Romankiewicz, Manuela, BSc Gruber, Belinda, BSc 04.02.2016		DI Dr. Presoly, Peter 04.02.2016
Original:			

Kurzanleitung	MONTANUNIVERSITÄT LEOBEN	Stand:	04.02.2016
		Version:	Rev. 01
		Seite:	2 von 4
Anlage: PlatiCast600			

ACHTUNG: Die Einhaltung dieser Checkliste ist vor Durchführung einer Messung verpflichtend. Nur dadurch ist gewährleistet, dass die Messergebnisse für weitere Auswertungen verwendet werden können.

1 Checkliste zur Sicherung der Messqualität

	Maßnahme	Anmerkung
1.	alle Medien: Strom, Wasser, Schutzgas (Armatür mit bar) bereitstellen	Zur Gewährleistung der Funktionsfähigkeit der Anlage
2.	Optimales Verspannen von Tiegel-Gießnase-Cu-Kokille	Um Durchbrüche zu vermeiden
3.	Vollständiges Aufschmelzen der Probe	Zum Erreichen homogener Proben
4.	Leistung von 70A nie überschreiten!	Sonst fällt interner Sicherungsautomat

2 Vorbereitung



- ➔ alle Medien: Strom, Wasser, Schutzgas (Armatür mit bar) bereitstellen (Anlage noch ausgeschalten und **Spule unten**)
- ➔ Die keramische **Gießnase** mit einer Rundfeile **ausschleifen** und dann gemeinsam mit dem Tiegel exakt aufeinander anpassen (mit Drehbewegung)
- ➔ **Einbauen des Tiegels:**



Dieses Blatt sowie die eingetragenen Angaben sind geistiges Eigentum des Lehrstuhls für Eisen und Stahlmetallurgie und dürfen nicht ohne schriftliches Einverständnis an Dritte weitergeleitet werden!

Ausgedruckt unterliegt das Dokument nicht dem Änderungsdienst!

Kurzanleitung		Stand:	04.02.2016
		Version:	Rev. 01
		Seite:	3 von 4
Anlage: PlatiCast600			

1. **Einsatzmaterial:** sehr sorgfältig in den keramischen Schmelztiegel einsetzen. Den Reineisenzylinder langsam einsetzen und wenn möglich alle Legierungselemente in dessen Zentrum platzieren. Bei einem hohen Anteil an Legierungselementen aufpassen, dass es zu keinen Spannungen zwischen Tiegel und Einsatz kommt.
 2. **Boden:** mit Quarzpulver und Feuerfestpapier bedecken
 3. **Tiegel:** mit Feuerfestpapier (1600er) umwickeln
 4. **Probe:** dezentral im Tiegel ausrichten (zwecks Induktionsfeld)
- Die **Gießnase** in das Halteblech **einsetzen**
 - Kokille im Schlitten (Achtung schwer) in die Schleuderkammer einsetzen
 - Schmelztiegel – Gießnase – Kokille entsprechend verspannen
 - Schleuderraum kontrollieren (damit nichts herumliegt!)
 - Schalter **Vac/Gas** auf **Norm** stellen (= so belassen und nicht verändern)
 - **Drehmoment:** auf **G-H** stellen (= nicht mit dem maximalen Drehmoment arbeiten, da sonst die Schmelze unkontrolliert hinausschießen kann).

3 Anlage einschalten

- Anlage EINSCHALTEN (**Hauptschalter**)
- Steuerung EIN (= **Control**) drücken
- Spule hinauf (= **Coil** ↑) drücken und die Schleuderkammer zentrieren
- Spülgas aufdrehen, 5 – 10min spülen

4 Schmelzen

- Start (= **Programm**) drücken
- Power auf **Stufe 1:** ca. **5min** gezielt langsam vorwärmen, bis der Fe-Zylinder oben voll zu Glühen anfängt.
- **Leistungsschalter** langsam erhöhen
- zu Beginn dürfen **50A** und später 70A nicht überschritten werden
- Wichtig ist eine gute Durchwärmung der Probe // beobachten OHNE Blauglas und kein zu hoher Leistungsinput zu Beginn, später IA max. 70A (= keine Stufe 2).

WICHTIG – ZEIT LASSEN

- langsames **Erhöhen der Leistung auf Nr. 9** // Blauglas!
- Power auf Stufe 2 (nach ca. 5min) zum Durchschmelzen der Probe gefühlvoll den Leistungsschalter langsam erhöhen bis der Einsatz vollständig geschmolzen ist.

WICHTIGE HINWEISE:

I_A max. 70A und kein auffälliges Geräusch! (Bei einem zu großen Strom fällt der interne Sicherungsautomat = Neustart notwendig)

Umschalten der Leistung / Power von I auf II, immer nur, wenn die Leistung erniedrig ist (= **Leistungsschalter 5**), um das interne Relais nicht zu stark zu belasten.

Kurzanleitung		Stand:	04.02.2016
		Version:	Rev. 01
		Seite:	4 von 4
Anlage: PlatiCast600			

5 Auskühlen vor dem Schleudern

- Händisch **Leistung reduzieren** und **Trafo abschalten** (= kein Wärmeinput mehr)

ACHTUNG: Wenn **Coil down** gedrückt wird, wird sofort der Schleudergang gestartet! Es gibt keine Einstellung für die Schleuderzeit (Unterschied zur kleinen HFU)!

- **Leistungsschalter** erniedrigen auf **5** und **Power** wieder retour auf **1**
- **optische Beobachtung** & den **Leistungsschalter** zwecks **Badbewegung** variieren, eventuell wieder kurz vor dem Schleudern die Leistung wieder auf Max (= Stufe 2)!

6 Schleudern

- **Coil down** drücken → Anlage beginnt zu schleudern
- **Steuerung** drücken = Abbruch des Schleuderns

ACHTUNG: Anlage erst öffnen, wenn der Schleuderarm ruhig steht.

7 Entnahme

- Cu-Kokille mit der entsprechenden Zange entnehmen

ACHTUNG: Beim Eintauchen der Cu-Kokille ins Wasser die Öffnung der Cu-Kokille vom Körper weghalten. Die Probe kann „explosionsartig ausfahren“!!!

Verfahrensanweisung		Stand:	03.02.2016
		Version:	Rev. 01
		Seite:	1 von 6
Titel: Probenherstellung und Vorbereitung für die Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität			

Verfahrensanweisung

«Probenfertigung und Vorbereitung für die Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität»

	erstellt/verantwortlich:	geändert:	geprüft:
Name und Datum	Gruber, Belinda, BSc 03.02.2016		DI Dr. Presoly, Peter 03.02.2016
Original:			

Dieses Blatt sowie die eingetragenen Angaben sind geistiges Eigentum des Lehrstuhls für Eisen und Stahlmetallurgie und dürfen nicht ohne schriftliches Einverständnis an Dritte weitergeleitet werden!

Ausgedruckt unterliegt das Dokument nicht dem Änderungsdienst!

Verfahrensanweisung		Stand:	03.02.2016
		Version:	Rev. 01
		Seite:	2 von 6
Titel: Probenherstellung und Vorbereitung für die Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität			

Inhalt:

1	Zweck der Verfahrensbeschreibung.....	3
2	Geltungsbereich.....	3
3	Begriffe und Definitionen	3
4	Mitgeltende Unterlagen.....	3
5	Anlagen- und Geräteüberblick	3
6	Checkliste zur Sicherung der Messqualität.....	4
7	Beschreibung der Abläufe, Tätigkeiten und Zuständigkeiten.....	4
7.1	Probenfertigung.....	4
7.2	Probenvorbereitung.....	6

Verfahrensanweisung		Stand:	03.02.2016
		Version:	Rev. 01
		Seite:	3 von 6
Titel: Probenherstellung und Vorbereitung für die Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität			

1 Zweck der Verfahrensbeschreibung

Dieses Dokument beschreibt die Herstellung von DSC-Proben zur Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität mittels Netzsch DSC404 F1 *Pegasus* aus Laborkleinschmelzen. Das Ausgangsmaterial wurde mit der großen Hochfrequenzschmelzanlage „PlatiCast600“ der Firma Linn GmbH hergestellt und in eine Kupferkokille geschleudert.

2 Geltungsbereich

Die Regelungen dieser Arbeitsanweisung gilt für die Bearbeitung mittels ATM Brilliant 221 und Vorbereitung zur Herstellung von c_p -Proben.

3 Begriffe und Definitionen

DSC	Differential Scanning Calorimetry
HFU	Hochfrequenzschmelzanlage

4 Mitgeltende Unterlagen

Verfahrensanweisung «Versuchsdurchführung und Auswertung von Wärmekapazitätsmessungen mittels NETZSCH DSC404 F1 *Pegasus*» und Kurzanleitung «PlatiCast600»

5 Anlagen- und Geräteüberblick

Gerätebezeichnung	Nasstrennschleifmaschine ATM Brilliant 260X
Hersteller:	ATM GmbH

Gerätebezeichnung	Präzisions-Nassschleifmaschine ATM Brilliant 221
Hersteller:	ATM GmbH
Zubehör	Diamanttrennscheibe (Dicke 1mm) Al ₂ O ₃ -Trennscheibe (Dicke 0,5mm)
Was tun bei Störungen:	Kontakt: Laborverantwortlichen Metallographie

Gerätebezeichnung	Radwag AS 60/220/C/2
Hersteller:	RADWAG

Verfahrensanweisung		Stand:	03.02.2016
		Version:	Rev. 01
		Seite:	4 von 6
Titel: Probenherstellung und Vorbereitung für die Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität			

6 Checkliste zur Sicherung der Messqualität

	Maßnahme	Anmerkung
1.	Kontrolle des Kühlmittelflüssigkeit der Trennmaschine ATM Brilliant 221	Beschädigung der Trennschiebe und Gefahr der Überhitzung der Probe während des Schneidens
2.	Probenentnahme nie direkt aus den Randzonen der HFU-Probe	Randzonen können verarmt an Legierungselementen sein (bei Wärmebehandlungen), oder Verunreinigungen beinhalten
3.	Kontrolle der Sauberkeit der Proben nach der Reinigung	Proben sind nach dem Schneiden häufig magnetisch und Eisenstäube bleiben auch beim Reinigen haften => abreiben mit Papiertuch
4.	Abwaage mindestens zweimal durchführen	Kontrolle der Masse der Proben, da eine geringfügig falsche Massenangabe die cp-Messungen verfälschen würde

7 Beschreibung der Abläufe, Tätigkeiten und Zuständigkeiten

7.1 Probenfertigung

Als Ausgangsmaterial dienen HFU-Proben mit einem Durchmesser von 3,5cm und einer Höhe von 3-5cm. Aufgrund des Herstellungsverfahrens besitzen diese Proben einen Grat, welcher mit einer Eisensäge oder einem Winkelschleifer zu entfernen ist. Anschließend werden die HFU-Proben mittels Trennmaschine ATM Brilliant 260X in zwei Hälften geteilt, entsprechend **Abbildung 7-1**, da deren Abmessungen sonst zu groß für die weitere Bearbeitung sind.

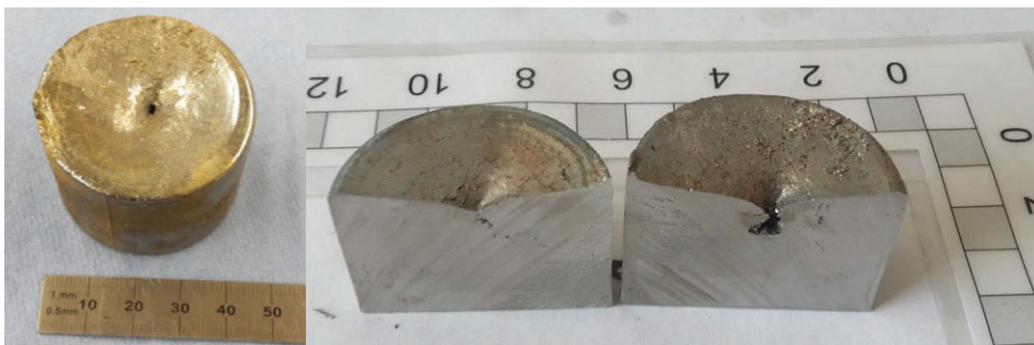


Abbildung 7-1: HFU-Gussblock.

Die so entstandenen kleineren Hälften können einfacher in die Präzision-Nassschleiftrennmaschine der Metallographie ATM Brilliant 221, welche in **Abbildung 7-2** dargestellt ist, eingespannt werden. Die Trennung der Proben in zwei Hälften bietet auch den Vorteil, dass eine der beiden Hälften zur Analyse der Zusammensetzung der Legierung verwendet werden kann.

Verfahrensanweisung		Stand:	03.02.2016
		Version:	Rev. 01
		Seite:	5 von 6
Titel: Probenherstellung und Vorbereitung für die Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität			



Abbildung 7-2: Präzisions-Nassschleifmaschine.

Für die Wärmekapazitätsmessungen sind Proben mit einer Masse von $130 \pm 10\text{mg}$ erforderlich. Aus Gründen der einfacheren Herstellbarkeit mit wenig Materialverlust sind diese quaderförmige mit einer Abmessung von **3,5 x 3,5 x 1,4mm** ausgeführt. Die Herstellung flacher Proben, mit planer Auflagefläche sollte im Vordergrund stehen.

Die Proben für die Wärmekapazitätsbestimmung sind jeweils aus derselben Position der HFU-Probe zu entnehmen. Dabei wird zuerst eine „Scheibe“ mit einer Dicke von 1,4mm mittels ATM-Anlage aus dem Zylinder geschnitten. Bei härteren Legierungen und großen HFU-Proben empfiehlt sich die Verwendung Diamanttrennscheibe (Dicke ca. 1mm). Bei Proben mit geringerer Härte werden Al_2O_3 -Trennscheibe mit einer Dicke von 0,5mm verwendet um weniger Materialverlust während des Schneidvorgangs und präzisere Schnitte zu erhalten. Aus dieser „Scheibe“ können anschließend die Proben gefertigt werden. Der Schneidvorgang und die genaue Position der Proben aus der „Scheibe“ sind in **Abbildung 7-3** dargestellt. Um genügend Probenmaterial für die nachfolgenden Messungen zu gewährleisten werden 4 - 6 Proben hergestellt. Der seitlich angebrachte Magnet dient als Proben-sammler, damit diese nicht mit dem Kühlwasser weggespült werden.

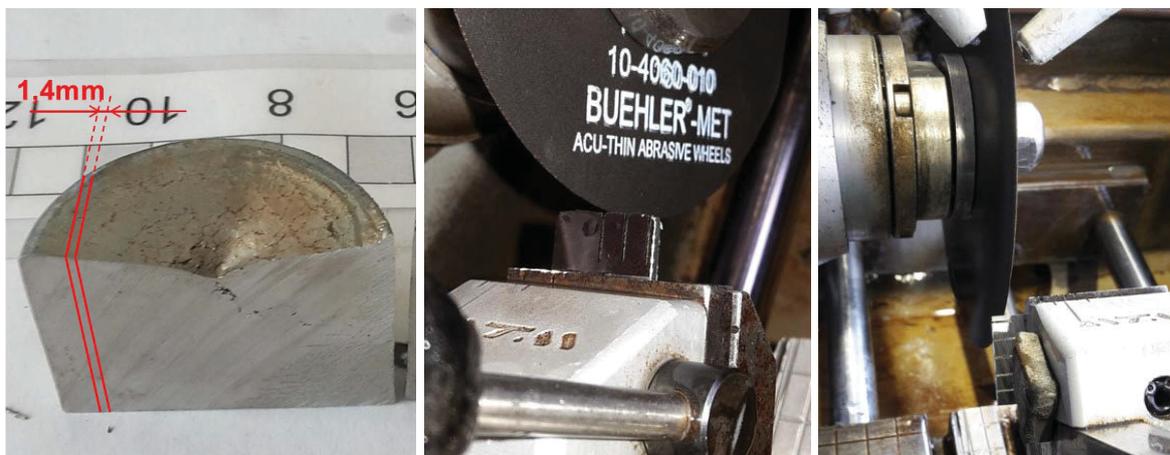


Abbildung 7-3: Position der Entnahme aus dem HFU-Zylinder (links) sowie Einspannen und Bearbeitung der „Scheiben“ (mitte und rechts).

Verfahrensanweisung		Stand:	03.02.2016
		Version:	Rev. 01
		Seite:	6 von 6
Titel: Probenherstellung und Vorbereitung für die Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität			

7.2 Probenvorbereitung

Nach dem Schneiden werden die Proben geschliffen und gereinigt. Bei den meisten Legierungen bleibt nach dem Schneiden ein scharfer Grat bestehen. Dieser wird unter der Verwendung einer Pinzette mit einem Schleifpapier entfernt um eine plane Auflagefläche zu gewährleisten. Anschließend werden die Proben in Ethanol, Aceton und wieder in Ethanol gereinigt und mit einem Papiertuch getrocknet um die letzten Rückstände an Fetten, Ölen und Staub zu entfernen. Die sauberen Proben sind dabei in **Abbildung 7-4** dargestellt. Werden diese nicht sofort nach der Fertigung weiter verwendet, werden sie, dargestellt in **Abbildung 7-4**, zur Zwischenlagerung in Kfz-Frostschutzmittel eingelegt um eine eventuelle Korrosion zu vermeiden. Vor den Messungen erfolgt eine Einwaage mittels Feinwaage (Radwag AS 60/220/C/2), welche in **Abbildung 7-4** dargestellt ist. Die Massen sind dabei zu notieren, da sie in den anschließenden Wärmekapazitätsmessungen benötigt werden.

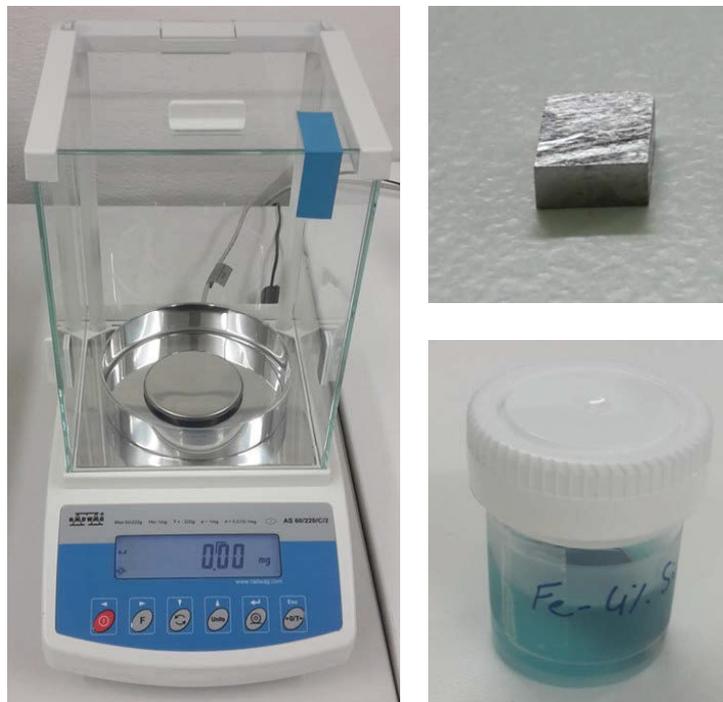


Abbildung 7-4: Feinwaage (links), gereinigte und entgratete Probe (rechts oben), Probenaufbewahrung (rechts unten).

Verfahrensanweisung		Stand:	03.02.2016
		Version:	Rev. 01
		Seite:	1 von 17
Titel:		Versuchsdurchführung und Auswertung von Wärmekapazitätsmessungen mittels NETZSCH DSC404 F1 <i>Pegasus</i>	

Verfahrensanweisung

«Versuchsdurchführung und Auswertung von Wärmekapazitätsmessungen mittels NETZSCH DSC404 F1 *Pegasus*»

	erstellt/verantwortlich:	geändert:	geprüft:
Name und Datum	Gruber, Belinda, BSc 03.02.2016		DI Dr. Presoly, Peter 03.02.2016
Original:			

Verfahrensanweisung		Stand:	03.02.2016
		Version:	Rev. 01
		Seite:	2 von 17
Titel: Versuchsdurchführung und Auswertung von Wärmekapazitätsmessungen mittels NETZSCH DSC404 F1 Pegasus			

Inhalt:

1	Zweck der Verfahrensbeschreibung	3
2	Geltungsbereich	3
3	Begriffe und Definitionen	3
4	Mitgeltende Unterlagen	3
5	Anlagen- und Geräteüberblick	3
6	Checkliste zur Sicherung der Messqualität	4
7	Beschreibung der Abläufe, Tätigkeiten und Zuständigkeiten	5
7.1	Überblick zum Ablauf der Messungen	5
7.2	Versuchsdurchführung	6
7.3	Versuchsauswertung	12
7.3.1	Auswertung mittels Vergleichsmethode	12
7.3.2	Auswertung nach DIN51007	14
7.4	Datenexport	17

Verfahrensanweisung		Stand:	03.02.2016
		Version:	Rev. 01
		Seite:	3 von 17
Titel: Versuchsdurchführung und Auswertung von Wärmekapazitätsmessungen mittels NETZSCH DSC404 F1 Pegasus			

1 Zweck der Verfahrensbeschreibung

Der vorliegende Bericht beschreibt die Versuchsdurchführung zur Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität mittels NETZSCH DSC404 F1 *Pegasus* und deren Software. Weiters wird auf zwei möglichen Varianten der Auswertung mittels Proteus®-Software eingegangen.

2 Geltungsbereich

Die Regelungen dieser Arbeitsanweisung gilt für die Anlage NETZSCH DSC404 F1 *Pegasus*.

3 Begriffe und Definitionen

DSC	Differential Scanning Calorimetry
ASC	Automatic Sample Controller
STC	Sample Temperature Controller

4 Mitgeltende Unterlagen

Verfahrensanweisung «Probenfertigung und Vorbereitung für die Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität»

5 Anlagen- und Geräteüberblick

Gerätebezeichnung	NETZSCH DSC 404F1 <i>Pegasus</i>
Hersteller:	NETZSCH-Gerätebau GmbH Wittelsbacherstraße 42 D - 95100 SELB
Anschaffung:	2012
Änderungen:	08.09.2015, Einbau eines neuen DSC-Sensors
Software:	Softwarepaket Proteus®, Version 6.0.0
Funktionsprüfung/Kalibrierung:	Kalibrierung, September 2015
Was tun bei Störungen:	Kontakt: Presoly, Peter
Wartungserfordernisse:	Regelmäßige Kontrolle der Kalibrierung notwendig

Verfahrensanweisung		Stand:	03.02.2016
		Version:	Rev. 01
		Seite:	4 von 17
Titel: Versuchsdurchführung und Auswertung von Wärmekapazitätsmessungen mittels NETZSCH DSC404 F1 Pegasus			

6 Checkliste zur Sicherung der Messqualität

	Maßnahme	Anmerkung
1.	Visuelle Begutachtung des DSC-Sensors und der verwendeten Tiegel	Sensor und Tiegel dürfen nicht verschmutzt sein und müssen eine plane Oberfläche besitzen
2.	Kontrolle ob genügend Schutzgas vorhanden ist	Zur Gewährleistung der Funktionsfähigkeit der Anlage
3.	Überprüfung der Stabilität der Basislinie	Basislinie darf keine Artefakte (Sprünge) beinhalten und bei Wiederholung keine größeren Unterschiede als $0,5\mu\text{V}$ aufweisen
4.	Wöchentliche Leckratenüberprüfung	Überprüfung der Dichtheit der Anlage: Evakuieren und über Nacht stehen lassen
5.	Monatliche Kontrolle der Temperaturjustierung	Als Standardmaterial wird Gold empfohlen

Im regulären Zustand sind sämtliche Anlagenkomponenten eingeschaltet und nur die Schutzgasversorgung wird bei längeren Stillständen mittels Kugelhahn entsprechend Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden. geschlossen. Der Gasverbrauch sowie auch die Gasreinigungspatronen (Verfärbung) sind regelmäßig zu kontrollieren und wenn nötig auszutauschen.



Abbildung 6-1: Gasversorgungssystem mit geschlossenem Kugelhahn.

Verfahrensanweisung		Stand:	03.02.2016
		Version:	Rev. 01
		Seite:	5 von 17
Titel: Versuchsdurchführung und Auswertung von Wärmekapazitätsmessungen mittels NETZSCH DSC404 F1 Pegasus			

7 Beschreibung der Abläufe, Tätigkeiten und Zuständigkeiten

7.1 Überblick zum Ablauf der Messungen

Für die Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität sind mindestens drei Messungen (=ein Messzyklus) erforderlich. Bei jedem Teilschritt bleibt der Referenztiegel leer und dient während den Messungen als Vergleich. Zu Beginn wird die Leerkurve des Systems bestimmt. In diesem Schritt bleibt auch der Probentiegel leer. Als nächstes erfolgt die Saphirmessung, wobei im Probentiegel die Referenzsubstanz (normalerweise Saphir) eingelegt wird. Anschließend wird die Referenz im Tiegel durch die Probe ersetzt und die Probenmessung wird gestartet. Zusätzlich kann noch eine Messung mit einer Substanz mit bekannter spezifischen Wärmekapazität erfolgen (z.B.: Platin). Bei der anschließenden Auswertung kann dadurch leichter die Reproduzierbarkeit und somit die Messunsicherheit kontrolliert werden. Je nachdem, welches Metall zu messen ist, können unterschiedliche Tiegel dazu verwendet werden. In **Tabelle 7-1** sind die Tiegelverträglichkeiten mit den zum messenden Metallen dargestellt. Bei Stählen wird Platin mit Al₂O₃ Inlayer verwendet.

Tabelle 7-1: Tiegelverträglichkeiten.

zu messendes Metall	Tiegelmaterial					
	Pt/Rh	Al ₂ O ₃	Al	Pt + Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ + Y ₂ O ₃	C
Al	nein	ja	nein	ja	ja	ja
Sn	nein	ja	nein	ja	ja	ja
Cu	nein	ja	nein	ja	ja (HT!)	nein
Fe	nein	ja (HT!)	nein	ja (HT!)	ja	nein
Ni, Ti	nein	ja (HT!)	nein	ja (HT!)	ja	nein
Cr, Mo, Co	nein	ja (HT!)	nein	ja (HT!)	ja	nein

Der minimale Temperaturbereich für eine c_p -Auswertung sollte wegen anfänglicher Einschwingvorgänge mindestens 30°C betragen. Bei kleineren Intervallen ist eine Auswertung nicht möglich. Der ideale Messbereich ist daher größer als 100°C. Die technischen Daten der Messanlage sowie die wichtigsten Systemkomponenten und Einstellungen sind dabei in Fehler! Ungültiger Eigenverweis auf Textmarke. aufgelistet. Vor der eigentlichen Vorbereitung der Messungen wurde der ASC (Automatic Sample Controller) auf die Pt/Rh Tiegel eingestellt. Durch ein eigenes Programmierungstool, welches Teil der Messanlage ist, wird dem Greifarm die genaue Position der DSC-Sensors gezeigt, auf welchem anschließend die Tiegel aufgesetzt werden. Damit ist kein händische Aufsetzen der Proben mehr notwendig.

Verfahrensanweisung		Stand:	03.02.2016
		Version:	Rev. 01
		Seite:	6 von 17
Titel:		Versuchsdurchführung und Auswertung von Wärmekapazitätsmessungen mittels NETZSCH DSC404 F1 Pegasus	

Tabelle 7-2: Technische Daten und gewählte Einstellungen der NETZSCH DSC 404F1 Pegasus.

<u>Anlage:</u>	NETZSCH DSC 404F1 Pegasus inklusive Netzsch Proteus Software und ASC
<u>Ofen:</u>	Rhodium-Hochtemperaturofen, bis 1650°C (kurzzeitig) Regelthermoelement: Typ S Spannungszufuhr: max. 230 V Leistungsaufnahme: max. 1700 W Heizrate: min. 0,1K/min, max. 50K/min
<u>Probenträger:</u>	DSC - Probenträger Thermoelement: Typ S, Oktogonal mit Strahlenschutzschild
<u>Tiegel:</u>	Pt/Rh-Tiegel (Ø 6,8mm, 85µl) und Deckel mit Al ₂ O ₃ Inlayer Bei jedem Versuchsdurchgang werden dieselben Tiegel verwendet.
<u>Referenz:</u>	leere DSC-Tiegel mit Deckel - wie auf der Probenseite
<u>Atmosphäre:</u>	Linde Gas - Argon 6.0 Anfängliches 3x Evakuieren und Spülen der Anlage mit Argon Schutzgas- durchfluss während der Messung: 70ml/min
<u>Getter:</u>	Oxy- und Hydrosorb-Patronen von Linde-Gas in der Gasleitung Zirkon - Ringe im Ofen
<u>Zeit-Temperatur- programm:</u>	30 min isotherme Phase; 20K/min; 20min isotherme Phase max. Temperatur bei 1050°C

7.2 Versuchsdurchführung

Nach der Kontrolle der Checkliste zur Sicherung der Messqualität entsprechend **Kapitel 6** können die Vorbereitung für die erste Teilmessung (Leerkurve) gestartet werden, wobei die weiteren Teilschritte nach demselben Schema erfolgen:

1. Einsetzen der beiden Tiegel mit Deckel in das Probenmagazin. Für die Saphir- und Probenmessung sind auch die jeweiligen zu analysierenden Substanzen mittig im Probentiegel mit der planen und glatteren Seite nach unten, wie in **Abbildung 7-1** dargestellt, zu positionieren.

Verfahrensanweisung		Stand:	03.02.2016
		Version:	Rev. 01
		Seite:	7 von 17
Titel:		Versuchsdurchführung und Auswertung von Wärmekapazitätsmessungen mittels NETZSCH DSC404 F1 Pegasus	



Abbildung 7-1: Probenmagazin mit eingesetzten Tiegeln und Probe.

2. Start der Steuerungssoftware. Unter dem Menüpunkt ASC-Test kann der Ofen und ASC automatisch gesteuert werden. Öffnen der Anlage und Freistellen des Probenträgers ist im Befehl „Probenträger Freistellen“ enthalten.
3. Mittiges Einsetzen der Al_2O_3 Unterlagscheiben auf die gekennzeichneten Stellen des DSC-Sensors, entsprechend **Abbildung 7-2**. Aufgrund einer besseren Reproduzierbarkeit bleiben diese Unterlagscheiben am Probenträger und werden während eines Messzyklus (3 bzw. 4 Messungen mit Platin) nicht bewegt.



Abbildung 7-2: DSC-Messgerät (rechts), Probenträger mit Zr-Getter und Al_2O_3 Unterlagscheiben (links), aufgesetzte Tiegeln (mittig).

4. Platzieren des Zirkon-Getterrings auf speziell angefertigte Al_2O_3 -Getterhalter und Al_2O_3 -Auflagescheiben unterhalb des Probenträgers, wie in **Abbildung 7-2** dargestellt. Nach jedem Messzyklus wird dieser ausgetauscht bzw. dessen Oberfläche vor der nächsten Anwendung grob abgeschliffen. In **Abbildung 7-3** ist die sichtbare Veränderung des Getters dargestellt.

Verfahrensanweisung		Stand:	03.02.2016
		Version:	Rev. 01
		Seite:	8 von 17
Titel: Versuchsdurchführung und Auswertung von Wärmekapazitätsmessungen mittels NETZSCH DSC404 F1 Pegasus			



Abbildung 7-3: Zr-Getter vor der Messung (links), nach der Messung (rechts).

- Einsetzen von Proben- und Referenztiegel mittels ASC (unter ASC-Test der Steuerungssoftware) und Schließen des Ofens. Dabei ist besonders darauf zu achten, dass alle beweglichen Teile der Anlage mittig stehen und nicht die Ofenwand berühren.

Anschließend wird eine neue Messdefinition festgelegt (neuer Messauftrag), wobei folgende Einstellungen festzulegen sind:

- Wählen des Messmodus in der „Schnelldefinition“ (1. Register), dargestellt in **Abbildung 7-4**. Bei den Wärmekapazitätsmessungen, welche aus 3 - 4 Messungen (Leer, Saphir, Probe und ev. Pt) bestehen ist für die Leerkurven „Korrektur“ einzustellen und für alle anderen Messungen der Modus „Korrektur+Probe“ (Nicht verwechseln mit „Probe+Korrektur“!). Für letzteren Fall ist zuerst die vorher gemessene Leerkurve zu laden. Es muss immer dieselbe Leerkurve für die Saphir und Probenmessung verwendet werden, sonst können diese Kurven später nicht ausgewertet werden. Auch die Probenbezeichnung, eventuelle Bemerkungen, sowie die Masse der Proben (Tiegelmassen sind nicht unbedingt notwendig), sind in diesem Register auszufüllen. Durch die Auswahl von „Übernehmen Sie Werte und Bezeichnungen der geöffneten Messung“ müssen die folgenden Register nicht mehr ausgefüllt werden. Eine genaue Kontrolle empfiehlt sich aber vor jedem Start einer Messung.

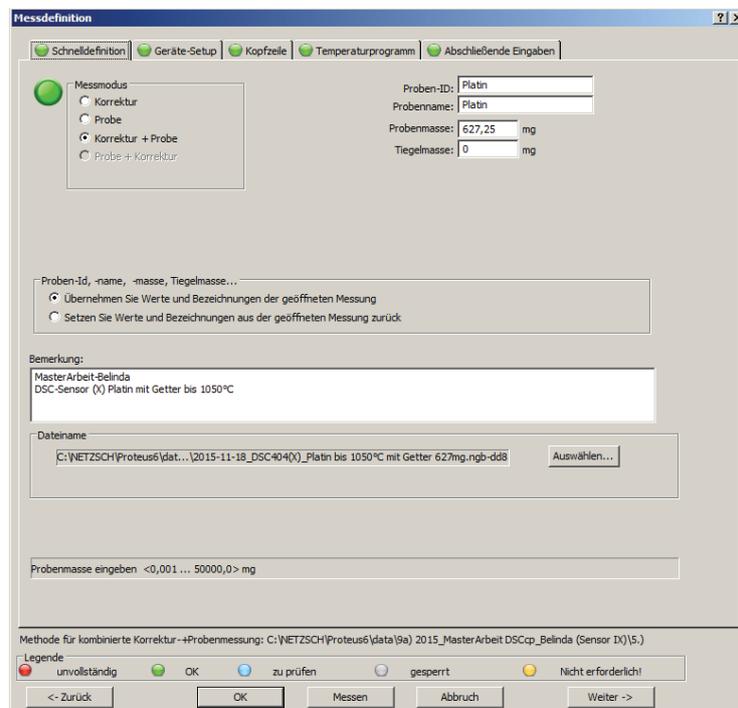


Abbildung 7-4: Proteus®-Software, Anlegen eines neuen Messauftrags, Teil 1.

Verfahrensanweisung		Stand:	03.02.2016
		Version:	Rev. 01
		Seite:	9 von 17
Titel: Versuchsdurchführung und Auswertung von Wärmekapazitätsmessungen mittels NETZSCH DSC404 F1 Pegasus			

7. Festlegen des „Geräte-Setups“ (2. Register), welches in **Abbildung 7-5** dargestellt ist. Diese Einstellung muss nur vor der ersten Messung durchgeführt werden und wird für alle weiteren Versuche einfach übernommen.
8. Auswählen der Temperatur- und Empfindlichkeitskalibrierungsdateien im Register „Kopfzeile“ (3.Register) entsprechend **Abbildung 7-6**. Letztere ist nur für die Bestimmung von Schmelzenthalpien notwendig und wird bei den normalen Wärmekapazitätsmessungen nicht verwendet. Auch Angaben zum Projekt und dem Operator können hier ausgefüllt werden.

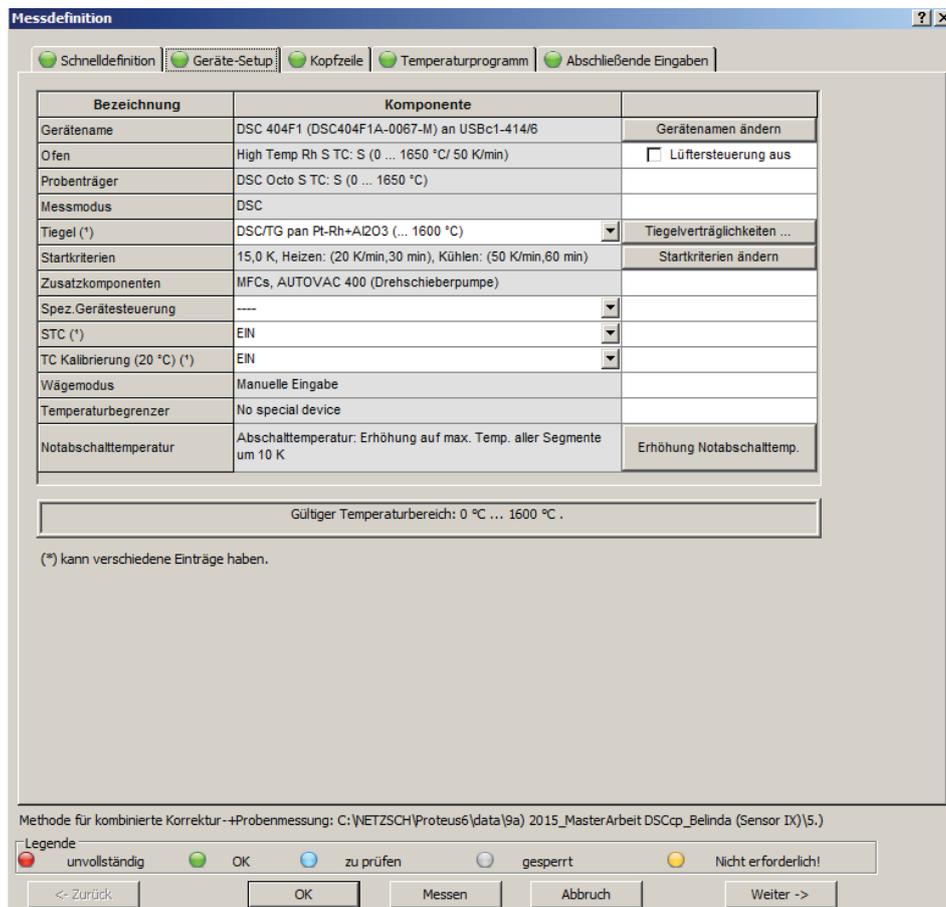


Abbildung 7-5: Proteus®-Software, Anlegen eines neuen Messauftrags, Teil 2.

Titel: Versuchsdurchführung und Auswertung von Wärmekapazitätsmessungen mittels NETZSCH DSC404 F1 Pegasus
Abbildung 7-6: Proteus®-Software, Anlegen eines neuen Messauftrags, Teil 3.

9. Auswahl der Startbedingungen sowie der Temperatur- und Gasführung im „Temperaturprogramm“ (4.Register), welches in **Abbildung 7-7** dargestellt ist. Für die Wärmekapazitätsmessungen wird jeweils dieselben Einstellungen ausgewählt:

- Anfangs dreimaliges Evakuieren und Fluten der Anlage mit Argon um die Luft aus dem Ofenraum zu entfernen.
- Isothermes Halten für 30min auf 30°C
- Aufheizen mit 20K/min bis 1050°C
- Isothermes Halten für 20min auf 1050°C
- Abkühlen mit 20K/min

Bei den Wärmekapazitätsmessungen ist der STC (sample temperature controller) auszuschalten. Dadurch wird die Ofenregelung durch das Ofenthermoelement durchgeführt und nicht durch das Thermoelement der Referenzseite. Aufgrund dieser Einstellung wird der Fehler umgangen, dass bei größeren Probenmassen die örtlich nahegelegene Referenz beeinflusst werden könnte. Durch die Auswahl des Punktes „Weitere Funktionen“ wird das Temperaturprogramm graphisch dargestellt, entsprechend **Abbildung 7-7** (rechts).

Titel: Versuchsdurchführung und Auswertung von Wärmekapazitätsmessungen mittels NETZSCH DSC404 F1 Pegasus

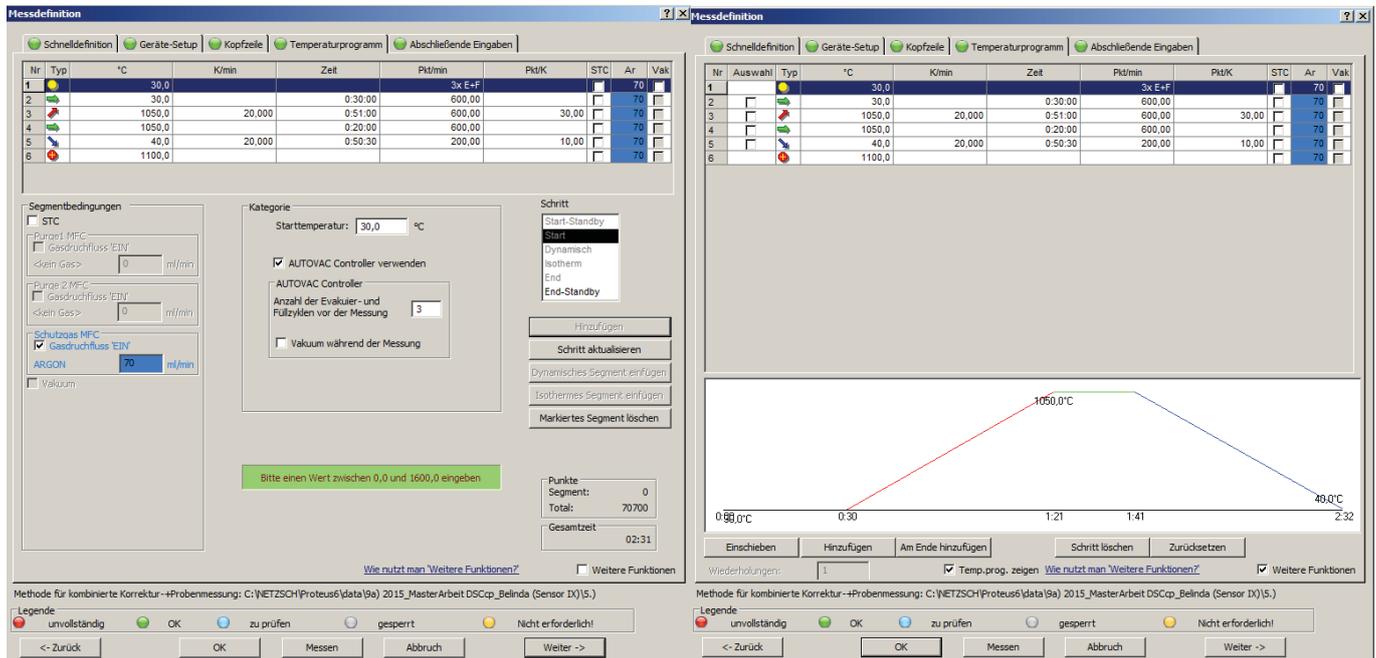


Abbildung 7-7: Proteus®-Software, Anlegen eines neuen Messauftrags, Teil 4.

10. Festlegen des Dateinamens unter „Abschließende Eingaben“ (5. Register). Nachdem die Messung beendet ist, wird diese automatisch gespeichert.
11. Start der Messung durch „Evakuierung Starten“ entsprechend **Abbildung 7-8**. Während der Messung sind keiner weiteren Schritte notwendig.



Abbildung 7-8: Proteus®-Software, Anlegen eines neuen Messauftrags, Teil 5.

Verfahrensanweisung	MONTANUNIVERSITÄT LEOBEN	Stand:	03.02.2016
		Version:	Rev. 01
		Seite:	12 von 17
Titel:		Versuchsdurchführung und Auswertung von Wärmekapazitätsmessungen mittels NETZSCH DSC404 F1 Pegasus	

12. Nach abgeschlossener Messung, wird die Anlage selbständig auf Raumtemperatur abgekühlt und die Tiegel können mit ASC auf ihre ursprüngliche Position im Probenmagazin gehoben werden. Um die Messunsicherheit möglichst gering zu halten, bleibt während eines Messzyklus, der Referenztiegel auf dem DSC-Sensor und wird nicht bewegt.

Die Punkte 1-12 sind für die Saphir- und Probenmessung (wenn nötig auch für die Pt-Analyse) zu wiederholen, wobei die Unterpunkte 3 und 4 nur für die Leerkurve erfolgen. Nach einem vollständigen Messzyklus sind der Zr-Getter und die Unterlagscheiben vom DSC-Sensor zu entfernen und auch die Gasversorgung ist abzuschalten. Anschließend erfolgt die Auswertung der Kurven.

7.3 Versuchsauswertung

Die in der Versuchsdurchführung beschriebenen Messungen können auf zwei unterschiedliche Weisen ausgewertet werden. Bei der Vergleichsmethode ist die Programmierung einer isothermen Phase vor und nach dem eigentlichen Messsegment (Aufheizen mit 20K/min) nicht zwingend notwendig, jedoch empfehlenswert. Die Auswertung nach DIN51007 ist ohne diese Isothermen nicht möglich.

7.3.1 Auswertung mittels Vergleichsmethode

Diese Auswertungsmethode wird an Hand der Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität von Reineisen graphisch dargestellt. Die Auswertung umfasst dabei folgende Verfahrensschritte:

1. Öffnen und laden der Proben- und Saphirmessung
2. Auswählen der dynamischen Segmente (Messegmente) unter dem Menüpunkt „Segmentwahl“, wie in **Abbildung 7-9** dargestellt, und bestätigen mit OK.

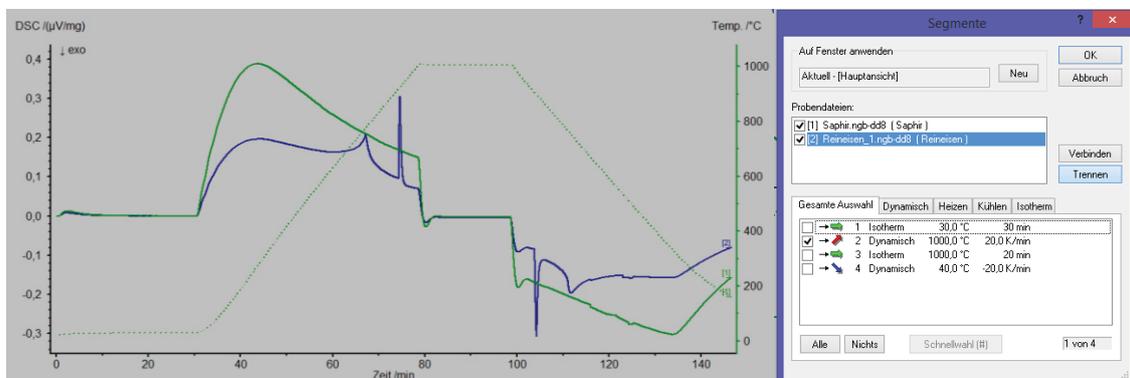
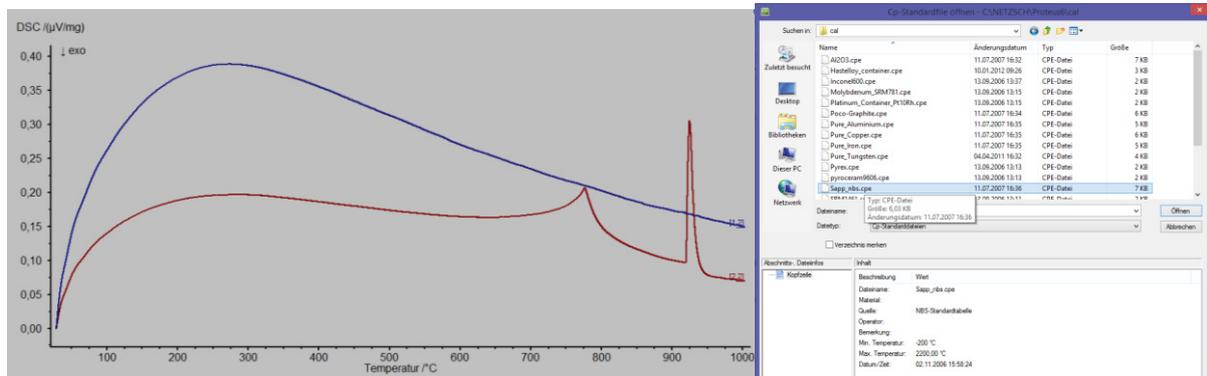


Abbildung 7-9: Proteus®-Software, Auswertung nach der Vergleichsmethode, Teil 1.

3. Einstellen der Temperaturskalierten x-Achse unter „x Zeit/Temp“ entsprechend **Abbildung 7-10**
4. Markieren der Probenkurve
5. Auswählen der Auswertemethode unter „Auswertung“ und „Cp: Vergleichsmethode“
6. Auswählen der c_p -Standardtabelle mit der Bezeichnung „Sapp_nbs.cps“ wie in **Abbildung 7-10** dargestellt und bestätigen mit OK. Wenn ein anderer Standard als Saphir verwendet wird, muss dementsprechend auch die Standardtabellenwahl anders ausfallen.

Titel: Versuchsdurchführung und Auswertung von Wärmekapazitätsmessungen mittels NETZSCH DSC404 F1 Pegasus

Abbildung 7-10: Proteus®-Software, Auswertung nach der Vergleichsmethode, Teil 2.

7. Kurvenzuordnung in Standard- und Probenmessung. Die markierte Kurve wird vom Programm regulär, wie in **Abbildung 7-11** veranschaulicht, als Probenmessung eingetragen. Diese Einstellung kann jedoch in diesem Schritt noch geändert werden. Optional kann auch ein „Häkchen“ auf „neue Kurve in neuem Fenster“ gesetzt werden, damit wird die berechnete c_p -Kurve in einem neuen automatisch angelegtem Zusatzfenster erzeugt. Wenn die Option „als neues Objekt speichern“ ausgewählt wird, dann ist die c_p -Kurve unabhängig von den Ursprungskurven und durch Auswertungen verschiedener Messungen können die erzeugten c_p -Kurven verglichen werden. Bestätigen mit OK.

Kurven für Berechnung der spezifischen Wärme wählen ?

Dateiname	Segm.	Heizr	Basislinie	Standard	Probe	Temp.Bereich
Saphir	2		<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	30 - 1000
Reineisen_1	2		<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	30 - 1000
Sapp_nbs.cpe						-200 - 2200

Neue Kurve in neuem Fenster Als neues Objekt speichern

OK Abbruch

Abbildung 7-11: Proteus®-Software, Auswertung nach der Vergleichsmethode, Teil 3.

Verfahrensanweisung	MONTANUNIVERSITÄT LEOBEN	Stand:	03.02.2016
		Version:	Rev. 01
		Seite:	14 von 17
Titel:		Versuchsdurchführung und Auswertung von Wärmekapazitätsmessungen mittels NETZSCH DSC404 F1 Pegasus	

Anschließend berechnet die Messsoftware die spezifische Wärmekapazität und gibt diese als Funktion der Temperatur aus, entsprechend **Abbildung 7-12**.

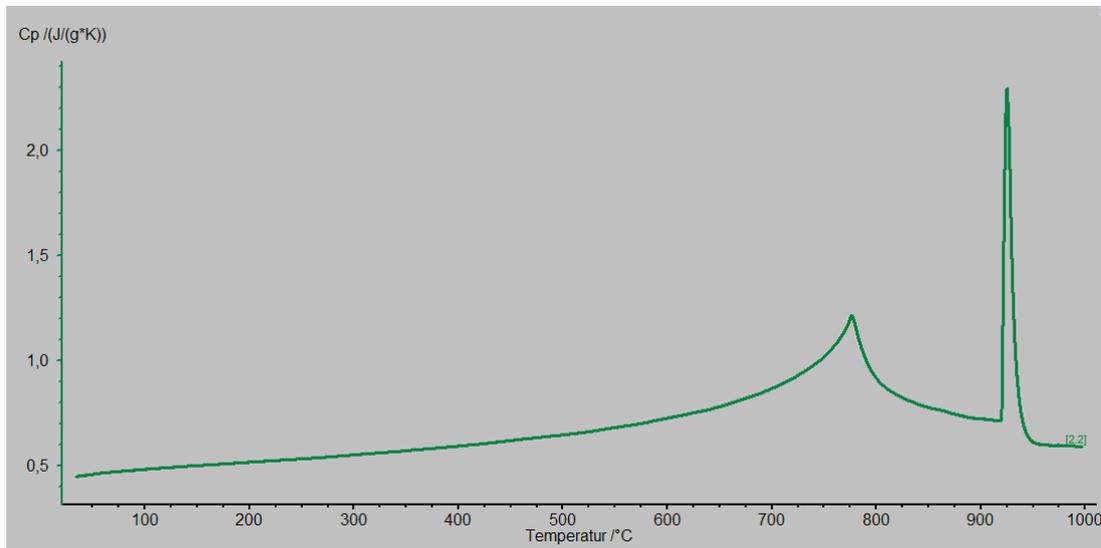


Abbildung 7-12: Proteus®-Software, Auswertung nach der Vergleichsmethode, Teil 4.

7.3.2 Auswertung nach DIN51007

Diese Auswertungsmethode wird an Hand der Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität von Reineisen graphisch dargestellt. Sie ist der Vergleichsmethode sehr ähnlich, jedoch werden die isothermen Segmente zur Temperaturkorrektur verwendet. Die Auswertung umfasst folgende Verfahrensschritte:

1. Öffnen und Laden von Proben- und Saphirmessung
2. Trennen der Kurven in Einzelsegmente unter „Segmentwahl“, wie in **Abbildung 7-13** dargestellt.

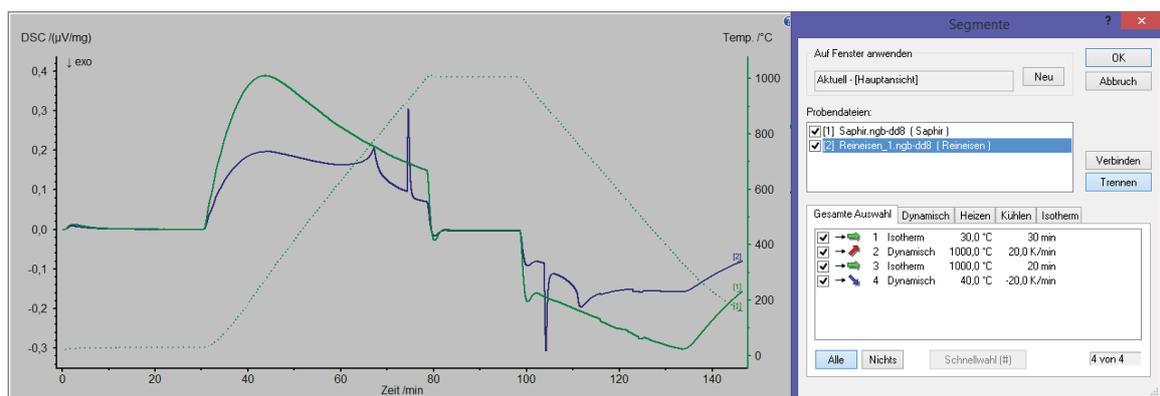


Abbildung 7-13: Proteus®-Software, Auswertung nach DIN51007, Teil 1.

Titel: Versuchsdurchführung und Auswertung von Wärmekapazitätsmessungen mittels NETZSCH DSC404 F1 Pegasus

3. Auswählen des dynamischen Segmentes (Messegment) der Probenkurve, entsprechend **Abbildung 7-14**
4. Auswählen der Auswertemethode im Menüpunkt „Auswertung“ und „Cp:DIN51007“
5. Auswählen der c_p -Standardtabelle mit der Bezeichnung „Sapp_nbs.cps“ und bestätigen mit OK. Wenn ein anderer Standard als Saphir verwendet wird, muss dementsprechend auch die Standardtabellenwahl anders ausfallen.

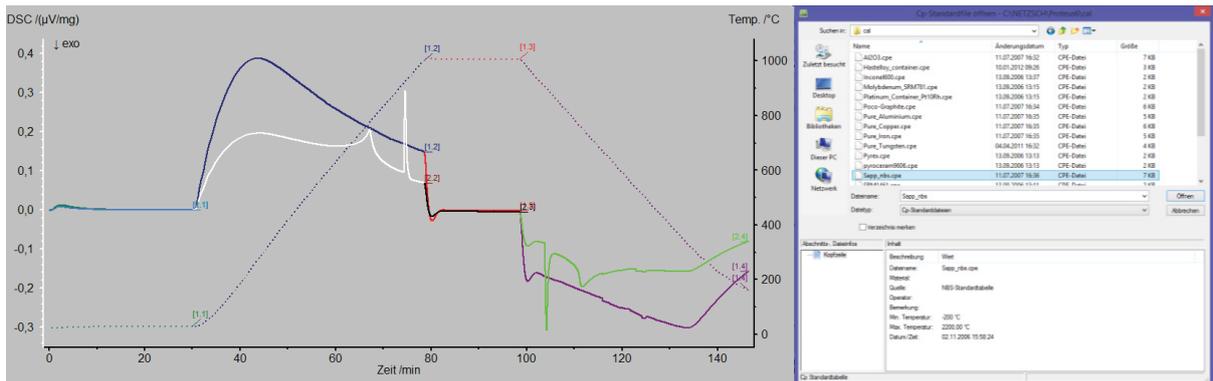


Abbildung 7-14: Proteus®-Software, Auswertung nach DIN51007, Teil 2

6. Kurvenzuordnung in Standard- und Probenmessung, wie in **Abbildung 7-15** dargestellt. Die markierte Kurve wird vom Programm standardmäßig als „Probe“ eingetragen. Diese Einstellung kann jedoch in diesem Schritt noch geändert werden. Optional kann auch ein „Häkchen“ auf „neue Kurve in neuem Fenster“ gesetzt werden, damit wird die berechnete c_p -Kurve in einem neuen automatisch angelegtem Zusatzfenster erzeugt. Wenn die Option „als neues Objekt speichern“ ausgewählt wird, dann ist die c_p -Kurve unabhängig von den Ursprungskurven und durch Auswertungen verschiedener Messungen können die erzeugten c_p -Kurven verglichen werden. Bestätigen mit OK.

Kurven für Berechnung der spezifischen Wärme wählen

Dateiname	Segm.	Heizr	Basislinie	Standard	Probe	Temp.Bereich
Saphir	2	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	30 - 1000
Reineisen_1	2	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	30 - 1000
Sapp_nbs.cps						-200 - 2200

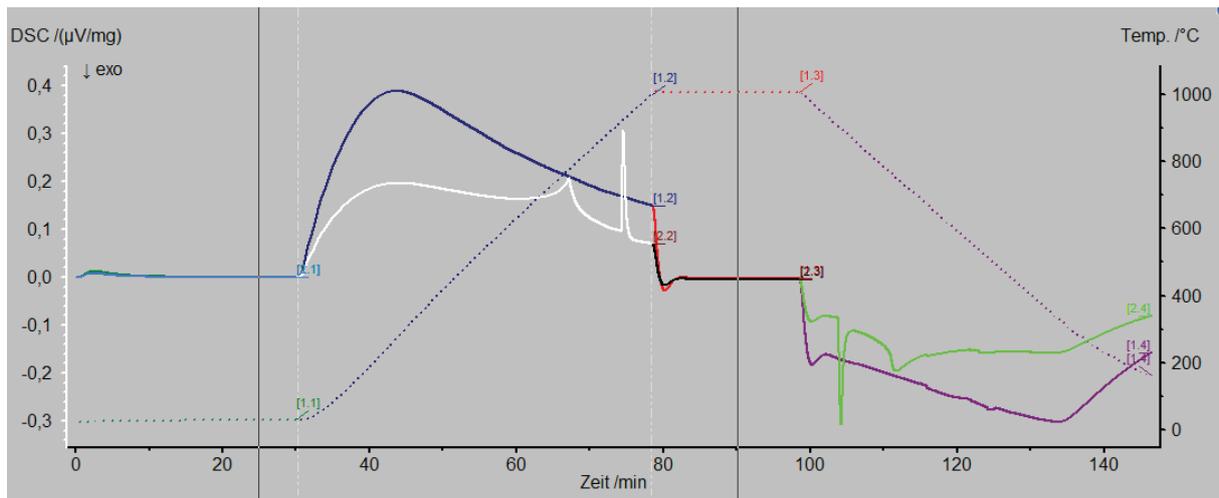
Neue Kurve in neuem Fenster Als neues Objekt speichern

OK Abbruch

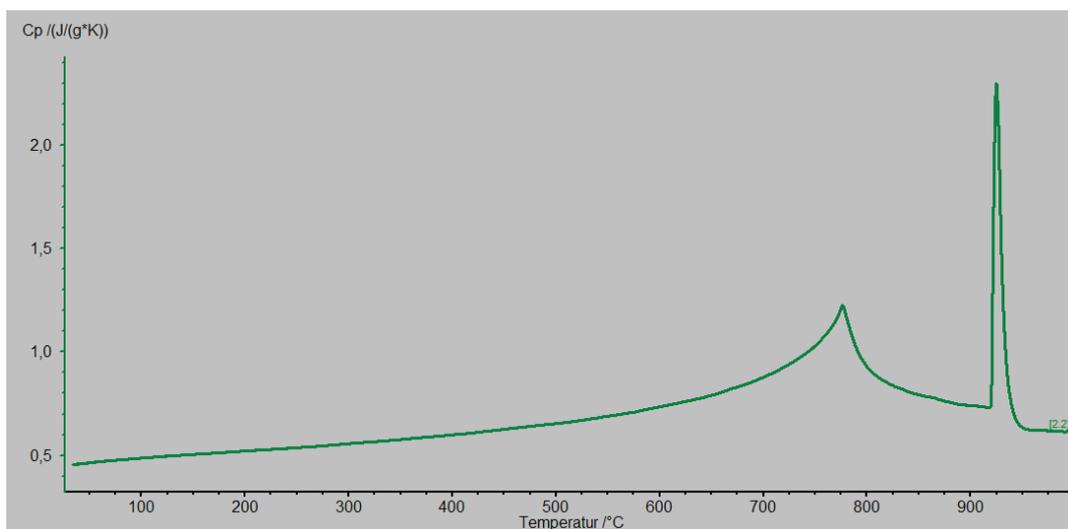
Abbildung 7-15: Proteus®-Software, Auswertung nach DIN51007, Teil 3.

Titel: Versuchsdurchführung und Auswertung von Wärmekapazitätsmessungen mittels NETZSCH DSC404 F1 Pegasus

7. Einstellen der Start- und Endbedingungen. Die Cursors sind auf stabile Punkte der isothermen Segmenten (DSC-Signal bleibt in der Umgebung des Punktes konstant) zu stellen, entsprechend **Abbildung 7-16**. Vom Temperaturscan wird automatisch die Geradengleichung subtrahiert, die sich aus den DSC-Koordinaten der beiden Cursors in den Isothermen ergibt. Dieser Korrekturterm wird getrennt für Standard und Probe berechnet und in der Grundgleichung automatisch von der Software berücksichtigt.
8. Einstellen der Temperaturskalierten x-Achse unter „x Zeit/Temp“


Abbildung 7-16: Proteus®-Software, Auswertung nach DIN51007, Teil 4.

Die mit der Auswertung nach DIN51007 erhaltene spezifische Wärmekapazität von Reineisen bis 1050°C ist in **Abbildung 7-17** dargestellt. Je besser die Reproduzierbarkeit der Kurven und des isothermen Wärmeverlustes, desto geringer ist die Abweichung der Auswertung zu jener der Vergleichsmethode welche **Abbildung 7-12** dargestellt ist.


Abbildung 7-17: Proteus®-Software, Auswertung nach DIN51007, Teil 5.

Verfahrensanweisung	MONTANUNIVERSITÄT LEOBEN	Stand:	03.02.2016
		Version:	Rev. 01
		Seite:	17 von 17
Titel:		Versuchsdurchführung und Auswertung von Wärmekapazitätsmessungen mittels NETZSCH DSC404 F1 Pegasus	

7.4 Datenexport

Um die ausgewerteten Daten in anderen Dateien oder Softwareprogrammen darzustellen, ist ein Datenexport in ANSI Format notwendig. Die nachfolgenden Schritte beschreiben dabei die notwendigen Maßnahmen:

1. Markieren der betreffenden c_p -Kurve
2. Auswählen des Menüpunktes „Export:Daten“ unter Extras
3. Es erscheint im Vordergrund ein eigenes Register, entsprechend **Abbildung 7-18**. Unter diesem Register kann der Datenbereich und die Schrittweite (Empfehlung:1,0) eingegeben werden. Alternativ ist der Bereich mittels Liniencursor festzulegen. In diesem Register kann auch ausgewählt werden ob nur die markierte Kurve oder alle sichtbaren Kurven exportiert werden sollten. Weiters können auch einzelne Segmente gewählt werden. Bestätigen mit Export.
4. Auswählen des Speicherortes und des Dateinamens

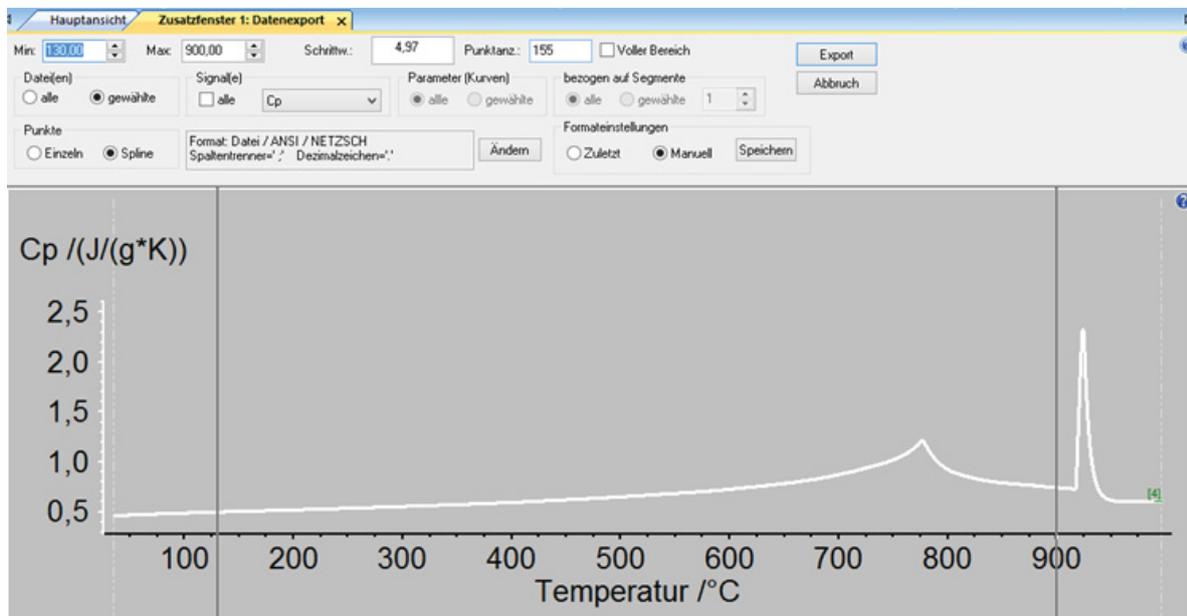


Abbildung 7-18: Datenexport.