

EUR 4802 d

KOMMISSION DER EUROPÄISCHEN GEMEINSCHAFTEN

**ZUR MESSUNG DER GESPEICHERTEN ENERGIE
UND SPEZIFISCHEN WÄRME VON METALLEN
UND LEGIERUNGEN
MIT EINEM DIFFERENTIAL SCANNING KALORIMETER**

von

E. LANG und G. VON BIRGELEN

1972



**Gemeinsame Kernforschungsstelle
Forschungsanstalt Petten - Niederlande**

Labor für Reaktormaterialien

HINWEIS

Das vorliegende Dokument ist im Rahmen des Forschungsprogramms der Kommission der Europäischen Gemeinschaften ausgearbeitet worden.

Es wird darauf hingewiesen, daß die Kommission der Europäischen Gemeinschaften, ihre Vertragspartner und die in deren Namen handelnden Personen :

keine Gewähr dafür übernehmen, daß die in diesem Dokument enthaltenen Informationen richtig und vollständig sind oder daß die Verwendung der in diesem Dokument enthaltenen Informationen oder der in diesem Dokument beschriebenen technischen Anordnungen, Methoden und Verfahren nicht gegen gewerbliche Schutzrechte verstößt;

keine Haftung für die Schäden übernehmen, die infolge der Verwendung der in diesem Dokument enthaltenen Informationen oder der in diesem Dokument beschriebenen technischen Anordnungen, Methoden oder Verfahren entstehen könnten.

Dieser Bericht wird in den auf der vierten Umschlagseite genannten Vertriebsstellen

zum Preise von BF 125,—

verkauft.

**Kommission der
Europäischen Gemeinschaften**
GD XIII - ZID
29, rue Aldringen
L u x e m b o u r g

August 1972

Das vorliegende Dokument wurde am Hand des besten Abdruckes vervielfältigt, der zur Verfügung stand.

EUR 4802 d

ZUR MESSUNG DER GESPEICHERTEN ENERGIE UND SPEZIFISCHEN WÄRME VON METALLEN UND LEGIERUNGEN MIT EINEM DIFFERENTIAL SCANNING KALORIMETER von E. LANG und G. von BIRGELEN

Kommission der Europäischen Gemeinschaften
Gemeinsame Kernforschungsstelle - Forschungsanstalt Petten (Niederlande)
Labor für Reaktormaterialien
Luxemburg, August 1972 - 78 Seiten - 26 Abbildungen - BF 125,—

Die Eigenschaften eines DU PONT-Differential-Scanning-Kalorimeters und seine Anwendungsmöglichkeiten in der Metallphysik wurden untersucht. Es ergibt sich, daß das Kalorimeter gut zur Untersuchung von Festkörperreaktionen in Metallen und Legierungen geeignet ist, bei denen die freierwerdende Energie, z.B. gespeicherte Energie nach Abschrecken, Kaltverformen oder Bestrahlung, bzw. Umwandlungsenergie bei Phasentransformationen, in der Größenordnung

EUR 4802 d

ON THE MEASUREMENT OF STORED ENERGY AND SPECIFIC HEAT OF METALS AND ALLOYS USING A DIFFERENTIAL-SCANNING-CALORIMETER by E. LANG and G. VON BIRGELEN

Commission of the European Communities
Joint Nuclear Research Centre - Petten Establishment (Netherlands)
Laboratory for Reactor Materials
Luxembourg, August 1972 - 78 Pages - 26 Figures - B.Fr. 125,—

The characteristics of a DU PONT-Differential-Scanning-Calorimeter and its feasibility for metalphysical investigations have been examined. It results that this calorimeter is a very useful tool for investigations of solid state reactions in metals and alloys where the energy released, e.g. stored energy introduced by quenching, cold work or irradiation as well as energies involved in phase transformations are of the order of 0.1 cal/g and more. It is further possible

EUR 4802 d

ON THE MEASUREMENT OF STORED ENERGY AND SPECIFIC HEAT OF METALS AND ALLOYS USING A DIFFERENTIAL-SCANNING-CALORIMETER by E. LANG and G. VON BIRGELEN

Commission of the European Communities
Joint Nuclear Research Centre - Petten Establishment (Netherlands)
Laboratory for Reactor Materials
Luxembourg, August 1972 - 78 Pages - 26 Figures - B.Fr. 125,—

The characteristics of a DU PONT-Differential-Scanning-Calorimeter and its feasibility for metalphysical investigations have been examined. It results that this calorimeter is a very useful tool for investigations of solid state reactions in metals and alloys where the energy released, e.g. stored energy introduced by quenching, cold work or irradiation as well as energies involved in phase transformations are of the order of 0.1 cal/g and more. It is further possible

EUR 4802 d

ON THE MEASUREMENT OF STORED ENERGY AND SPECIFIC HEAT OF METALS AND ALLOYS USING A DIFFERENTIAL-SCANNING-CALORIMETER by E. LANG and G. VON BIRGELEN

Commission of the European Communities
Joint Nuclear Research Centre - Petten Establishment (Netherlands)
Laboratory for Reactor Materials
Luxembourg, August 1972 - 78 Pages - 26 Figures - B.Fr. 125,—

The characteristics of a DU PONT-Differential-Scanning-Calorimeter and its feasibility for metalphysical investigations have been examined. It results that this calorimeter is a very useful tool for investigations of solid state reactions in metals and alloys where the energy released, e.g. stored energy introduced by quenching, cold work or irradiation as well as energies involved in phase transformations are of the order of 0.1 cal/g and more. It is further possible

von 0.1 cal/g und mehr liegt. Es ist ferner möglich mit der Apparatur reaktionskinetische Untersuchungen dieser Prozesse vorzunehmen.

Anhand der Theorie eines Wärmeflußkalorimeters in Zwillingsausführung werden die Methoden der Eichung, der Bestimmung von spezifischen Wärmen, der quantitativen Auswertung von DSC-Diagrammen und der Ermittlung von Aktivierungsenergien aus solchen Diagrammen diskutiert.

Weiterhin sind Messergebnisse zur Eichung, zur Bestimmung der spezifischen Wärme von Cu sowie von Cu-Au- bzw. Au-Ag-Legierungen, sowie Erholungsspektren von kaltverformten Cu und MS-64, Untersuchungen von Phasenumwandlungen im VO_x -System und Beispiele zur Bestimmung der Aktivierungsenergie dargestellt.

to perform by means of this apparatus an analysis of the kinetics of such reactions.

Starting from the theory of a differential heatflow-calorimeter, the methods of calibration, of determination of specific heat, the quantitative evaluation of DSC-diagrams and the determination of activations energies are discussed.

There are presented results of calibration experiments, measurements of specific heat of Cu, Cu-Au and Au-Ag-alloys, as well as recovery spectra of cold worked copper, α -brass, and Cu-25Au-alloys, investigations of phase transformations in the VO_x -system and some examples for the determination of activation energies.

to perform by means of this apparatus an analysis of the kinetics of such reactions.

Starting from the theory of a differential heatflow-calorimeter, the methods of calibration, of determination of specific heat, the quantitative evaluation of DSC-diagrams and the determination of activations energies are discussed.

There are presented results of calibration experiments, measurements of specific heat of Cu, Cu-Au and Au-Ag-alloys, as well as recovery spectra of cold worked copper, α -brass, and Cu-25Au-alloys, investigations of phase transformations in the VO_x -system and some examples for the determination of activation energies.

to perform by means of this apparatus an analysis of the kinetics of such reactions.

Starting from the theory of a differential heatflow-calorimeter, the methods of calibration, of determination of specific heat, the quantitative evaluation of DSC-diagrams and the determination of activations energies are discussed.

There are presented results of calibration experiments, measurements of specific heat of Cu, Cu-Au and Au-Ag-alloys, as well as recovery spectra of cold worked copper, α -brass, and Cu-25Au-alloys, investigations of phase transformations in the VO_x -system and some examples for the determination of activation energies.

EUR 4802 d

KOMMISSION DER EUROPÄISCHEN GEMEINSCHAFTEN

**ZUR MESSUNG DER GESPEICHERTEN ENERGIE
UND SPEZIFISCHEN WÄRME VON METALLEN
UND LEGIERUNGEN
MIT EINEM DIFFERENTIAL SCANNING KALORIMETER**

von

E. LANG und G. VON BIRGELEN

1972



**Gemeinsame Kernforschungsstelle
Forschungsanstalt Petten - Niederlande**

Labor für Reaktormaterialien

ZUSAMMENFASSUNG

Die Eigenschaften eines DU PONT-Differential-Scanning-Kalorimeters und seine Anwendungsmöglichkeiten in der Metallphysik wurden untersucht. Es ergibt sich, daß das Kalorimeter gut zur Untersuchung von Festkörperreaktionen in Metallen und Legierungen geeignet ist, bei denen die freiwerdende Energie, z.B. gespeicherte Energie nach Abschrecken, Kaltverformen oder Bestrahlung, bzw. Umwandlungsenergie bei Phasentransformationen, in der Größenordnung von 0.1 cal/g und mehr liegt. Es ist ferner möglich mit der Apparatur reaktionskinetische Untersuchungen dieser Prozesse vorzunehmen.

- Anhand der Theorie eines Wärmeflußkalorimeters in Zwillingsausführung werden die Methoden der Eichung, der Bestimmung von spezifischen Wärmen, der quantitativen Auswertung von DSC-Diagrammen und der Ermittlung von Aktivierungsenergien aus solchen Diagrammen diskutiert.

Weiterhin sind Messergebnisse zur Eichung, zur Bestimmung der spezifischen Wärme von Cu sowie von Cu-Au- bzw. Au-Ag-Legierungen, sowie Erholungsspektren von kaltverformten Cu und MS-64, Untersuchungen von Phasenumwandlungen im VO_x-System und Beispiele zur Bestimmung der Aktivierungsenergie dargestellt.

SCHLAGWÖRTER

CALORIMETERS	COPPER
MEASURING METHODS	SILVER
MEASURED VALUES	COPPER ALLOYS
USES	GOLD ALLOYS
SENSITIVITY	SILVER ALLOYS
CALIBRATION	ANNEALING
SPECIFIC HEAT	COLD WORKING
DIAGRAMS	PHASE TRANSFORMATION
ACTIVATION ENERGY	VANADIUM OXIDES
GOLD	

INHALT

1.	Einleitung	5
2.	Das DU PONT-Differential-Scanning-Kalorimeter	7
2.1.	Aufbau und Funktion des Kalorimeters	7
2.2.	Spezifikation des Kalorimeters	8
3.	Theorie in Form eines vereinfachten mathematischen Modells	10
3.1.	Quasistatische Vorgänge	11
3.2.	Dynamische Vorgänge	14
3.3.	Quantitative Auswertung von DSC-Diagrammen	18
4.	Eichung des Kalorimeters	20
4.1.	Bestimmung der quasistatischen Eichkonstanten R_d	20
4.2.	Bestimmung der Eichkonstanten R_d aus Schmelzenthalpien von reinen Metallen	22
4.3.	Bestimmung der dynamischen Eichkonstanten R_D und der Zeitkonstanten $\tau_{1/2}$.	25
5.	Anwendungsbeispiele und Resultate	30
5.1.	Messung von spezifischen Wärmen von Metallen und Legierungen	30
5.2.	Bestimmung der Aktivierungsenergie von Reaktionen	34
5.2.1.	Rekristallisation von plastisch verformtem Kupfer	36
5.2.2.	Untersuchung der Erholung von kaltverformtem Messing	41
5.3.	Untersuchung von Ordnungsprozessen in Cu-Au-Legierungen nach Kaltverformung und nach Abschrecken	44
5.4.	Phasentransformationen im VO_x -System	47

6.	Zusammenfassung	52
7.	Literatur	55
8.	Abbildungen	57
9.	Anhang: Prinzipschaltbild und Software- Programm für die digitale Erfassung und Auswertung von DSC-Kurven	78

1. EINLEITUNG *)

Zur Untersuchung des thermischen Verhaltens eines Systems existiert eine Reihe von speziellen Methoden, bei denen eine bestimmte Eigenschaft des Systems bei kontinuierlich steigender oder fallender Temperatur messend verfolgt wird.

Nur wenige Methoden eignen sich generell zum Nachweis und zur Untersuchung physikalischer Prozesse wie auch chemischer Umwandlungen. Die Differentialkalorimetrie hat dabei in den letzten Jahren die grösste Bedeutung erlangt.

Die bei Umwandlungen und Reaktionen auftretenden Wärmetönungen sind oft viel kleiner als die Enthalpie des zu untersuchenden Systems. Der grosse Vorteil der Differentialkalorimetrie liegt nun darin, dass mittels einer Bezugsprobe (Referenz) der hohe Enthalpieanteil kompensiert werden kann, sodass nur die pro Zeiteinheit freiwerdende (bei exothermen Umwandlungen) bzw. aufgenommene (bei endothermen Umwandlungen) Energie eines Prozesses registriert wird, und damit die Nachweisbarkeit eines solchen Vorganges entscheidend erhöht ist.

Bei chemischen Umwandlungen sind die Wärmetönungen im allgemeinen 100-1000 mal grösser als z.B. die Wärmetönungen bei der Freigabe der gespeicherten Energie in plastisch verformten Metallen. Deshalb muss von einem Differential-Scanning-Kalorimeter, das für metallphysikalische Untersuchungen eingesetzt werden soll, eine hohe Nachweisempfindlichkeit bei ausgezeichneter Reproduzierbarkeit der Basislinie vorausgesetzt werden, was wiederum einen sehr konstanten und reproduzierbaren Wärmefluss zwischen Ofen und Temperaturmessstellen bedingt.

*) Manuskript erhalten am 21. Februar 1972

Ferner haben BOERSMA (1) und BAXTER (2) bereits darauf hingewiesen, dass die mit einem Differentialkalorimeter während einer Reaktion registrierte Wärmetönung unabhängig von der Wärmeleitfähigkeit, der spezifischen Wärme und der Packungsdichte der Probe ist, wenn die Differenz der Temperaturen der beiden Probenhalter (Plattformen) und nicht die der Proben gemessen wird. Diese Messanordnung hat weiterhin den Vorteil, dass die Proben leicht ausgewechselt wie auch eingekapselt werden können.

Durch verbesserte theoretische Überlegungen sowie genauere Kontrolle der Messbedingungen konnte die Nachweisempfindlichkeit des Differential-Scanning-Kalorimeters und die Auswertung von DSC-Diagrammen in den letzten Jahren erheblich verbessert werden.

In diesem Bericht werden anhand eines vereinfachten mathematischen Modells alle auftretenden Operationsparameter eines DU PONT-Differential-Scanning Kalorimeters diskutiert, sowie die Methoden der Eichung, die Bestimmung von spezifischen Wärmen, die quantitative Auswertung von DSC-Diagrammen und die Bestimmung von Aktivierungsenergien aus DSC-Diagrammen untersucht.

2. DAS DU PONT DIFFERENTIAL SCANNING KALORIMETER

2.1 Aufbau und Funktion des Kalorimeters

Das DU PONT-Differential-Scanning-Kalorimeter ist ein vereinfachtes Wärmeflusskalorimeter in Zwillingsausführung und stellt ein "plug-in" Modul zum Basisgerät des DU PONT-Thermal Analyser 900 dar, welches mit einem PID-Programmregler, einem Verstärker für die Temperatur- und Differenzanzeige, sowie mit einem X-Y-Schreiber ausgerüstet ist.

Das eigentliche Herz des Kalorimeters (Abb. 1) ist eine Scheibe aus Konstantan mit zwei symmetrisch liegenden, erhabenen Plattformen zur Aufnahme der Proben- bzw. Inert-Kapsel.

Der Konstantanscheibe wird von einem Silberblock (Ofen), dessen Temperatur geregelt wird, kontrolliert Wärme zugeführt. Unter jeder Plattform ist zentrisch ein Chromel-Draht angeschweisst, sodass ein Chromel-Konstantan-Chromel-Differentialthermometer entsteht ($\Delta T \approx 60 \mu V/^{\circ}C$), dessen Anzeige über den zugehörigen Verstärker auf den Y-Kanal des Schreibers gegeben wird. Es kann auch parallel ein externer Schreiber höherer Empfindlichkeit oder ein DVM angeschlossen werden.

Unter der Probenplattform ist zusätzlich ein Alumel-Draht angeschweisst, welcher mit dem Chromel-Draht ein entsprechendes Thermoelement bildet und zur Proben-temperaturmessung dient (X-Achse des Schreibers).

Messungen können unter Vakuum oder in einer Inertgasatmosphäre ausgeführt werden. Das durch die Messkammer strömende Gas hat dabei infolge der vorhandenen Zwangs-Zirkulation durch den Silberblock dessen Temperatur angenommen, wodurch Störungen der Temperaturverteilung vermieden werden.

2.2. Spezifikation des Kalorimeters

Das DU PONT-Differential-Scanning-Kalorimeter kann als Aufheiz- bzw. als Abkühlungskalorimeter in einem Temperaturbereich von -150°C bis 600°C mit Heizraten von $0.5-100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ bzw. Kühlraten von $0.5-10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (bis -120°C) verwendet werden. Die Proben werden, um einen guten und reproduzierbaren Wärmekontakt zu erhalten, in Al-Kapseln oder direkt auf die Plattformen gelegt. Sie können auch hermetisch (dicht bis 3.2 atü) eingekapselt werden, und es kann unter Vakuum bis 2 Torr gemessen werden. Das Probengewicht kann 0.5-300 mg betragen.

Die Nachweisgrenze des Wärmeflusses ist abhängig von der Temperatur und der Atmosphäre und liegt im Mittel bei $3 \text{ mcal}/\text{sek.}^{\circ}\text{C}$ (T) ($8 \cdot 10^{-5} \text{ W}$, 0.07 cal/h). Ein noch nachweisbarer Peak von $1/4 \text{ Inch}^2$ Fläche stellt bei einer Heizrate von $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, einer Schreiber-Empfindlichkeit $\Delta T = 0.1^{\circ}\text{C}/\text{Inch}$ und einer Temperaturskala von $T = 50^{\circ}\text{C}/\text{Inch}$ eine Energie von etwa 20 mcal dar, was bei einer 200 mg-Probe etwa 0.1 cal/g entsprechen würde. Die Zeitkonstante (Halbwertszeit) des Gerätes beträgt je nach Probenenthalpie ($m \cdot c_p$) und Atmosphäre ca. 1-3 Sekunden. Bei Berücksichtigung derselben ist auch die Auswertung der Kinetik von Reaktionen mit Halbwertszeiten in der gleichen Größenordnung möglich.

Die Genauigkeit der quantitativen Messungen beträgt $\pm 3\%$. Im Temperaturbereich von 500°C - 100°C wurden in situ durch Kühlung mit flüssigem Stickstoff und Helium als Schutzgas und Wärmeleiter Quenchraten von $1000^{\circ}\text{C}/\text{min}$ erreicht, was für die Untersuchung von einigen ausgewählten Phasenumwandlungen von Bedeutung war.

Eine Zusammenfassung der charakteristischen Daten des DU PONT-Kalorimeters ist in Tabelle I dargestellt.

3. THEORIE (VEREINFACHTES MATHEMATISCHES MODELL)

Um die apparativen Parameter zu analysieren, sind die Kenntnisse der verschiedenen Wärmeübergangswiderstände erforderlich. In Abb. 2 ist die Lage dieser Wärmewiderstände schematisch dargestellt.

Zur Berechnung der einzelnen Wärmeflüsse wurde weiterhin ein elektrisches Analogschaltbild (Abb. 3) aufgestellt, das einem Stromlaufplan in der Elektrotechnik entspricht.

Die Bedeutung der in Abbildung 2 und 3 verwendeten Symbole ist folgende:

T_B	=	geregelter Ofentemperatur
T_{SP}, T_{RP}	=	Plattformtemperatur (Proben- bzw. Referenzseite)
T_S, T_R	=	Proben- bzw. Referenztemperatur
C_S, C_R	=	Wärmekapazität Probe bzw. Referenzsubstanz (Masse x spezifische Wärme)
C_{SH}, C_{RH}	=	Wärmekapazität der Kapseln für Probe bzw. Referenz
R_d'	=	Wärmeübergangswiderstand Ofen-Plattform (über Konstantanscheibe)
R_a	=	Wärmeübergangswiderstand Ofen-Plattform (über Atmosphäre)
R_A	=	Wärmeübergangswiderstand Ofen-Kapsel (über Atmosphäre)
R_C	=	Wärmeübergangswiderstand Plattform-Probenkapsel
R_P	=	Wärmeübergangswiderstand Kapsel-Probe bzw. Referenz
R_d	=	Gesamtwärmeübergangswiderstand Ofen-Plattform
R_D	=	Gesamtwärmeübergangswiderstand Ofen-Kapseln

Bei nachstehenden Überlegungen werden folgende Annahmen gemacht:

1. Zwischen der Probe und der Bezugssubstanz soll nur ein vernachlässigbar kleiner Wärmefluss auftreten.
2. Die jeweils entsprechenden Wärmeübergangswiderstände auf der Proben- wie auf der Referenzseite seien untereinander gleich.
3. Wärmeübertragung durch Strahlung sei zu vernachlässigen.

3.1 Quasistatische Vorgänge

Analog zum Ohm'schen Gesetz und den Kirchhoffschen Regeln kann der Wärmefluss vom Ag-Block (Ofen) zur Probe bzw. Referenz (Abb. 2 und 3) errechnet werden aus:

$$I_S = I_A - I_{SH} + I_{dS} \quad (1)$$

$$I_S = I_A - I_{SH} + \frac{T_B - T_{SP}}{R_d} = \frac{T_B - T_S}{R_D + R_P} \quad (1a)$$

$$I_R = I_A - I_{RH} + I_{dR} \quad (2)$$

$$I_R = I_A - I_{RH} + \frac{T_B - T_{RP}}{R_d} = \frac{T_B - T_R}{R_D + R_P} \quad (2a)$$

Die Probe bzw. die Referenz mit ihren zugehörigen Kapseln nehmen somit die nachstehenden augenblicklichen Wärmemengen auf:

$$I_S + I_{SH} = \frac{dQ_S}{dt} + \frac{dQ_{SH}}{dt} = (m_S c_S + m_{SH} c_{SH}) \frac{dT_S}{dt} \quad (3)$$

$$I_R + I_{RH} = \frac{dQ_R}{dt} + \frac{dQ_{RH}}{dt} = (m_R c_R + m_{RH} c_{RH}) \frac{dT_R}{dt} \quad (4)$$

wobei c die spezifische Wärme und m die Masse von Probe (m_S), Referenz (m_R) und Behälter (m_{SH} , m_{RH}) ist, und man R_p vernachlässigt, d.h. $T_{SH} = T_S$ bzw. $T_{RH} = T_R$ angenommen wird.

Befinden sich nun Proben- und Referenzseite im Wärmegleichgewicht mit der Umgebung (sei es beim Aufheizen, Abkühlen oder unter isothermen Bedingungen), dann lassen sich aus den vorstehenden Gleichungen für die Temperaturdifferenz zwischen Proben- und Referenzplattform folgende Beziehungen ableiten:

Glchg. (1a) - Glchg. (2a):

$$I_S - I_R + I_{SH} - I_{RH} = \frac{T_{RP} - T_{SP}}{R_d} \quad (5a)$$

$$I_S - I_R + I_{SH} - I_{RH} = (m_S c_S + m_{SH} c_{SH}) \frac{dT_S}{dt} - (m_R c_R + m_{RH} c_{RH}) \frac{dT_R}{dt} \quad (5b)$$

Aus diesen Gleichungen lässt sich weiterhin folgern, dass:

$$T_{SP} - T_{RP} = \Delta T = R_d \left[(m_S c_S + m_{SH} c_{SH}) \frac{dT_R}{dt} - (m_R c_R + m_{RH} c_{RH}) \frac{dT_S}{dt} \right] \quad (6)$$

Es wird nun vorausgesetzt, dass Material und Masse der verwendeten Kapseln auf beiden Seiten gleich sind und weiterhin, dass die Aufheizgeschwindigkeit (Abkühlungsrate) der Probe und der Referenz gleich gross sein soll, d.h. $\frac{dT_S}{dt} = \frac{dT_R}{dt} = A$

Dann folgt $I_{SH} = I_{RH}$ und die Gleichung (6) lässt sich vereinfachen zu:

$$\Delta T_N = T_{SP} - T_{RP} = R_d (m_R c_R - m_S c_S) \cdot A \quad (7)$$

wobei zu berücksichtigen ist, dass die spezifischen Wärmen wie auch der Gesamtwärmeübergangswiderstand R_d (über die Wärmeleitfähigkeit) selbst temperaturabhängige Grössen darstellen:

$$\Delta T_N(T) = R_d(T) \left[m_R c_R(T) - m_S c_S(T) \right] \cdot A \quad (7a)$$

Vorstehende Gleichung beschreibt dann unter den angegebenen Annahmen die Nulllinie des Kalorimeters. Man erkennt, dass zur Erzielung einer möglichst kleinen Drift dieser Basislinie, die Wärmekapazität der Probe und ihres Bezugnormalis möglichst gleich gross, sowie auch die Temperaturkoeffizienten der spezifischen Wärmen (dc/dT) vergleichbar sein müssen.

3.2 Dynamische Vorgänge.

Die mit einer exothermen Reaktion verbundene Abnahme der Enthalpie des untersuchten Systems ($-dH/dt$) hat das Freiwerden einer zeitlichen Wärmemenge dQ/dt in der Probe (bzw. einen Wärmestrom von der Probe zur Umgebung) zur Folge, welche zum Teil zu einer Temperaturerhöhung der Probe und Kapsel führt, bzw. zum Teil durch die Konstantanscheibe oder über die Atmosphäre abfließt.

Für eine endotherme Reaktion, die einer Enthalpiezunahme entspricht, ergibt sich sinngemäss ein (negativer) Wärmestrom von der Umgebung zur Probe, bedingt durch die auftretende Temperaturerniedrigung in derselben. Analog zum Ohm'schen Gesetz und den Kirchhoffschen Regeln kann der Wärmefluss vom geheizten Silberblock zur Probe und Referenz (bzw. umgekehrt) errechnet werden (Abb. 2 und 3). Im Fall einer exothermen Reaktion lautet danach die entsprechende Gleichung für den resultierend Wärmestrom:

$$\frac{-dH}{dt} = \frac{dQ}{dt} = I_{SH} + I_S - I_A - I_{ds} \quad (8)$$

wobei gemäss den oben gegebenen Definitionen [Gleichg. (1)-(4)] gilt:

$$I_{ds} = \frac{T_B - T_{SP}}{R_d}, \quad I_{SH} = m_{SH} c_{SH} \frac{dT_S}{dt}, \quad (T_{SH} = T_S, R_P = 0)$$

und

$$I_S = m_S c_S \frac{dT_S}{dt}.$$

Führen wir noch $m_{SH}c_{SH} + m_Sc_S = C_S$ ein, dann ergibt sich:

$$\frac{-dH}{dt} = \frac{dQ}{dt} = C_S \frac{dT_S}{dt} - I_A - \frac{T_B - T_{SP}}{R_d} \quad (8a)$$

Für die Referenzseite, wo die reaktionsbedingte Wärmeentwicklung bzw. Wärmeabsorbtion gleich Null ist, gilt entsprechend:

$$0 = I_{RH} + I_R - I_A - I_{dR}$$

wobei sinngemäss gilt:

$$I_{dR} = \frac{T_B - T_{RP}}{R_d}, \quad I_{RH} = m_{RH}c_{RH} \frac{dT_R}{dt} \quad (9)$$

$$(T_{RH} = T_R, R_P = 0),$$

und $I_R = m_Rc_R \frac{dT_R}{dt}$ ist.

Mit $m_{RH}c_{RH} + m_Rc_R = C_R$

folgt: (9a)

$$0 = C_R \frac{dT_R}{dt} - I_A - \frac{T_B - T_{RP}}{R_d}$$

Durch Differenzbildung von Gleichung (8a) und (9a) erhalten wir:

$$\frac{-dH}{dt} = \frac{dQ}{dt} = \frac{T_{SP} - T_{RP}}{R_d} + C_S \frac{dT_S}{dt} - C_R \frac{dT_R}{dt} \quad (10)$$

Durch Umformen ergibt sich weiter

$$\frac{-dH}{dt} = \frac{dQ}{dt} = \frac{T_{SP} - T_{RP}}{R_d} + (C_S - C_R) \frac{dT_R}{dt} + C_S \frac{d(T_S - T_R)}{dt} \quad (10a)$$

Aus Subtraktion von Gleichung (1a) und (2a) ergibt sich unter Berücksichtigung von $I_{RH} = I_{SH}$ und $R_p = 0$:

$$\frac{T_S - T_R}{R_D} = \frac{T_{SP} - T_{RP}}{R_d} = \frac{\Delta T}{R_d} \quad (11)$$

Führen wir diese Annahmen in (10a) ein, so folgt:

$$\frac{-dH}{dt} = \frac{dQ}{dt} = \frac{\Delta T}{R_d} + (C_S - C_R) \frac{dT_R}{dt} + \frac{C_S R_D}{R_d} \frac{d(\Delta T)}{dt} \quad (12)$$

Der Term $\Delta T/R_d$ in Gleichung (12) stellt dabei die eigentliche Messgrösse dar, während das Glied $(C_S - C_R) dT_R/dt$, die absolute Lage und den Verlauf der Basislinie bestimmt (siehe Abb. 4). Der letzte Term $C_S (R_D/R_d) \cdot d(\Delta T)/dt$ in (12) ist ein Korrekturglied, das die Ansprechgeschwindigkeit des Kalorimeters beinhaltet und den zeitlichen Verlauf der ΔT -Messkurven im Vergleich

zu dem Ablauf der untersuchten Reaktion bestimmt, wie es auch in Abb. 4 schematisch dargestellt ist. Für langsame Prozesse und/oder bei kleiner Wärmekapazität von Probe und Behälter (C_S) kann dieser Term vernachlässigt werden.*)

Im quasistatischen Fall, z.B. bei der Ermittlung von spezifischen Wärmen, ist $dQ/dt = 0$ (keine Reaktion) und $d\Delta T/dt = 0$, folglich entfällt der erste und der letzte Term in Gleichung (12), und die Messgrösse $\Delta T/R_d$ entspricht dem Unterschied der Wärmeinhalte von Probe und Referenz multipliziert mit der Heizrate [Null-Linie, siehe Glchg. (7)].

Für das Auftragen der Messgrösse als Funktion der Temperatur (anstelle eines ΔT -Zeit-Diagramms) lässt sich Gleichung (12) mit $dT/dt = A$ umformen zu:

$$\frac{dQ}{dT} = \frac{\Delta T}{AR_d} + (C_S - C_R) + \frac{C_S \cdot R_D}{A R_d} \frac{d(\Delta T)}{dT} \quad (12a)$$

Aus Gleichung (12) ist ersichtlich, dass Nachweisempfindlichkeit und Genauigkeit des Geräts durch die Grösse und Reproduzierbarkeit von R_d bzw. R_D bestimmt sind. Grösste Nachweisempfindlichkeit kann durch ein maximales Verhältnis R_d/R_C bei möglichst

*) Auch R_D kann in gewissen Grenzen über R_a und R_A , den Wärmewiderständen der Atmosphäre, variiert werden.

kleinem R_p erzielt werden, während das beste Auflösungsvermögen durch ein möglichst kleines R_D bzw. kleiner Wärmekapazität C_S von Probe und Kapsel erhalten wird. Eine vollkommene Basislinie setzt ausser möglichst identischen Wärmekapazitäten von Probe und Referenz absolut gleiche Wärmewiderstände auf beiden Seiten voraus, welche ihrerseits die Bedingung für minimale Temperaturgradienten in der Zelle sind.

3.3. Quantitative Auswertung von DSC-Diagrammen

Aus den voranstehenden Erläuterungen folgt für die quantitative Auswertung von DSC-Diagrammen, dass es zweckmässig ist bei schnellen Reaktionsabläufen, d.h. $t_{1/2}^{react} \leq \tau_{1/2}^{DSC}$, Wärmefluss-Zeit-Kurven ($\Delta T-t$) aufzunehmen, da infolge der Haltetemperatur während der Reaktion die Peakfläche in Wärmefluss-Temperatur-Kurven ($\Delta T-T$) verzerrt wird und damit kein quantitatives Mass für die Reaktionswärme darstellen kann.

Diese Schwierigkeit kann auch umgangen werden, indem die Probe auf die Referenzplattform gebracht wird (entsprechend Referenz auf Probenplattform), da dann die Temperaturmessung (X-Achse) vom Reaktionsablauf nicht beeinflusst wird (Thermoelement befindet sich unter der Probenplattform).

Für die ΔT - t -Kurve ergibt sich nach Glchg. (12) unter Subtraktion der Basislinie (Glchg.(7a)) durch Integration (siehe Abb. 4):

$$\int_0^{Q_R} dQ = \int_{t_0}^{t_{\max}} \frac{\Delta T(t) - \Delta T_N(t)}{R_d(T)} dt + \frac{C_S R_D}{R_d(T)} \int_0^{\Delta T_{\max}} d(\Delta T) \quad (13)$$

Bei langsamen Reaktionsabläufen, wie z.B. bei diffusionskontrollierten Prozessen ist $t_{1/2}^{\text{react}} > \tau_{1/2}^{\text{DSC}}$ und infolgedessen kann der letzte Term in Gleichung (12) vernachlässigt werden. In diesem Fall stimmt dann aber auch Beginn und Ende des registrierten Peaks mit dem des untersuchten Prozesses überein, so dass für die Reaktionswärme entsprechend folgt:

$$\int_0^{Q_R} dQ = \int_{t_0}^{t_e} \frac{\Delta T(t) - \Delta T_N(t)}{R_d(T)} dt \quad (14a)$$

bzw. bei ΔT - T -Kurven

$$\int_0^{Q_R} dQ = \frac{1}{A} \int_{T_0}^{T_e} \frac{\Delta T(T) - \Delta T_N(T)}{R_d(T)} dT \quad (14b)$$

4. EICHUNG DES KALORIMETERS

4.1. Bestimmung der quasistatischen Eichkonstanten $R_d(T)$.

Die quasistatische Eichkonstante R_d (Gleichg. 7) ist durch den Gesamtwärmeübergangswiderstand zwischen dem Silberheizblock und der Plattform bestimmt. Der reziproke Wert von R_d ist gleichzeitig ein Mass des Wärmeflusses vom Silberblock zur Plattform. R_d setzt sich nach dem "Wärmestromlaufplan" (Abb. 5) aus folgende "Einzelwiderständen" zusammen:

$$R_d = \frac{R_a \cdot R_{d'} \cdot (R_A + R_c)}{R_a \cdot R_{d'} + (R_a + R_{d'}) \cdot (R_A + R_c)} \quad (15)$$

R_d ist über die Wärmeleitfähigkeit der verschiedenen Substanzen eine temperaturabhängige Grösse und kann bei bekannter spezifischer Wärme $c_s(T)$ nach Gleichung (7a) aus zwei DSC-Diagrammen mit unterschiedlicher Probenmasse m_{S1} und m_{S2} ermittelt werden:

$$\begin{aligned} \Delta T_1(T) &= R_d(T) A \left[c_R(T) m_R - c_s(T) m_{S1} \right] \\ \Delta T_2(T) &= R_d(T) A \left[c_R(T) m_R - c_s(T) m_{S2} \right] \\ \hline \Delta T_1(T) - \Delta T_2(T) &= R_d(T) A c_s(T) \left[m_{S2} - m_{S1} \right] \quad (16) \end{aligned}$$

Daraus ergibt sich

$$R_d(T) \left[\frac{\text{min} \cdot ^\circ\text{C}}{\text{cal}} \right] = \frac{\Delta T_1(T) - \Delta T_2(T)}{A c_s(T) \left[m_{S2} - m_{S1} \right]} \quad (16a)$$

Bei der Bestimmung von $R_d(T)$ aus zwei (oder mehr) Aufheizexperimenten ist zunächst darauf zu achten, dass die verwendeten Kapseln das gleiche Gewicht, d.h. gleiche Wärmekapazität, haben. Im gewünschten Temperaturbereich wird dann ein sogenannter "Null-Run" aufgenommen, wobei sich auf der Proben- und Referenz-Plattform je eine leere Kapsel befindet. Vor Beginn des Heizprogramms wird der untere Nullpunkt einer isothermen Basislinie festgelegt indem man das Gerät auf "Halt"-Position schaltet. Nachdem sich das Gleichgewicht eingestellt hat, wird mit einer konstanten Heizrate (z.B. $10^\circ\text{C}/\text{min}$) aufgeheizt und ΔT registriert. Am Ende des zu untersuchenden Temperaturbereichs wird wiederum ein isothermer Haltepunkt ermittelt. Die durch den unteren und oberen isothermen Haltepunkt gelegte Gerade stellt die "isotherme Basislinie" dar. Die Differenz zwischen der registrierten Kurve (ΔT) und der isothermen Basislinie ergibt für eine beliebige Temperatur den Wert $\Delta T_L(T)$. Der eigentliche Eichversuch wird in der gleichen Weise aufgenommen, jedoch befindet sich dabei in der Kapsel auf der Probenseite eine Eichsubstanz. Die hierbei zwischen der zugehörigen isothermen Basislinie und der registrierten Kurve auftretende Temperaturdifferenz wird mit $\Delta T_{P_1}(T)$ bezeichnet (Abb. 6). Aus den gebildeten Differenzwerten $\Delta T_L(T)$ und $\Delta T_{P_1}(T)$ errechnet sich die Eichkonstante wie folgt:

$$R_d(T) = \frac{\Delta T_L(T) + \Delta T_{P_1}(T)}{c_{P_1}(T) \cdot A \cdot m_1} \quad \left[^\circ\text{C} \cdot \text{min}/\text{cal} \right] \quad (17)$$

wobei $c_{P_1}(T)$ die spezifische Wärme und m_1 die Masse

der Eichsubstanz bedeutet, und A die Heizrate in $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ darstellt.

Als Eichsubstanz wurde 99,99% Silber (100 bzw. 200 mg) verwendet, die zugehörigen Werte für $c_p(T)$ wurden einer neueren Arbeit von VOLLMER und KOHLHAAS (6) entnommen, die eine kritische Überprüfung aller bisher vorliegenden Messergebnisse an Silber enthält.

Da R_A und R_a (Gleichg. (15)) von der Atmosphäre in der Zelle abhängig sind, und R_A auch von der Oberfläche der Proben bzw. Kapseln beeinflusst wird, hat die Eichkonstante nur Gültigkeit für Versuche unter Einhaltung der Eichbedingungen, d.h. für jede Atmosphäre und Kapselsorte bzw. Probenform müssen gesonderte Eichungen durchgeführt werden.

Der Einfluss der Atmosphäre kommt in Abb. 7 deutlich zum Ausdruck, wo die Temperaturabhängigkeit des Eichfaktors R_d für He- und Ar-Bedingungen dargestellt ist. Infolge der geringeren Wärmeleitfähigkeit von Argon im Vergleich zu Helium (grössere R_a und R_A) ist der entsprechende Eichfaktor (Empfindlichkeit) ca. 60% grösser.

4.2. Bestimmung der Eichkonstanten R_d mittels bekannter Schmelzenthalpien von Metallen

Die häufigst angewandte Methode zur Bestimmung der Eichkonstanten R_d besteht darin, Thermogramme von Metallen (z.B. Hg, Ga, In, Sn, Zn, Pb) mit genau bekannter Schmelztemperatur und Schmelzenthalpie aufzunehmen.

Nach VOGEL (7) ist die Menge der in der Zeiteinheit aufschmelzenden oder kristallisierenden Stoffmenge proportional der Temperaturdifferenz zwischen Probe und Umgebung. Da während der Reaktion die Proben-temperatur konstant bleibt (Schmelzpunkt!) und die Umgebungstemperatur (Referenzprobe) mit A.t steigt, ergibt sich die auftretende Temperaturdifferenz zu:

$$\Delta T = T_P - T_R = A \cdot t \left| \begin{array}{l} t_{\max} \\ t_0 \end{array} \right.$$

Für die gesamte auftretende Wärmetönung resultiert dann:

$$H_f = \int_{t_0=0}^{t_{\max}} \alpha(T) \cdot w \cdot A \cdot t \cdot dt \quad (18)$$

$$H_f = \alpha w \cdot A \cdot \frac{t_{\max}^2}{2} = \text{const.} \cdot t_{\max}^2 \quad (18a)$$

wobei $\alpha(T)$ einen temperaturabhängigen Proportionalitätsfaktor und w die Reaktionswärme je Masseneinheit darstellt.

Wird vorausgesetzt, dass die spezifischen Wärmen der zur Eichung benutzten Metalle am Schmelzpunkt im festen und flüssigen Zustand näherungsweise gleich gross sind, so dass kein Sprung in der Basislinie [Term $(C_S - C_R) \cdot A$] auftritt, dann ergibt sich andererseits aus Glchg. (12) nach Subtraktion der Null-Linie (Glchg. (7)) durch Integration für den Schmelzvorgang:

$$\int_0^{H_f} dH = \int_{t_0}^{t_{\max}} \frac{\Delta T'}{R_d} dt + \frac{C_S R_D}{R_d} \int_0^{\Delta T'_{\max}} d\Delta T' \quad (19)$$

Daraus folgt für die Eichkonstante:

$$R_d = \frac{\int_{t_0}^{t_{\max}} \Delta T' dt - C_S R_D \cdot \Delta T'_{\max}}{H_f} \quad (20)$$

Aus Gleichg. (12) und Gleichg. (18) in differenzierter Form folgt:

$$R_d \cdot dH/dt = R_d \cdot \alpha(T) \cdot w \cdot A \cdot t = \Delta T + C_S R_D \cdot d\Delta T/dt \quad (21)$$

$$\Delta T = R_d \alpha(T) \cdot w \cdot A \cdot t - C_S R_D \cdot d\Delta T/dt$$

Der erste Term in (21) gibt den zeitlichen Verlauf des idealen Schmelzpeaks wieder, der demnach linear von der Zeit abhängt und wie in Abb. 4 bzw. 8 durch das Dreieck $\langle t_0, P, t_{\max} \rangle$ dargestellt werden kann. Bei t_0 sind die ideale und die Messkurve $\Delta T(t)$ identisch, die danach auftretende Verzögerung der realen Schmelzkurve ist durch die Trägheit des Geräts bedingt. Aus der Differenz der Peakhöhe zwischen idealer und realer Kurve lässt sich deshalb der Term $C_S R_D$ ermitteln, da die Grösse $d\Delta T/dt$ durch die Steigung der Messkurve gegeben ist (vgl. mit der Bestimmung der dynamischen Eichkonstante §4.3.)

Zur Bestimmung der Eichkonstante nach dieser Methode wurden bei einer Aufheizrate von $10^\circ\text{C}/\text{min}$ die Thermogramme von In, Sn, Cd und Zn als Temperaturdifferenz-Zeit-Kurven registriert. Abb. 8 zeigt als typisches Beispiel die Schmelzkurve von In ($T_f = 156.6^\circ\text{C}$). Die maximale Steigung der Messkurve ist nach (21) gegeben durch das Produkt $R_d \cdot \alpha(T) \cdot w \cdot A$, da $d^2 \Delta T/dt^2 = 0$ ist.

Zeichnet man eine Gerade mit dieser Steigung durch den Anfangspunkt t_0 (Schmelzbeginn), dann lässt sich aus dem Ordinatenabschnitt die Grösse $C_S R_D$ ermitteln, die in guter Übereinstimmung mit dem aus der Relaxion ermittelten Wert steht,

Die aus diesen Kurven nach Glchg. (20) für He-bzw. Ar-Atmosphäre ermittelten Eichkonstanten sind als Funktion der bekannten Schmelztemperatur ebenfalls in Abb. 7 eingetragen. Die Übereinstimmung mit den nach der quasi-statischen Methode (§ 4.1) ermittelten Werten ist zufriedenstellend. Für die aufgetragenen Werte von R_d wurde ein Fehler von ca. 3 % abgeschätzt, der auch die absolute Genauigkeit des Kalorimeters bestimmt.

Die ausgeführten Versuche ergaben ferner, dass das mehr oder weniger scharfe Auftreten des Peaks ("Onset") durch die Reinheit des benutzten Eichmaterials bedingt war, d.h. durch das Vorliegen eines echten Schmelzpunktes oder eines Schmelzbereichs.

4.3 Bestimmung der dynamischen Eichkonstanten R_D und der Zeitkonstanten des Kalorimeters.

Die für dynamische Vorgänge wichtige Eichkonstante R_D (Glchg. 12) ist durch den Gesamtwärmeübergangswiderstand zwischen dem Silberheizblock und der Probenkapsel gegeben (Bild 9):

$$R_D = \frac{R_A \left[R_d', R_a + R_C (R_d' + R_a) \right]}{R_d', R_a + (R_C + R_A) (R_d' + R_a)} = \frac{R_A \left[\frac{R_d' R_a}{R_d' + R_a} + R_C \right]}{\frac{R_d' R_a}{R_d' + R_a} + (R_A + R_C)} \quad (22)$$

Wie leicht zu sehen ist, ergibt sich nach Glchg. (15) und (22) für den Fall, dass $R_C \rightarrow 0: R_D = R_d$, d.h. die dynamischen Eigenschaften des Gerätes sind durch den Übergangswiderstand zwischen Probenkapsel und Plattform bestimmt. Die dynamische Eichkonstante R_D und die Zeitkonstante (Halbwertszeit $\tau_{1/2}$) können aus den Relaxationskurven der Schmelzdiagramme von Eichmetallen (§4.2) ermittelt werden, wenn man den sogenannten "Nachschmelzeffekt" (3,4) vernachlässigt. Nach Ablauf des Schmelzvorganges d.h. wenn im Peakmaximum $dQ/dt=0$ geworden ist, nähert sich die DSC-Kurve nach einer logarithmischen Funktion der Basislinie. Gleichung (12) lautet nach Abschluss des Schmelzens ($t \geq t_{\max}$):

$$0 = \Delta T + (C_S - C_R) R_d \frac{dT_R}{dt} + C_S \cdot R_D \cdot \frac{d(\Delta T)}{dt} \quad (23a)$$

Wenn wir dabei noch die Beschreibung der Basislinie durch Gleichung (7a) einführen, so folgt weiter:

$$0 = (\Delta T - \Delta T_N) + C_S R_D \frac{d\Delta T}{dt} \quad (23b)$$

Durch Integration lässt sich die Relaxation nach dem Peakmaximum ermitteln zu:

$$\int_{t_{\max}}^t -\frac{d\Delta T}{\Delta T - \Delta T_N} = \frac{C_S R_D}{\Delta T_{\max} - \Delta T_N} \int_{t_{\max}}^t \frac{d\Delta T}{\Delta T - \Delta T_N}$$

$$e^{-(t-t_{\max})/C_S R_D} = \frac{\Delta T - \Delta T_N}{\Delta T_{\max} - \Delta T_N} = \frac{\Delta T'}{\Delta T'_{\max}} \quad (24)$$

Die Zeitfunktion der Relaxation wird somit beschrieben durch:

$$\Delta T' = \Delta T'_{\max} \cdot e^{-(t-t_{\max})/C_S R_D} \quad (25)$$

Durch logarithmische Auftragung der aus den Schmelzkurven zu entnehmenden Messwerte $\Delta T'/\Delta T'_{\max}$ über der Zeit (für $t \geq t_{\max}$) ergibt sich eine Gerade, aus deren Steigung sich wiederum die dynamische Eichkonstante ermitteln lässt.

$$\left[\begin{array}{c} R_D \\ \text{[}^\circ\text{C min/cal]} \end{array} \right] = \frac{-1}{C_S} \frac{dt}{d \ln \Delta T'/\Delta T'_{\max}} \quad (26)$$

Die Halbwertszeit des Relaxationsprozesses ist gemäss Glchg. (25) gegeben durch:

$$\tau_{1/2} = C_S R_D \cdot \ln 2 \quad (27)$$

Offensichtlich ist diese "Zeitkonstante" abhängig von der Wärmekapazität der Probe (C_S) und somit keine echte Apparatekonstante. Für die Zelle mit leerer Kapsel lautet die entsprechende Beziehung:

$$\tau'_{1/2} = C_{SH} \cdot R_D \cdot \ln 2 \quad (28)$$

In Abb. 10 ist anhand des Schmelzpeaks für Cd ein Beispiel für die Auswertung der Relaxationskurven nach Glchg. (25) dargestellt. R_D wie auch $\tau_{1/2}$ (bzw. $\tau'_{1/2}$) sind abhängig von der Temperatur. Diese Temperaturhängigkeit geht aus Abb. 11 (für He-Atmosphäre) bzw. Abb. 12 (Ar) hervor, wo die Relaxation gemäss Glchg. (25) für die vier untersuchten Schmelztemperaturen (von In, Sn, Cd, Zn) und die daraus resultierenden Eichfaktoren R_D sowie $\tau_{1/2}$ aufgetragen sind. Aus Abb. 11 ist ersichtlich, dass die resultierenden Geraden für $t = t_{\max}$ nicht durch $\Delta T / \Delta T'_{\max} = 1$ verlaufen. Dies kann, wie von PREDEL (3,4) gezeigt wurde, auf den sogenannten "Nachschmelzeffekt" zurückgeführt werden. Unter Berücksichtigung dieses Effekts, der eine Erhöhung von $\Delta T'_{\max}$ gegenüber dem gemessenen Ausschlag zur Folge hat, stimmen die direkt aus der Relaxationskurve abgelesenen $\tau_{1/2}$ -Werte bestens mit den nach Glchg. (27) berechneten überein. Für die Gerätekonstante $\tau'_{1/2}$ ergibt sich z.B. für $T_f = 321^\circ\text{C}$ ein Wert von 0,95 sec, d.h. nur wenig kleiner als $\tau_{1/2}$ (321°C).

In einer Arbeit von O'NEILL (5) wird eine sogenannte "figure of merit" für Scanning-Kalorimeter diskutiert, welche das Verhältnis der Peakbreite zur Peakhöhe für den Fall einer scharfen Transformation (Schmelzen) darstellt:

$$M = \frac{\Delta T'_{\max}}{\delta T_B \cdot \Delta N} \quad (29)$$

wobei ΔN den "Rauschfaktor" des Gerätes, δT_B die auftretende Peakbreite (in $^\circ\text{C}$) und $\Delta T'_{\max}$ die gemessene Peakhöhe (in mcal/min) ist. Es ist interessant festzuhalten, dass M unabhängig von der Probenmasse und von der Heizrate ist.

Für das DU PONT-Differential-Scanning-Kalorimeter ergibt sich aus der Auswertung eines Schmelzpeaks (siehe Abb. 8) und des mit 1.2 mcal/min. ermittelten Rauschpegels für M ein Wert von $146 (^{\circ}\text{C}^{-1})$, was nach (5) eine ausgezeichnete Charakteristik bedeutet.

5. ANWENDUNGSBEISPIELE UND RESULTATE

5.1. Messung von spezifischen Wärmen von Metallen und Legierungen

Aus Glchg. (7a) bzw. (12) ist ersichtlich, dass bei Nichtvorliegen einer Reaktion in der Probe *) und nach Erreichen des Temperaturgleichgewichts bei konstanter Heizrate, die Ordinatenänderung ΔT eines ΔT - T -Diagramms der Differenz der Wärmekapazitäten von Probe und Referenz proportional ist. Da die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme von Metallen sehr klein ist (max. 5% pro 100°C) kann insbesondere bei kleiner Heizrate der dritte Term in (12) vernachlässigt werden gegenüber dem Messfehler in ΔT (quasistatischer Vorgang).

Bei bekannter Eichkonstante $R_d(T)$ kann deshalb gemäss Glch. (17) aus zwei Aufheizexperimenten (1. run: zwei leere Kapseln, 2. run: eine leere Kapsel gegen Kapsel mit Probenmaterial) die spezifische Wärme von Metallen und Legierungen bestimmt werden:

$$c_p^s(T) = \frac{\Delta T_L(T) + \Delta T_s(T)}{R_d(T) \cdot A \cdot m_s} \left[\frac{\text{cal}}{\text{g} \cdot \text{C}} \right] \quad (30)$$

wobei R_d entweder aus der entsprechenden Eichkurve (Abb. 7) entnommen werden kann bzw. zweckmässigerweise durch einen dritten (Eich-)Versuch mit einer Substanz bekannter spezifischer Wärme $c_p^v(T)$ bestimmt wird. Dabei ergibt sich dann die gesuchte Grösse wie folgt:

$$c_p^s(T) = \frac{\Delta T_L(T) + \Delta T_s(T)}{\Delta T_L(T) + \Delta T_v(T)} \frac{m_v \cdot c_p^v(T)}{m_s} \quad (30a)$$

Der Fehler der nach (30a) ermittelten c_p -Werte ist demnach bestimmt durch die Ablesegenauigkeit bzw. Reproduzierbarkeit.

*) Als Referenz wird im allgemeinen immer eine inerte Probe verwendet

duzierbarkeit von ΔT sowie von der Reproduzierbarkeit (nicht der Genauigkeit wie nach (30)) der Heizrate, dem Fehler in der Gewichtsbestimmung und in der benutzten Bezugswärme $c_p^v(T)$.

Es wurden nach diesen Methoden die spezifischen Wärmen ($\text{cal/g}\cdot^\circ\text{C}$) von Gold und Kupfer bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abb. 13 bzw. Abb. 14 im Vergleich zu den entsprechenden adiabatisch gemessenen c_p -Werten nach VOLLMER und KOHLHAAS (6) dargestellt. Unter Berücksichtigung unseres abgeschätzten Fehlers von $\pm 2\%$ ist eine gute Übereinstimmung zu verzeichnen.

Bei der Bestimmung von $c_p(T)$ für Legierungen, welche Ordnungseffekte, Ausscheidungen o.ä. zeigen, muss eigentlich mit unendlich kleiner Heizrate gefahren werden, um sicherzustellen, dass sich die Legierung immer im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Andererseits ist die hier angewandte Methode eine dynamische, d.h. die Empfindlichkeit des Geräts steigt mit der Heizrate, und man misst infolgedessen nur quasistatisch.

Wir haben nach Glchg. (30a) $c_p(T)$ für vier Cu-Au-Legierungen (mit 10, 15, 20 und 25 at % Au) bei einer Heizrate von $10^\circ\text{C}/\text{min}$ bestimmt. Die Proben lagen vor der Messung nach langsamer Abkühlung ($2^\circ\text{C}/\text{min}$) von 500°C im (relativ) geordneten Zustand vor. Die erzielten Ergebnisse sind in Abb. 15 zusammen mit $c_p(\text{Cu})$ aufgetragen. Es ergibt sich richtig mit zunehmendem Au-Gehalt eine Abnahme des c_p -Werts (da $c_p(\text{Au}) < c_p(\text{Cu})$). Weiterhin zeigt der Verlauf von $c_p(T)$ für die Legierung Cu-25at% Au bei ca. 390°C einen sogenannten λ -Peak (9), der bekanntlich durch den Übergang vom "ferngeordneten" in den "ungeordneten" Zustand durch eine Transformation 1. Ordnung bedingt ist. Die Peaktemperatur von 387°C stimmt bestens mit den bekannten Literaturwerten überein (9).

Auch die anderen Legierungen mit 20, 15 und 10at% Au weisen Unstetigkeiten im Verlauf von c_p auf, wobei die Höhe und Temperaturlage des Maximums mit der Gold-Konzentration zunimmt.

Diese Anomalien im Verlauf von c_p geben einen direkten Hinweis für das Auftreten von Ordnungsphänomenen auch in nicht-stöchiometrischen Cu-Au-Legierungen, die wir auch mit anderen Methoden eingehend studiert haben (10, 11).

Die Peakform für Cu-20%Au lässt bereits den Schluss zu, dass der Ordnungsprozess in dieser Legierung noch weitgehend dem der stöchiometrischen entspricht (Transformation 1. Ordnung, Fernordnung), während die c_p -Abweichung für die Legierung mit 10 bzw. 15%Au typisch für das Auftreten von Nahordnungs- (bzw. Entordnungs-) effekten ist (siehe z.B. 19,20).

Als ein weiteres Beispiel für den Verlauf der spezifischen Wärme bei einer Legierung mit Nahordnungseffekt ist in Abb. 13 noch $c_p(T)$ für eine Au-15at%Ag-Legierung (nach Abkühlung mit $2^\circ\text{C}/\text{min}$ von 500°C) eingetragen. Die zwischen 220° und 320°C auftretende Anomalie ist auf Zerstörung der Nahordnung zurückzuführen und steht in Übereinstimmung mit Gleichgewichtswiderstandsmessungen von GIARDINA u.M. (12) Diese Autoren finden für die gleiche Legierung einen Peak im Verlauf des Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstands zwischen 180° und 300°C , welcher in der obigen Weise interpretiert wird. Die etwas höhere Temperaturlage im vorliegende Experiment (Abb. 13) ist bedingt durch die dynamische Untersuchungsmethode, sowie evt. durch eine etwas unterschiedliche thermische Vorbehandlung der Proben. Der höhere Absolutwert von c_p (Au-15%Ag) im Vergleich zur spezifische Wärme von Au ist bestimmt

durch das vergleichsweise grössere $c_p(T)$ von Ag und stimmt mit dem gemäss:

$$c_p(\text{Au-15\%Ag}) = 0.85 c_p(\text{Au}) + 0.15 c_p(\text{Ag})$$

(c_p = Atomwärme in cal/°C g-atom)

$$\equiv c_p(\text{Au-8,5 Gew\%Ag}) = 0.915 c_p(\text{Au}) + 0.085 c_p(\text{Ag})$$

(c_p = spezifische Wärme in
cal/g°C)

unter Verwendung der Angaben für $c_p(\text{Ag})$ und $C_p(\text{Au})$ nach Ref. 6 für $T = 50^\circ\text{C}$ berechneten theoretischen Wert sehr gut überein.

5.2. Bestimmung der Aktivierungsenergie von Reaktionen

Von KISSINGER (13) wurde nach Arbeiten von MURRAY und WHITE (14) bzw. VAUGHN (15) mathematisch eine Methode abgeleitet, nach der die Bestimmung der Aktivierungsenergie (A.E.) einer Reaktion der Form

$$\frac{dx}{dt} = A(1-x)^n e^{-Q/k.T}$$

aus der Verschiebung der Peaktemperatur mit der Heizrate möglich ist. Diese Methode basiert auf der - nicht immer zulässigen - Annahme, dass im Peakmaximum die Reaktionsgeschwindigkeit am grössten ist. Die Aktivierungsenergie Q berechnet sich dann - unabhängig von der Reaktionsordnung n - nach der Gleichung:

$$\frac{d \ln(A/T_p^2)}{d (1/T_p)} = - \frac{Q}{k} \quad (31)$$

wobei:

k = Boltzmann-Konstante ($8,625 \cdot 10^{-5}$ eV/Atom·Grad)

A = Heizrate ($^{\circ}\text{K}/\text{min}$)

T_p = Peaktemperatur ($^{\circ}\text{K}$)

Von BELL und SIZMANN (16) ist gezeigt worden, dass die Methode der Peakverschiebung prinzipiell auf den gesamten Verlauf von Erholungskurven, die durch unterschiedliche Aufheizung gewonnen wurden, anwendbar ist, d.h. aus dem Vergleich der Temperaturen (T_i), bei denen unter verschiedenen Aufheizgeschwindigkeiten (A_i) der gleiche Erholungszustand vorliegt, folgt:

$$Q = \frac{k}{1/T_1 - 1/T_2} \ln \frac{A_1 \cdot T_2^2}{A_2 \cdot T_1^2} \quad (31a)$$

Die Auswertung erfolgt in der Weise, dass die Grösse A/T_p^2 über $1/T_p$ aufgetragen und aus der Steigung der resultierenden Geraden Q ermittelt wird.

Eine zweite Methode, die ursprünglich von BORCHARDT und DANIELS (12) für eine Reaktion 1. Ordnung angegeben wurde, basiert darauf, dass bei einer solchen Reaktion der momentan gemessene Wärmefluss gleich dem Produkt aus der noch in der Probe vorhandenen Reaktionswärme und der Reaktionskonstante ist. Für den allgemeinen Fall einer Reaktion n . Ordnung berechnet sich die Reaktionskonstante gemäss der folgenden Gleichung:

$$k = k_0 e^{-Q/RT} = \frac{\frac{\Delta T}{R_d} + C_p \frac{d\Delta T}{dt}}{\left(\frac{1}{R_d} \int_t^\infty \Delta T dt + C_p \Delta T\right)^n} \quad (31b)$$

Da die zweiten Terme im Zähler und Nenner im allgemeinen kleine Grössen darstellen, lässt sich Glchg. (31b) für eine Reaktion 1. Ordnung wie folgt vereinfachen:

$$k = k_0 e^{-Q/RT} = \frac{\Delta T}{\int_t^\infty \Delta T dt} \text{ bzw. } \frac{\Delta T \cdot A.}{\int_t^\infty \Delta T dt} \left[\text{sec}^{-1} \right] \quad (32)$$

Zur Auswertung wird k aus einem Thermogramm entsprechend Glchg. (31) für ein angenommenes n berechnet und $\ln k$ über der zugehörigen reziproken Temperatur (in $^{\circ}\text{K}$) aufgetragen.

Ergibt die Auftragung eine (Arrhenius-) Gerade, dann kann aus deren Steigung die Aktivierungsenergie Q und aus dem Schnittpunkt mit der Ordinate der Frequenzfaktor K_0 bestimmt werden. Erhält man für das vorgegebene n keine Gerade, dann muss die Auswertung für einen neuen Wert von n wiederholt werden.

Es ist dabei weiterhin von Interesse, dass in die Berechnung von k nach Glchg. (32) weder die Eichkonstante des Geräts, noch die Probenmasse oder die Empfindlichkeit des Schreibers eingeht.

Von KISSINGER (13) ist ferner eine Methode angegeben worden, wo nach direkt aus der Peakform ein sogenannter "Formfaktor" S bestimmt werden kann, der wiederum über die empirische Beziehung

$$S = 0.63 n^2$$

eine näherungsweise Bestimmung der Reaktionsordnung n ermöglicht.

5.2.1. Rekristallisation von verschiedenen Kupfersorten

Zur Untersuchung der durch plastische Verformung in ein Material eingebrachten gespeicherten Energie ("stored energy"), die die treibende Kraft für den Rekristallisationsprozess darstellt, wurden Kupferproben verschiedener Reinheit (Herkunft) und Vorbehandlung (Verformungsgrad) im Kalorimeter linear aufgeheizt und das Freiwerden der "Reaktionswärme" gemessen. Die erhaltenen Kurven sind in Abb. 16 zusammengestellt. Der Rekristallisationsprozess (der parallel dazu auch

mit Härtemessungen kontrolliert wurde) ist danach durch die Temperaturlage und die Grösse der im Verformungsnetzwerk gespeicherten Energie charakterisiert. Die dargestellten Ergebnisse stimmen fernerhin mit den aus der Literatur (18) bekannten allgemeinen Erfahrungen überein, wonach i) die Rekristallisation bei umso höherer Temperatur abläuft, je grösser der Gehalt an Verunreinigungen der Proben und je kleiner der Verformungsgrad ist, und ii) die Peakfläche proportional zum Verformungsgrad ist.

Die Auswertung der verschiedenen Erholungsexperimente ergab für die Kupfersorte 6N-Koch & Light, 96% verformt, im Mittel eine Energiefreigabe im Rekristallisationsbereich (unabhängig von der Heizrate) von 0.19 cal/g bzw. 11.9 cal/g-Atom, was in guter Übereinstimmung mit vergleichbaren Literaturwerten (18) steht. Diese Energie wird, da es sich um einen langsamen Prozess handelt, aus der gesamten Peakfläche ermittelt.

Die unterschiedliche Peakform für Proben nominell gleicher Reinheit und gleichen Verformungsgrades (Preussag bzw. Koch & Light) wird in Übereinstimmung mit (18) zurückgeführt auf die unterschiedliche Korngrösse bzw. Kornform der beiden Proben, wie sie auch in den Schliffaufnahmen der Abb. 17 zu Tage tritt. Daraus folgt, dass bei gleichen experimentellen Bedingungen für feineres Korn (Koch & Light) der Rekristallisationsprozess in einem wesentlich kleineren Temperaturintervall erfolgt und auch die "Rekristallizationstemperatur" zu tieferen Werten hin verschoben ist als für gröberes (bzw. mehr laminares) Korn, während die gespeicherte Energie für beide Proben annähernd gleich ist.

Das dem eigentlichen Rekrystallisationspeak vorangehende Plateau (Abb. 16 bzw. 18) wird in Übereinstimmung mit ähnlichen Untersuchungen (18) durch den Ablauf der Erholung im engeren Sinne erklärt.

Für eine Kupfersorte (Koch & Light) wurden auch Erholungsexperimente mit verschiedenen Heizraten gefahren, die in Abb. 18 dargestellt sind.

In Abb. 19 ist die Abnahme der gespeicherten Energie ($H(T)/H_0$) für drei verschiedene Heizraten über der Temperatur aufgetragen. Es ergeben sich glatte Kurven, die einen S-förmigen Abfall zeigen (Hinweis auf exponentielle Reaktionskinetik). Die thermische Aktivierung des Prozesses äussert sich in der Verschiebung der Kurven zu höherer Temperatur mit zunehmender Heizrate (siehe auch die Verschiebung des Peakmaximums in Abb. 18).

Für die Bestimmung der Aktivierungsenergie des Rekrystallisationsprozesses muss von der folgenden Beziehung (18) ausgegangen werden:

$$x = 1 - \exp(-t^n B_0 e^{-nQ/RT}) \quad (33)$$

x = rekrystallisierter Bestandteil

t = Zeit

Q = Aktivierungsenergie

n = Konstante, für die nach der Literatur (18) der Wert 4 angenommen werden kann

B_0 = Konstante

Aus Glchg. (33) folgt:

$$\ln(1-x) = -t^4 B_0 e^{-4Q/RT} \quad (34)$$

Durch Differenzieren nach der Zeit ergibt sich für den Fall konstanter Heizrate ($dT/dt = A$):

$$-\frac{dx}{dt} = (1-x) \ln(1-x) \frac{4QA}{kT^2} + \frac{4}{t} \quad (35)$$

Das beim Ansteigen der Temperatur auftretende Peakmaximum ist gegeben durch die in diesem Punkt (T_p) maximale Reaktionsrate:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{dx}{dt} \right) = 0$$

$$0 = \frac{dx}{dt} \left[\{1 + \ln(1-x)\} \left(\frac{4QA}{kT_p^2} + \frac{4}{t_p} \right)^2 - \left(\frac{8QA^2}{kT_p^3} + \frac{4}{t_p^2} \right) \right] \quad (36)$$

Mit $T_p = At_p$ folgt:

$$\left[1 + \ln(1-x) \right] \cdot 4 \left(\frac{Q}{kT_p} + 1 \right)^2 = \frac{2Q}{kT_p} + 1 \quad (37)$$

Da $Q/kT_p \gg 1$ kann man Glchg. (37) vereinfachen zu:

$$\ln(1-x) = \frac{kT_p}{2Q} - 1 \quad (38)$$

Setzen wir in Glchg. (38) wieder die Beziehung (34) ein, so ergibt sich nach Logarithmieren:

$$\ln T_p/A = \frac{Q}{kT_p} + \frac{1}{4} \ln \left(\frac{1-kT_p}{2Q} \right) - \frac{1}{4} \ln B_0 \quad (39)$$

Daraus folgt durch Differenzieren nach $1/T_p$ und unter Vernachlässigung von Gliedern 2. Ordnung:

$$\frac{d \ln T_p / A}{d(1/T_p)} = \frac{Q}{k} \quad (40)$$

Eine Auswertung der in Abb. 18 bzw. 19 aufgenommenen Rekristallisationskurven von 6N-Kupfer (Koch & Light) ergibt nach dieser Beziehung für Q einen Wert von 1.36 eV, der in guter Übereinstimmung mit vergleichbaren Literaturwerten (18, 21) steht.

Es sollte aber darauf hingewiesen werden, dass diese Aktivierungsenergie nur eine scheinbare oder mittlere Aktivierungsenergie darstellt und eigentlich nur im Bereich des Peakmaximums den Rekristallisationsprozess charakterisiert. Denn aus einer Auswertung des gesamten Rekristallisationspeaks mittels der Beziehung (34), wobei $(1-x)$ durch H/H_0 ersetzt wird, folgt, dass die Aktivierungsenergie Q mit dem Ablauf des Prozesses von ca. 2.2 auf 0.9 eV abnimmt, wobei aber wieder der mittlere Bereich durch ein Q von 1.4 eV beschrieben werden kann. Es sollte ferner berücksichtigt werden, dass unsere Ausgangsgleichung (33) eine empirische Gleichung für die Rekristallisationskinetik darstellt, die es erlaubt, den zeitlichen Ablauf der Rekristallisation bei der sogenannten "Rekristallisationstemperatur" (d.h. der Temperatur unseres Peakmaximums) zu beschreiben.

Angesichts des komplexen Ablaufs des gesamten Rekristallisationsprozesses müssen wir uns deshalb fragen, ob es überhaupt gerechtfertigt ist, diesen Vorgang durch eine einzige, konstante Aktivierungsenergie zu beschreiben.

5.2.2. Untersuchung der Erholung von kaltverformtem Messing (Ms-64)

Im Zusammenhang mit bereits früher ausgeführten Erholungsexperimenten (22, 23) an kaltverformtem Messing (Ms-64) wurden mit dem DU-PONT-Kalorimeter Anlassversuche an 99% abgewalztem Messing Ms-64 aufgenommen, wovon in Abb. 20 eine repräsentative Originalkurve wiedergegeben ist. Es sind hier zwei deutlich getrennte Peaks zu erkennen, wobei der erste Peak (bei $T_p = 197,5^\circ\text{C}$ für $15^\circ\text{C}/\text{min}$. Heizrate) einer freiwerdende Energie von $2,4 \text{ cal/g}^*$) entspricht und der zweite ($T_p = 301,5^\circ\text{C}$ für $15^\circ\text{C}/\text{min}$.) mit einer Energiefreigabe von $0,4 \text{ cal/g}^*$) verbunden ist.

Den Peak bei $197,5^\circ\text{C}$, an dessen Tieftemperaturflanke noch deutlich ein Subpeak ausgemacht werden kann, führen wir in Übereinstimmung mit unseren früheren Ergebnissen von Widerstandsmessungen (22, 23 - siehe auch 24) auf die Wiederherstellung der durch die vorangegangene Verformung zerstörte Nahordnung zurück.

Die zwischen 50°C und 250°C freigesetzte Energie von 2.4 cal/g ist daher als ein Mass für die durch die Verformung hervorgerufene Unordnung (= Ordnungsenergie) zu betrachten.

Die Messung erfolgte gegen eine langsam abgekühlte Ms-64 Referenzprobe, die sich nach unseren Widerstandsmessungen (22) in einem metastabilen Ordnungszustand befindet, der dem thermodynamischen Gleichgewichtszustand bei ca. 250°C entspricht.

*) Der Wert der freiwerdenden Energie ist dabei unabhängig von der Heizrate.

Aus dem Verlauf der registrierten Kurve ist zu schliessen, dass sich im Bereich von 50° bis 250°C in der verformten Probe durch Diffusion von verformungsinduzierten Punktfehlern ebenfalls ein Ordnungszustand einstellt, der dem Gleichgewichtszustand bei 250°C entspricht. Beim weiteren Ansteigen der Temperatur entordnen sich dann Probe und Referenz gleichmässig über einen Selbstdiffusionsmechanismus, wodurch - abgesehen vom Rekristallisationspeak der Probe - kein weiterer Energiepeak mehr auftritt. Bei Messungen gegen eine inerte Referenz (z.B. Au) wird in der Tat für $T > 250^{\circ}\text{C}$ ein, durch die erwähnte Entordnung bedingter, endothermer Peak beobachtet.

Nach den bereits zitierten Widerstandsmessungen (22) findet man nach Kaltverformung einer ähnlichen Messinglegierung (Ms-70) bei ca. 50°C eine erste (kleine) Erholungsstufe und zwischen 100° und 250°C eine zweite, grössere, woran sich dann die durch die einsetzende Entordnung überlagerte Rekristallisationsstufe anschliesst. Die hier vorliegenden kalorimetrischen Messungen entsprechen also völlig den Widerstandsergebnissen.

Wir schliessen uns deshalb - wie auch aufgrund der nachstehend ermittelten Aktivierungsenergie für den Hauptpeak I - in der Interpretation des Ordnungsprozesses den früher gegebenen Erklärungen an, indem wir Peak Ia der Wanderung von Doppelleerstellen (bzw. Doppelzwischen-gitteratomen) und Peak I der Einstellung der Nahordnung über Einfachleerstellen zuordnen.

Eine Bestimmung der Aktivierungsenergie für den Prozess der beschleunigten Nahordnungseinstellung im Bereich von Peak I kann unter Annahme einer Reaktionsgleichung der Form

$$\frac{dx}{dt} = x^n \cdot K_0 e^{-Q/kT}$$

nach der in §5.2 angegebenen Beziehung aus der Peakverschiebung mit zunehmender Heizrate erfolgen. Die Auswertung von 5 verschiedenen Experimenten ist in Abb. 21 dargestellt. Aus der Steigung der resultierenden Arrhenius-Geraden berechnet sich eine Aktivierungsenergie von 1.03 ± 0.05 eV. Dieser Wert steht in bester Übereinstimmung mit der aus Abschreckexperimenten (22, 23) ermittelten Aktivierungsenergie für die Wanderung von Einfachleerstellen in Cu-36%Zn (Ms-64).

Eine Abschätzung der Reaktionsordnung aus der Peakform nach KISSINGER (13) ergibt für den untersuchten Peak I näherungsweise den Wert 1, der ebenfalls mit dem Ausheilen von Leerstellen an Versetzungen in Einklang steht.

Für einen Prozess 1. Ordnung haben BALUFFI et al. (25) eine Beziehung abgeleitet, die eine näherungsweise Bestimmung der Aktivierungsenergie aus der Peaklage erlaubt:

$$\frac{Q}{kT_p} = \ln \frac{K_0 Q}{kA} \quad (42)$$

Mit dieser Beziehung folgt aus den verschiedenen aufgenommenen Kurven $Q = 1.04 \pm 0.05$ eV.

Bei BALARIN und ZETSCHKE (26) wird eine Beziehung angeführt, nach der auch aus der Peakbreite δ die Aktivierungsenergie des zugrundeliegenden Prozesses zu

bestimmen ist:

$$Q = kT \ln \frac{K_o \delta}{A} \quad (42)$$

Da in unserem Fall K_o nicht bekannt ist, kann Q aus der Auftragung von $\ln (\delta/A)$ als Funktion der inversen absoluten Temperatur bestimmt werden. Auch hiernach erhalten wir mit 1.08 eV einen Wert, der befriedigend mit den anderen Resultaten übereinstimmt.

Peak II muss schliesslich der Rekrystallisation zugeschrieben werden, wobei hier im Gegensatz zur Rekrystallisation von Kupfer (§5.2.1.) keine vorangehende Erholung festgestellt werden kann. Eine Bestimmung der Aktivierungsenergie für den Rekrystallisationsprozess in Ms-64 nach der in §5.2.2 angewandten Methode ergibt - unter den oben erwähnten Vorbehalten - einen Wert von 1.73 eV.

5.3. Untersuchung von Ordnungsprozessen in Cu-Au-Legierungen nach Kaltverformung und nach Abschrecken

Im Rahmen einer umfassenden Untersuchung von Ordnungsphänomenen in Cu-Au-Legierungen (10, 15, 20 und 25at%Au), über die an anderer Stelle (10,11) noch eingehend berichtet werden wird, wurden mit Hilfe des Kalorimeters Erholungskurven nach Kaltverformung bzw. nach Abschrecken aufgenommen.

Als repräsentative Ergebnisse sind hier in Abb. 22 das Erholungsverhalten einer 95% kaltverformten Cu-25at%Au-Legierung, sowie in Abb. 23 das nach Abschrecken der gleichen Legierung von 850°C in Silikonöl auftretende Energiespektrum wiedergegeben.

Im Einzelnen zeigt Kurve I in Abb. 22 vier mehr oder weniger ausgeprägte, sich z.T. überlappende exotherme Peaks (I-IV), die der Einstellung der (Fern)ordnung zugeordnet werden können. Bei ca. 385°C setzt entsprechend dem Phasendiagramm (9) die Entordnung ein ($T_{\text{krit}} = 388^{\circ}\text{C}$), was zu einem endothermen Peak führt. Anschliessend tritt bei 421°C ein weiterer exothermer Peak auf. Bei einem zweiten Aufheizen dieser Probe nach schnellem Abkühlen von 500°C (mit ca. $1000^{\circ}\text{C}/\text{min}$) zeigt das Energiespektrum nur noch einen kleinen exothermen Peak III und einen fast unveränderten (exoth.) Peak IV; Peak V erscheint bei derselben Temperatur wie in Kurve I, ist jedoch etwas grösser, hingegen tritt Peak VI nicht mehr auf. Es ist deshalb naheliegend diesen letzten Peak dem Rekristallisationsprozess zuzuordnen. Nach langsamem Abkühlen ($5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) tritt zwischen 200° und 350°C nur noch ein langezogener, exothermer Peak (III?) auf. In diesem Fall zeigt der anschliessende exotherme Peak (V) eine Vorstufe (Va) und die Entordnung beginnt bereits bei ca. 340°C .

Aufgrund dieser Kurven ist zu vermuten, dass im Bereich der Peaks I und II der Ordnungsprozess über verformungsinduzierte Gitterdefekte abläuft, während die Stufen III und IV offensichtlich auf Ordnungsvorgänge zurückzuführen sind, die über einen Selbstdiffusionsmechanismus ablaufen, denn es ist nicht zu erwarten, dass beim Abkühlen von 500°C (noch dazu mit so einer kleinen Quenchrage) Überschussleerstellen eingefroren werden. Auf die Art der verschiedenen in Frage kommenden Ordnungsprozesse (Keimbildung, Zonenbildung, Wachstum der Domänen etc.) soll an dieser Stelle nicht weiter eingegangen werden.

Der Verlauf der Anlasskurve nach Abschrecken von 850°C (Abb. 23) ist dem nach Kaltverformung relativ ähnlich. Wir finden zunächst wieder die sich überlappenden exothermen Peaks I-IV, wobei allerdings diese Peaks zu tieferen Temperaturen (selbst bei höherer Heizrate gegenüber Abb. 22) verschoben sind, und Peak IV nur sehr schwach angedeutet ist. Zusätzlich tritt bei ca. 360° noch ein weiterer Peak auf, der aber auf die schwache Verformung der Probe beim Einkapseln zurückgeführt werden konnte. Peak VI entfällt hier natürlich.

Weiterhin ist festzustellen, dass die Energieabsorption im Bereich von Peak V für abgeschreckte Proben (siehe auch Kurve (2) und (3) in Abb. 22) merklich grösser ist als beim Anlassen nach Kaltverformung, wo bei 380°C noch viele Versetzungen vorliegen. Wir schliessen daraus, dass die der Entordnung vorausgehende Ordnungseinstellung bei Vorliegen von Versetzungsnetzwerken nicht optimal ablaufen kann. Dies könnte entweder auf die Wirkung der Versetzungen als Senken für die Überschussleerstellen (in versetzungsarmen Proben können die Leerstellen mehr ordnungserhöhende Sprünge bis zu ihrem Ausheilen ausführen), oder auf ihr elastisches Spannungsfeld, das eine vollständige Ausbildung der Ordnungsdomänen verhindert, zurückzuführen sein.

In Abb. 24 ist das Erholungsverhalten einer kaltverformten Cu-25%Au-Probe gegen eine langsam abgekühlte Referenzprobe des gleichen Materials dargestellt. Das Spektrum (Kurve (4)) stimmt grundsätzlich mit dem in Abb. 22 Kurve (1)) überein, allerdings tritt Peak V hier exotherm auf. Dies ist dadurch verursacht, dass die Entordnung in der verformten Probe früher beginnt als in der langsam abgekühlten Referenzprobe. Jedoch ist

dies nicht allein auf die unterschiedliche Vorbehandlung von Probe und Referenz zurückzuführen, sondern auch auf eine geringe Inhomogenität der Temperaturverteilung in der Zelle ^{*}). Diese Vermutung wird bewiesen durch Kurve (6) in Abb. C, wo Probe und Referenz gemeinsam mit 5°C/min im Kalorimeter abgekühlt und anschliessend mit 15°C/min wieder aufgeheizt wurden. Dabei ergibt sich nicht wie anzunehmen ist, eine mehr oder weniger waagerechte Linie (da ja in beiden "Proben" jetzt die gleichen Prozesse bei gleicher Temperatur ablaufen), sondern es tritt bei 385°C ein kleiner exothermer Peak auf, ^{**}) der auch bei Vertauschen von Probe und Referenz erhalten bleibt und auf den oben erwähnten Systemfehler zurückzuführen ist. Für unsere Messungen, die meist gegen Gold als Referenz ausgeführt wurden, ist dieser Fehler jedoch ohne Bedeutung.

5.4. Phasentransformationen im VO_x - System

Im Zusammenhang mit Strukturuntersuchungen am VO_x-System, die ebenfalls im Laboratorium für Reaktormaterialien ausgeführt wurden (siehe z.B. Ref. 27, 28), haben wir an Proben verschiedener

^{*}) eine solche könnte hervorgerufen werden durch ungleiche Wärmewiderstände auf beiden Seiten s. Abb. 2 und 3

^{**}) d.h. die beiderseits auftretenden endothermen Peaks überlappen sich nicht vollkommen)

Zusammensetzung ($x = 3,45$ Gew. %, 3,51%, 2,9%, 4,2%) die beim Aufheizen, Abkühlen und nach Abschrecken auftretenden Energieänderungen mit dem DU-PONT Kalorimeter untersucht.

Einige typische Resultate für Proben mit $x = 3,45$ % sind in Abb. 25 dargestellt. Dabei ergibt sich für die frisch hergestellte Probe (21, 22) gemäss Kurve (1) eine endotherme Umwandlung bei 522°C (=Peaktemperatur, Onset-Temperatur ca. bei 506°C). Diese Umwandlung, die gemäss dem Phasendiagramm nach HENRY u.M (29) mit dem peritektoidischen Zerfall von V_9O in die ($\alpha \leftrightarrow \beta$) - Phase erklärt werden kann, ist insofern interessant, als es sich um keinen einfachen Prozess zu handeln scheint, da an der Tieftemperaturflanke des Peaks eine deutliche Stufe auftritt. Diese Stufe erscheint hingegen nicht im exothermen Peak ($T_p = 475^{\circ}\text{C}$) beim Abkühlen (siehe Kurve 2). Der Umwandlungsprozess ist - wie auch aus den folgenden Kurven 3,4,5 deutlich wird - reversibel, wobei die Enthalpieänderung beim Aufheizen wie beim Abkühlen ca. 5,0 cal/g betragen. *)

Die erwähnte Stufe im Aufheizpeak, für die im Augenblick noch keine eindeutige Erklärung gegeben werden kann **) , tritt umso deutlicher in

*) Die beim Aufheizen aufgenommene Wärmemenge scheint umso grösser zu sein, je langsamer die vorangegangene Abkühlung war. Bei den hier angewandten Versuchsbedingungen schwanken die gefundenen Werte zwischen 4,8 und 5,2 cal/g

**) vermutlich ist dieser Effekt durch eine teilweise Ausscheidung der β -Phase vor der peritektoidischen Zersetzung bedingt

Erscheinung (besonders auch in ΔT -Zeit-Diagrammen, je langsamer die vorangegangene Abkühlung (vergleiche (1) und (3) beziehungsweise je tiefer die Unterkühlung unter die Umwandlungstemperatur ist und je langsamer aufgeheizt wird.

Wird die Probe in situ von 550°C mit ca. $1000^{\circ}\text{C}/\text{min}$ abgeschreckt, ergibt sich anschliessend beim Aufheizen ein Verlauf wie in Kurve (1) von Abb. 26 dargestellt. Dem bereits bekannten endothermen Peak bei 522°C , der offensichtlich auf eine λ -Umwandlung, d.h. eine Reaktion zweiter Ordnung hindeutet, geht nun bei $T_Q = 350^{\circ}\text{C}$ ein exothermer Peak ($H_Q = 3,8 \text{ cal/g}$) voraus, der seiner Form nach auf eine Reaktion höherer Ordnung zurückzuführen ist und nur beim erstmaligen Aufheizen nach Abschrecken auftritt. In unseren Untersuchungen konnte ferner festgestellt werden, dass auch für Proben ähnlicher Zusammensetzung (2,9% bzw. 3,51%) die entsprechenden Umwandlungstemperaturen (T_{Quench} , T_{heat} , T_{cool}) in dem untersuchten Bereich annähernd konzentrationsunabhängig sind, hingegen die zugehörigen Enthalpieänderungen eine starke Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt zeigen.

Aus der Tatsache, dass die Temperaturlage des Quenchpeaks abhängig ist von der Heizrate, lässt sich weiterhin folgern, dass der in Frage kommende Prozess thermisch aktiviert oder, mit anderen Worten, diffusionskontrolliert ist. Unter der Annahme einer einfachen Umwandlungsreaktion ergibt sich aus der Abhängigkeit der Peakshift von der Heizrate für die Aktivierungsenergie dieses Peaks ein Wert von 1,55 eV.

Die Lage des reversiblen Peaks bei ca. 500°C zeigt eine nur sehr geringe Heizratenabhängigkeit, dafür eine Hysteresis beim Aufheizen und Abkühlen, wie man es z.B. auch für Cu_3Au findet, woraus auf einen kooperativen Umwandlungsmechanismus geschlossen werden kann. *)

Die für das System mit $x = 3,45\%$ gefundene Umwandlungsenergie von ca. 5 cal/g ist vergleichbar mit der bei der Martensitbildung im Fe-C-System auftretenden treibenden Kraft (ca. 300 cal/Mol) - ein weiterer Grunddievorliegende Umwandlung als eine Martensit-Transformation zu deuten. Aus der Grösse der auftretenden Energieänderung ist weiterhin zu schliessen, dass nächste Nachbarplatzwechsel bei der Umwandlung stattfinden (change in primary coordination), da die entsprechenden Energien bei Umwandlungen, wo allein Platzwechsel in höherer Koordination vorliegen, im allgemeinen eine Grössenordnung kleiner sind. Auch aus der Tatsache, dass der endotherme Peak bei $\pm 500^{\circ}\text{C}$ praktisch unverändert auch nach Abschrecken von 550°C auftritt, haben wir zu schliessen, dass diese Umwandlung in der Tat eine martensitische Transformation darstellt, die sich bekanntlich nicht durch Abschrecken unterdrücken lässt.

C.RAO und K.RAO (30) stellten bei ihren Untersuchungen über Phasentransformationen in Festkörpern fest, dass in reversiblen Umwandlungen, bei denen eine

*) Eine Analyse der reversiblen Umwandlung bei $+500^{\circ}\text{C}$ in Bezug auf eine Aktivierungsenergie nach den in § 5.2. angegebenen Gleichungen (31) ergibt infolgedessen auch unrealistische Werte in der Grösseordnung von 10 bis 20 eV (je nach angenommener Reaktionsordnung.)

Hysteresis beobachtet wird, fast immer Volumenänderungen während der Umwandlung ablaufen. Nach der Elastizitätstheorie lässt sich aus Kenntnis derselben wiederum auf die der Umwandlung zugrunde liegende Formänderungsarbeit schliessen nach:

$$E_s = K \cdot G \cdot V_1 \cdot \Delta V^{2/3} \quad (43)$$

K = Konstante (enthält Poissonsahl)

G = Gleitmodul

V_1 = Molvolumen der Ursprungsphase

ΔV = Volumenänderung.

Die zitierten Autoren geben weiterhin eine Beziehung an, nach der aus der Art der auftretenden Hysteresis eine Abschätzung der Formänderungsenergie vorgenommen werden kann:

$$\Delta E_s = R \frac{T_{\text{peak}}^{\text{heat}} + T_{\text{peak}}^{\text{cool}}}{2} \cdot \ln \frac{T_{\text{onset}}^{\text{cool}} - T_{\text{peak}}^{\text{cool}}}{T_{\text{peak}}^{\text{heat}} - T_{\text{onset}}^{\text{heat}}}$$

Für die hier untersuchte Umwandlung ($x = 3,45$) ergibt sich nach dieser Beziehung für ΔE_s ein Wert von + 1060 cal/Mol.

6. ZUSAMMENFASSUNG

Die vorstehenden Untersuchungen haben ergeben, dass sich das DU-PONT Differential-Scanning-Kalorimeter nicht nur, wie bereits bekannt, für chemische und physiko-chemische Anwendungen eignet, sondern auch für metallphysikalische Untersuchungen verschiedener Art mit gutem Erfolg einzusetzen ist.

Das Gerät zeichnet sich besonders durch eine einfache Handhabung aus und erlaubt die verschiedenen kalorimetrischen Untersuchungen rasch und präzise auszuführen. Deshalb eignet es sich besonders für die Charakterisierung (Reinheit, Zusammensetzung, Verformungsgrad Vorbehandlung etc.) von Materialien. Es können aber weiterhin schnell und mit hoher Genauigkeit spezifische Wärmen, Reaktionsenergien, Phasendiagramme sowie Wärmeflussmessungen etc. ausgeführt werden. Besonders einfach und erfolgreich gestalten sich reaktions-kinetische Untersuchungen (Bestimmung von Aktivierungsenergien, Reaktionsordnung etc.), die auf verschiedene Weise mit dem Gerät ausgeführt werden können. Von grossem Vorteil gegenüber z.B. einem adiabatischen Kalorimeter ist ferner der geringe Probenmassebedarf, sowie die Tatsache, dass durch die Differenzmessung gegen eine Referenz-Probe aus demselben Material direkt das Erholungsverhalten von verformten, abgeschreckten bzw. bestrahlten Proben ermittelt werden kann. Die Nachweisgrenze von ca. $3\text{mcal}/^{\circ}\text{C}\cdot\text{sec}$. ist noch ausreichend um solche Erholungsprozesse im Hinblick auf Aktivierungsenergie und gespeicherte Energie studieren zu können.

Als nachteilig erwies sich bei den angestellten Untersuchungen die relativ niedere maximale zulässige Arbeitstemperatur von 600°C , die geringe Lebensdauer der eigentlichen Zelle (ca. 200 Versuche, Kosten \$ 263,-), sowie eine nicht zu eliminierende geringe

Inhomogenität in der Aufheizcharakteristik der Proben- und Referenz-Plattform, die wir durch unsere Untersuchungen am System Cu-25Au aufzeigen konnten. Ferner entspricht die Reproduzierbarkeit der Basislinie des Geräts nicht den Angaben des Herstellers, wodurch quantitative Ergebnisse (z.B. Messungen der spezifischen Wärme, gespeicherte Energie etc.) mit einem relativ grossen Fehler (ca. 4%) behaftet sind, -d.h. das Scanning Kalorimeter ist im Hinblick auf absolute Genauigkeit einem adiabatischen Kalorimeter unterlegen - und isothermes Arbeiten sich sehr kritisch gestaltet. Bei hohen Heizraten ($>40^{\circ}\text{C}/\text{min}$) ist ferner selbst bei Verwendung von He als Schutzgas für Temperaturen $>400^{\circ}\text{C}$ kein exakt linearer Temperaturanstieg mehr zu erzielen (Krümmung der Basislinie).

Abschliessend sei noch auf eine interessante Entwicklungsmöglichkeit des untersuchten Kalorimetersystems hingewiesen, die darin besteht, parallel zu der analogen Aufzeichnung mit einem entsprechend angepassten Interface ^{*}) die Messkurven auch digital zu erfassen und die gewünschte Auswertung, z.B. der Reaktionskinetik, Reaktionswärme etc., mit Hilfe eines off-line Computers vorzunehmen. Die Messwerte werden dabei als mV-Werte registriert und mittels spezieller Software in Temperatur- ($^{\circ}\text{C}$) bzw. Wärmeflusswerte ($\text{mcal}/^{\circ}\text{C sec}$) umgesetzt. ^{**)} Die erforderlichen Komponenten wie high-speed Scanner,

^{*}) Ein entsprechendes Interface soll in Kürze auch von DU-PONT unter der Typenbezeichnung 915 angeboten werden.

^{**)} Im Anhang ist das entsprechende Prinzip-schaltbild der Anlage und das zugehörige Computerprogramm für die Erfassung und Auswertung von DSC-Kurven wiedergegeben.

A/D-Konverter, Puncher, Computer und Telewriter sind in unserem Labor bereits vorhanden und werden gegenwärtig dem System angepasst. Es wird dabei ferner versucht, den im DU-PONT-Gerät eingebauten Verstärker für die Wärmeflussanzeige durch einen SEFRAM-Photzellenverstärker zu ersetzen, womit eine höhere Nullpunktsstabilität (ca. 5×10^{-8} V/hr.), geringeres Rauschen und grössere Empfindlichkeit (10^{-4} °C) erreicht werden soll.

Wir sind Herrn Dr. H. ROTHER (CCR Petten) zu Dank verpflichtet für die Erstellung des Computerprogramms zur digitalen Datenerfassung und für seine Hilfe bei den reaktionskinetischen Auswertungen. Herrn S. CANETOLI (CCR Petten) gilt unser Dank für den Aufbau und die Anpassung der digitalen Messeinrichtung. Viele anregende Diskussionen über die Probleme des VO_x -Systems verdanken wir Herrn Dr. M. CAMBINI (alle CCR Petten). Herr Dr. P. SPINDLER (Siemens Forschungszentrallab. München) stellte uns in dankenswerter Weise die verschiedenen Cu-Proben zur Verfügung und besorgte auch die Probenschliffe.

7. LITERATUR

1. S.L. Boersma, J.Amer.Ceram.Soc. 38 (1955), 281
2. R.A. Baxter, Thermal Analysis, 1, (1966), 65
3. P. Predel, Naturwissenschaften 49 (1962), 463
4. B. Predel, Z. Metallkunde 54 (1963), 206
5. M.J. O'Neill, Analytic Chemistry 36 (1964), 1238
6. O. Vollmer und R. Kohlhaas, Z. Metallkunde 59 (1968), 273
7. R. Vogel, Heterogene Gleichgewichte V.E.B. Berlin 1950
8. C.R. Brooks et al., J. Phys. Chem. Solids, 29 (1968), 565
9. M. Hansen, Const. of Binary Alloys, McGraw-Hill, London 1958.
10. G. Renzulli, Tesi di Laurea, Politecnico Torino 1972
11. E. Lang und G. Renzulli, Ordnungspänomene in Cu-Au-Legierungen, EUR-Report, in Vorber.
12. M.D. Giardina, W. Schüle, W. Frank und A. Seeger, submitted for publication in J.Rad.Effects.
13. H.E. Kissinger, Anal.Chem. 29 (1957), 1702
14. P. Murray und J. White, J.Trans.Brit.Ceram.Soc. 54 (1955), 204.
15. F. Vaughn, Clay Minerals Bull. 2 (1953-55), 265
16. F. Bell und R. Sizmann, phys.stat.sol. 15 (1966), 369
17. H.J. Borchardt und F. Daniels, J.Am.Soc. 79 (1957), 54
18. L. M. Clarebrough u.M., in "Recovery and Recrystallization", Hsg.L. Himmel, Interscience Publ. New York 1963, 63.
19. M.S. Wechsler und R.H. Kernohan, Rad. Damage in Solids, Vol. III, IAEA Vienna 1962, 81
20. L.M. Clarebrough, M.E. Hargreaves und A.H. Loretto, Proc.Roy.Soc. 257A (1960), 338.
21. A. Lucci, G. Riotino und G. Venturello, Colloques Internationaux du Centre Nationale de la Recherche Scientifique, Thermochimie, Marseille, 30 Juin - 2 Juillet 1971.
22. E. Lang und S. Canetoli, EUR 4622e (1971)
23. E. Lang und W. Schüle, Z. Metallkunde. 61, (1970), 123

24. H.C.F. Erdmann-Jesnitzer und N. Kaeslingk,
Metall 2 (1969), 123
25. R.W. Baluffi, J.S. Koehler und R.C. Simmons
in "Recovery and Recrystallization" Hsg. L. Himmel,
Interscience Publ. New York 1963, 1
26. M. Balrin und A. Zetschke, phys.stat.sol. 2 (1962), 1670
27. M. Cambini, Mat.Res. Bull. 5 (1970), 287
28. M. Cambini, M. Heerschap und R. Gevers
Nat.Res. Bull. 4 (1969), 633
29. J.L. Henry, S.A. O'Hare, R.A. McCune und M.P. Krug
J. Less Com. Metals 21 (1970), 115
30. C.N.R. Rao und K.J. Rao
Progress in Solid State Chemistry, 131

8. ABBILDUNGEN

- Abb. 1 Aufbau des Du-Pont Differential Scanning Kalorimeters.
- Abb. 2 Zur Kennung der Wärmeübergangswiderstände und Temperaturen in der Kalorimeterzelle.
- Abb. 3 Schematische Darstellung des Wärmestromlaufplanes der Kalorimeterzelle.
- Abb. 4 Ideale und reale Kurve am Beispiel einer exothermen Reaktion 1. Ordnung.
- Abb. 5 Zusammensetzung des Wärmeübergangswiderstandes R_d .
- Abb. 6 DSC-Diagramm zur Bestimmung des Eichfaktors R_d mittels Substanzen bekannter spezifischer Wärme.
- Abb. 7 Temperaturabhängigkeit des Eichfaktors R_d (für Standard-Aluminiumkapseln) für Helium- bzw. Argon-Atmosphäre nach Glchg. (17) bestimmt. Es sind ferner die mittels bekannter Schmelzenthalpien erhaltenen Eichwerte eingetragen.
- Abb. 8 Originalkurve eines Schmelzpeaks von Indium zur Bestimmung von R_d .
- Abb. 9 Zusammensetzung des Gesamtwärmeübergangswiderstandes R_D .
- Abb. 10 Originalkurve eines Schmelzpeaks von Cadmium zur Bestimmung der Relaxationsgrößen.

- Abb. 11 Relaxation der vier untersuchten Schmelzpeaks unter Helium.
- Abb. 12 Relaxation der vier untersuchten Schmelzpeaks unter Argon.
- Abb. 13 Bestimmung der spezifischen Wärme von Au nach Glchg. (30) bzw. (30a) im Vergleich zu Literaturwerten (Ref. 6). Es ist ferner auch der Verlauf von c_p einer (nahgeordneten) Au-15at%Ag-Legierung (von 500°C mit $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$. abgekühlt) eingezeichnet.
- Abb. 14 Spezifische Wärme von Cu nach Glchg. (30a) bezogen auf $c_p(\text{Ag})$ nach Ref. 6 bzw. auf R_d nach Abb. 7 im Vergleich zu Literaturwerten (Ref. 6,8)
- Abb. 15 Verlauf von $c_p(T)$ für vier Cu-Au-Legierungen (mit 10,15, 20 und 25% Au, im Vergleich zu $c_p(T)$ für Cu gemäss Abb. 14
- Abb. 16 Rekristallisation von Kupferproben verschiedener Reinheit (Herkunft) und Verformungsgrades.
- Abb. 17 Schliffaufnahmen von zwei Cu-Proben nominell gleicher Reinheit und gleichen Verformungsgrades (96%): a) = PREUSSAG, b) = KOCH & LICHT, Vergr. 1000 x.
- Abb. 18 Verschiebung des Rekristallisationspeaks mit zunehmender Heizrate für KOCH & LICHT - Kupfer (6N).
- Abb. 19 Abnahme der gespeicherten Energie während der Rekristallisation von 6N-Kupfer (96% verformt) als Funktion der Temperatur.

- Abb. 20 Original DSC-Kurve eines Anlassexperiments von 99% abgewalzttem Messing Ms-64.
- Abb. 21 Auswertung von 5 Erholungskurven mit verschiedener Heizrate zur Bestimmung der Aktivierungsenergie für den in Peak I ablaufenden Ordnungsprozess in Ms-64. Es ist aufgetragen:
 $\lg A/T_p^2 = f(1/T_p)$.
- Abb. 22 Erholungsspektrum einer kaltverformten Cu-25%Au-Probe (Referenz: Au).
- Abb. 23 Erholungsspektrum einer Cu-25%Au-Probe nach Abschrecken von 850°C in Silikonöl. (Referenz: Au)
- Abb. 24 Erholungsspektrum einer kaltverformten Cu-25%Au-Probe gegen eine langsam abgekühlte Referenzprobe der gleichen Zusammensetzung.
- Abb. 25 Enthalpieänderungen beim Aufheizen und Abkühlen von VO_x ($x = 3.45\%$)
- Abb. 26 Enthalpieänderungen in VO_x ($x = 3.45\%$) nach Abschrecken in situ von 550°C mit 1000°/min

Tabelle I Charakteristische Daten des DU-PONT-Kalorimeters

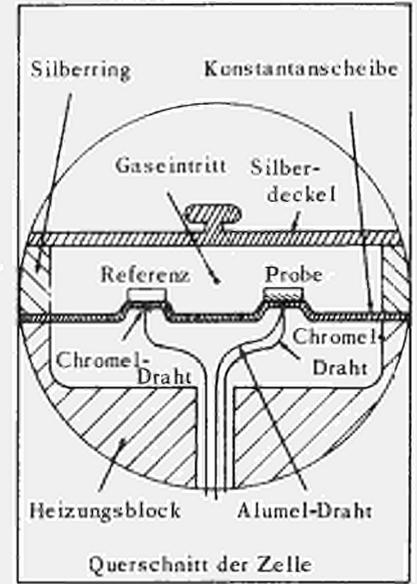
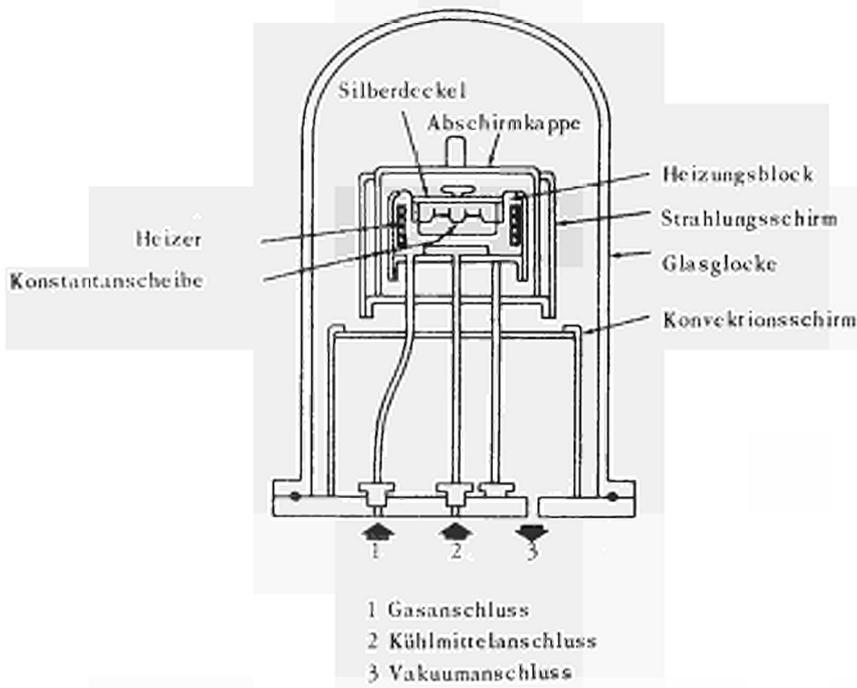


Abb. 1

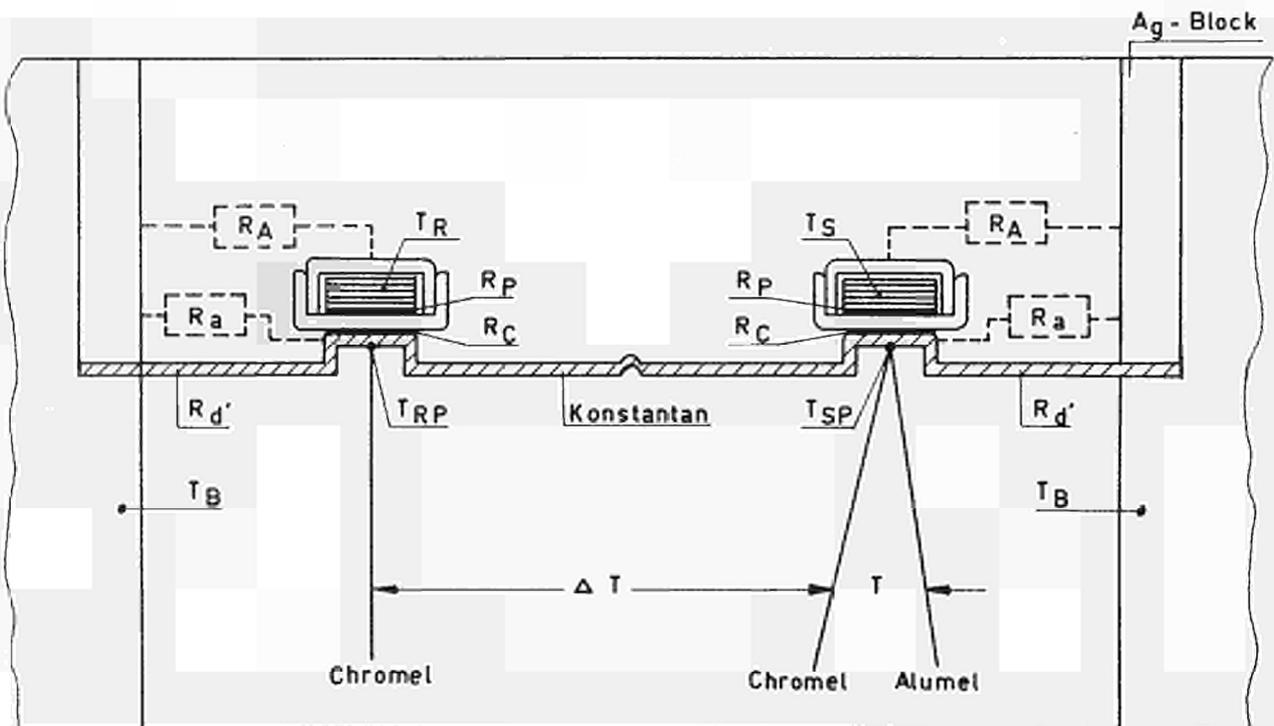


Abb. 2

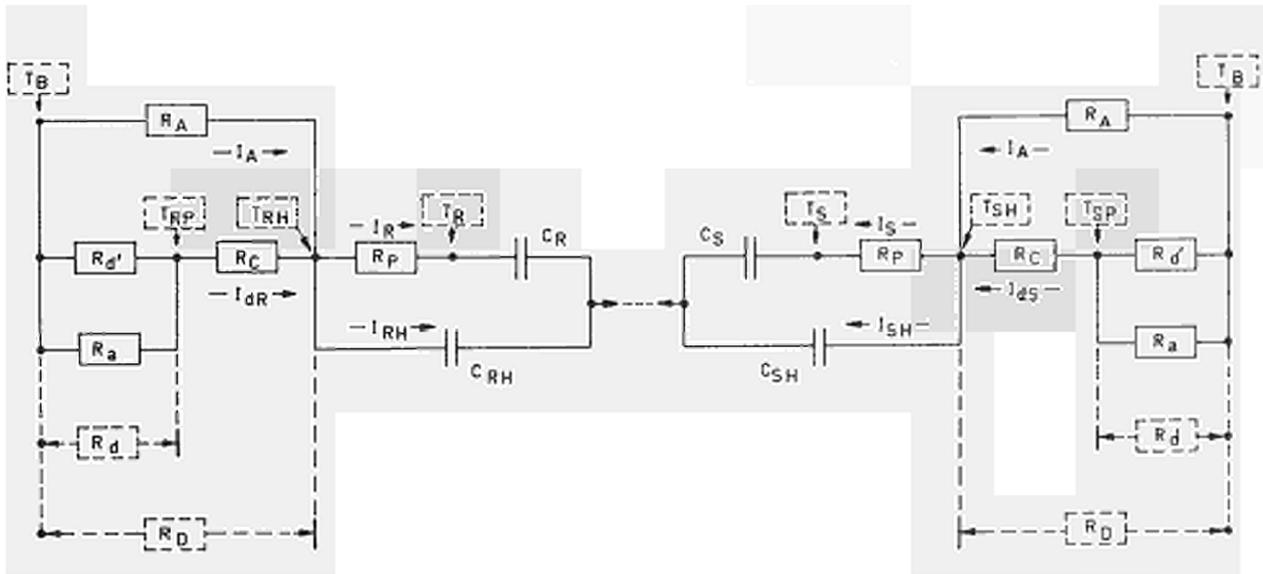


Abb. 3

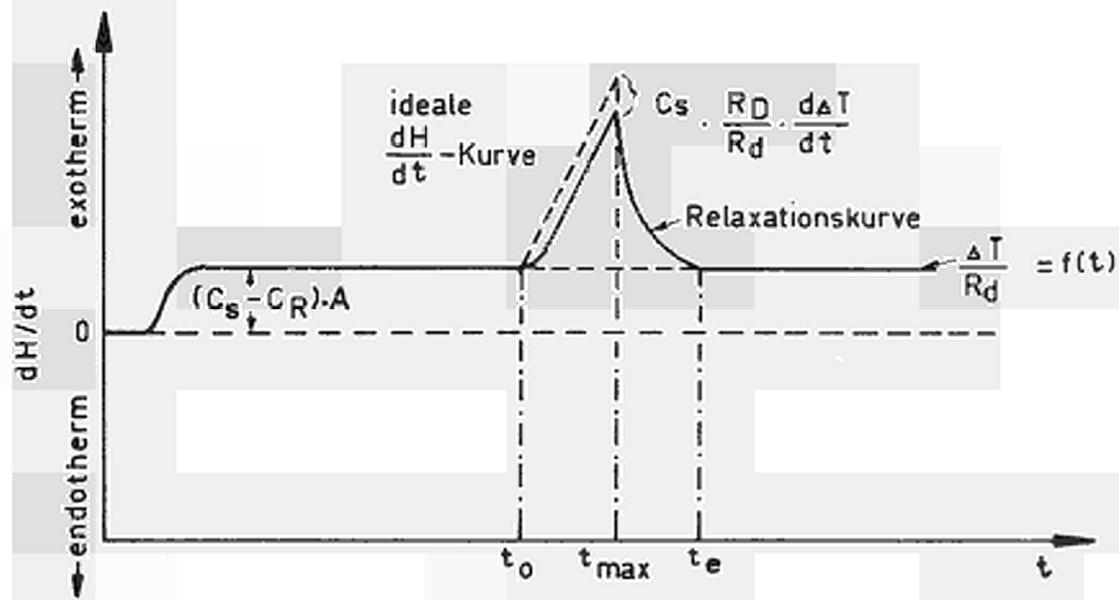


Abb. 4

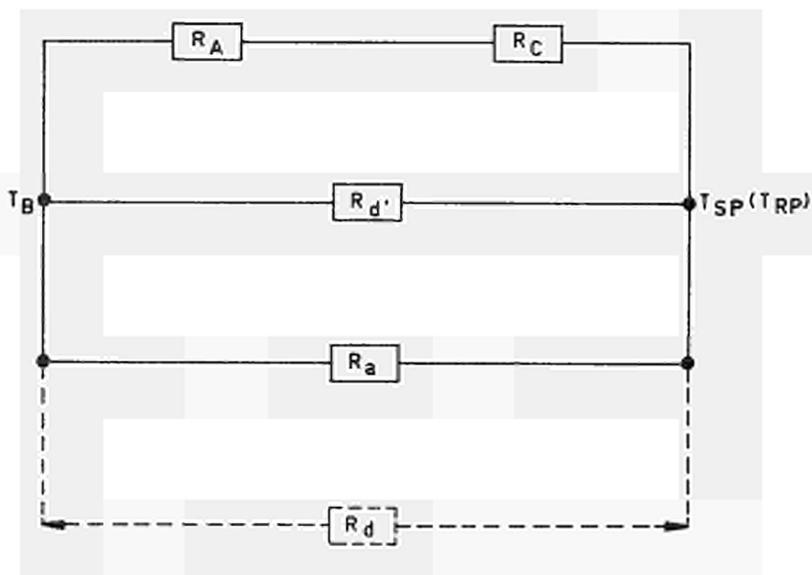


Abb. 5

DUPONT INSTRUMENTS

SAMPLE: Bestimmung des Eichfaktors R_d	SIZE Al-Kaps + 100 mg (200 mg) Ag	ATM. Helium	RUN NO.
	REF. Al-Kapsel leer	T	DATE 17.11.71
ORIGIN:	PROGRAM MODE heat	SCALE SETTING 50 $\frac{\mu V}{\text{div}}$ 0,2 $\frac{\text{mV}}{\text{div}}$	OPERATOR
	RATE 15 $\frac{\text{mV}}{\text{min}}$ START RT °C		

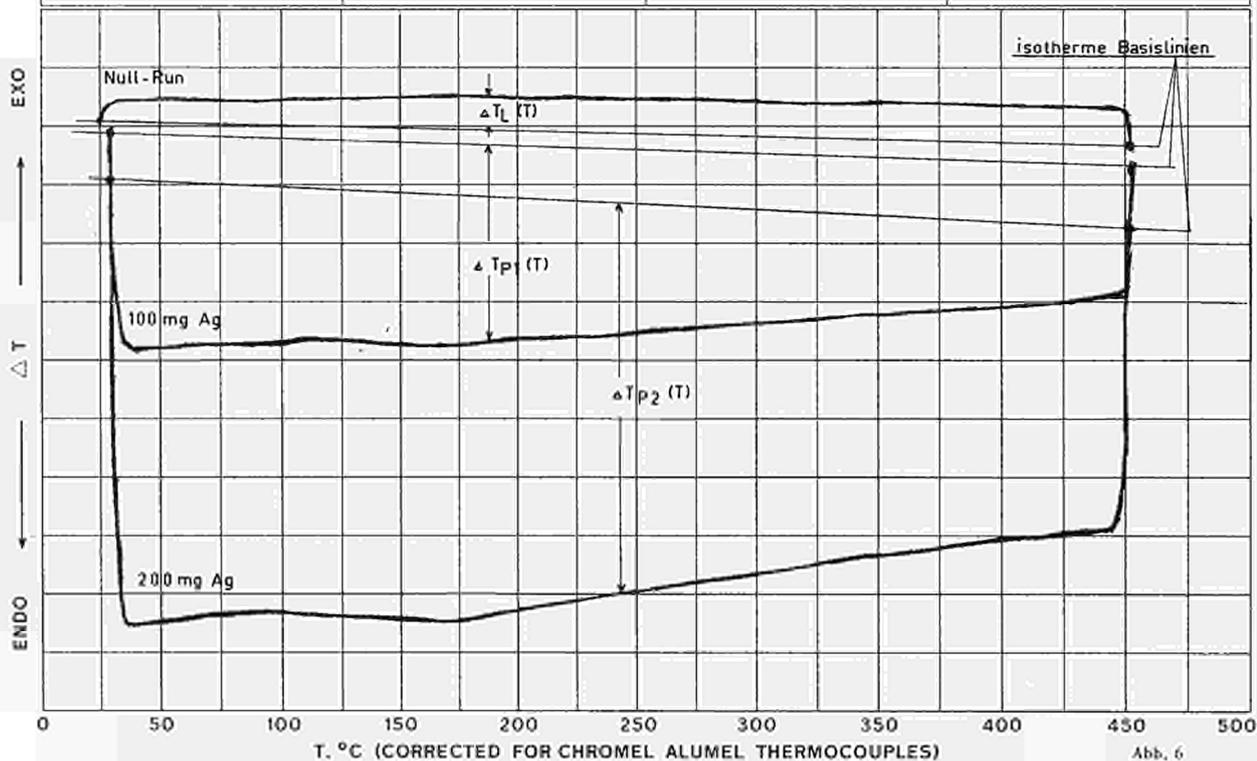


Abb. 6

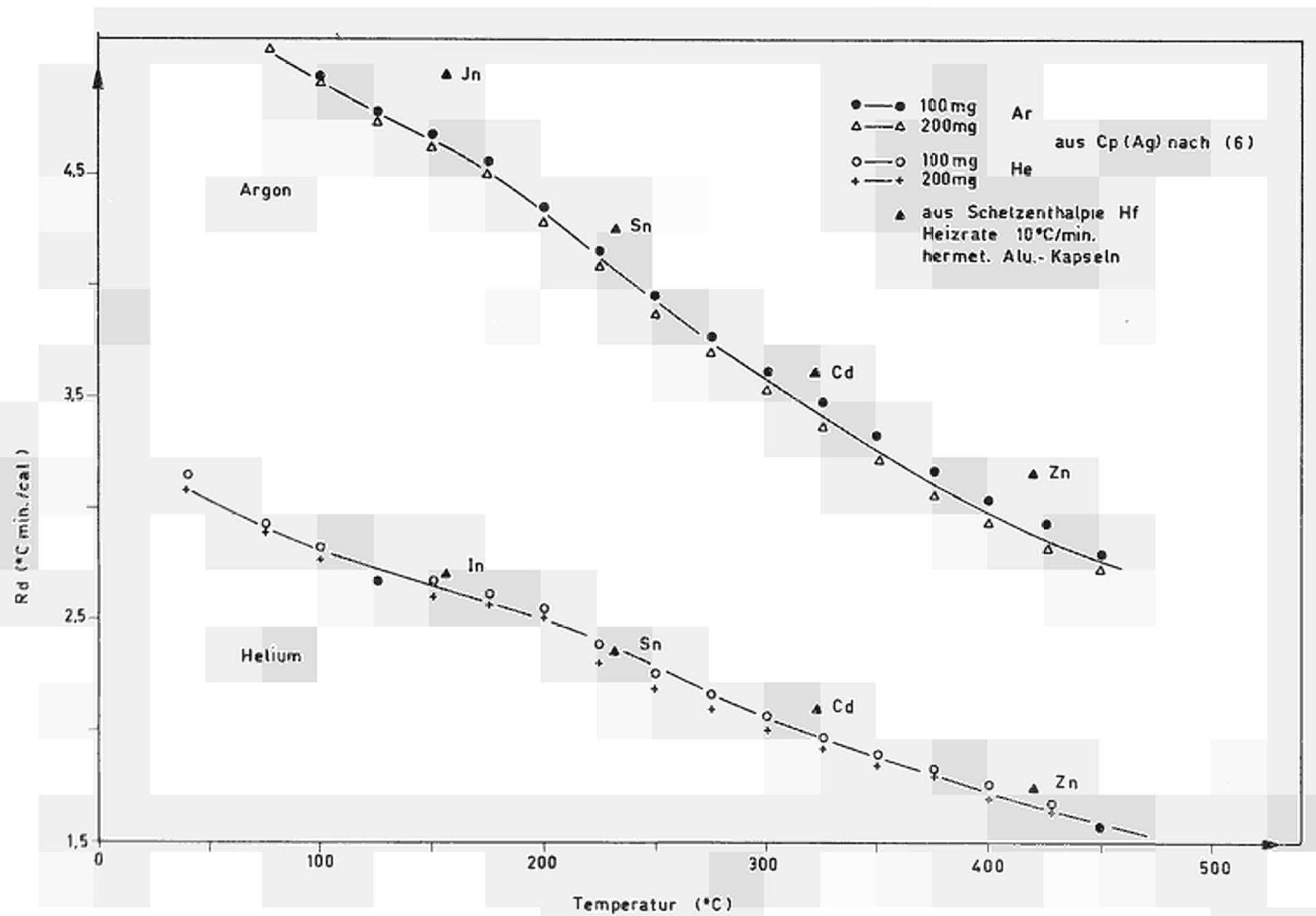


Abb. 7

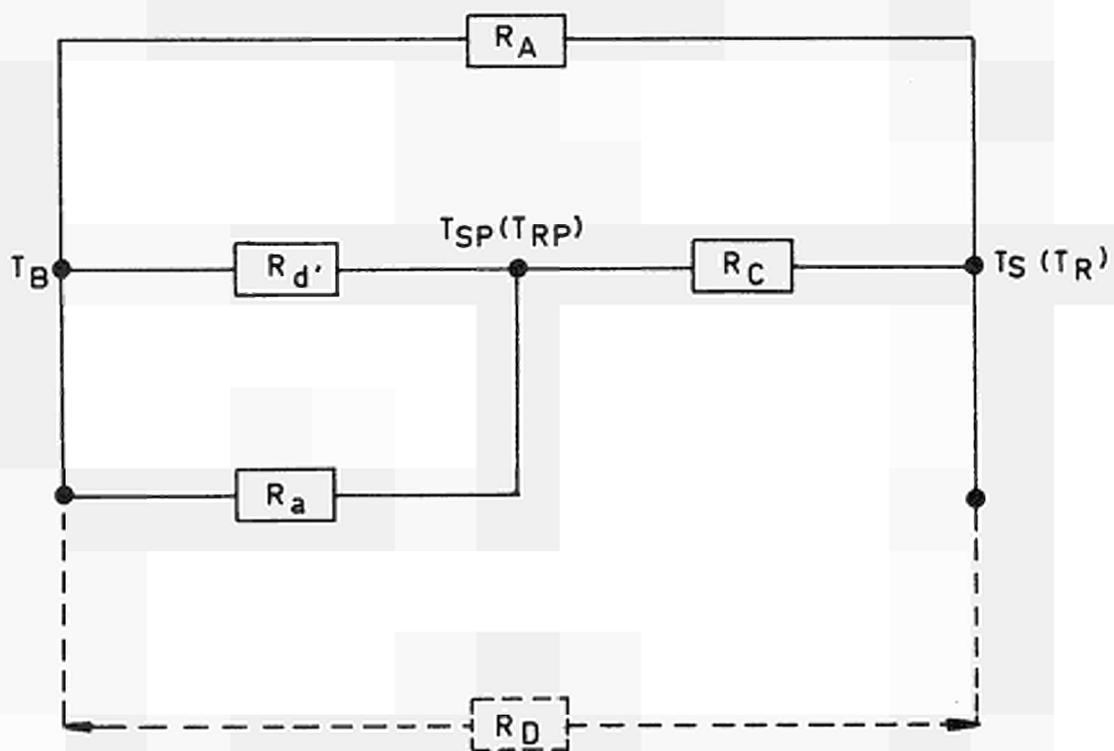
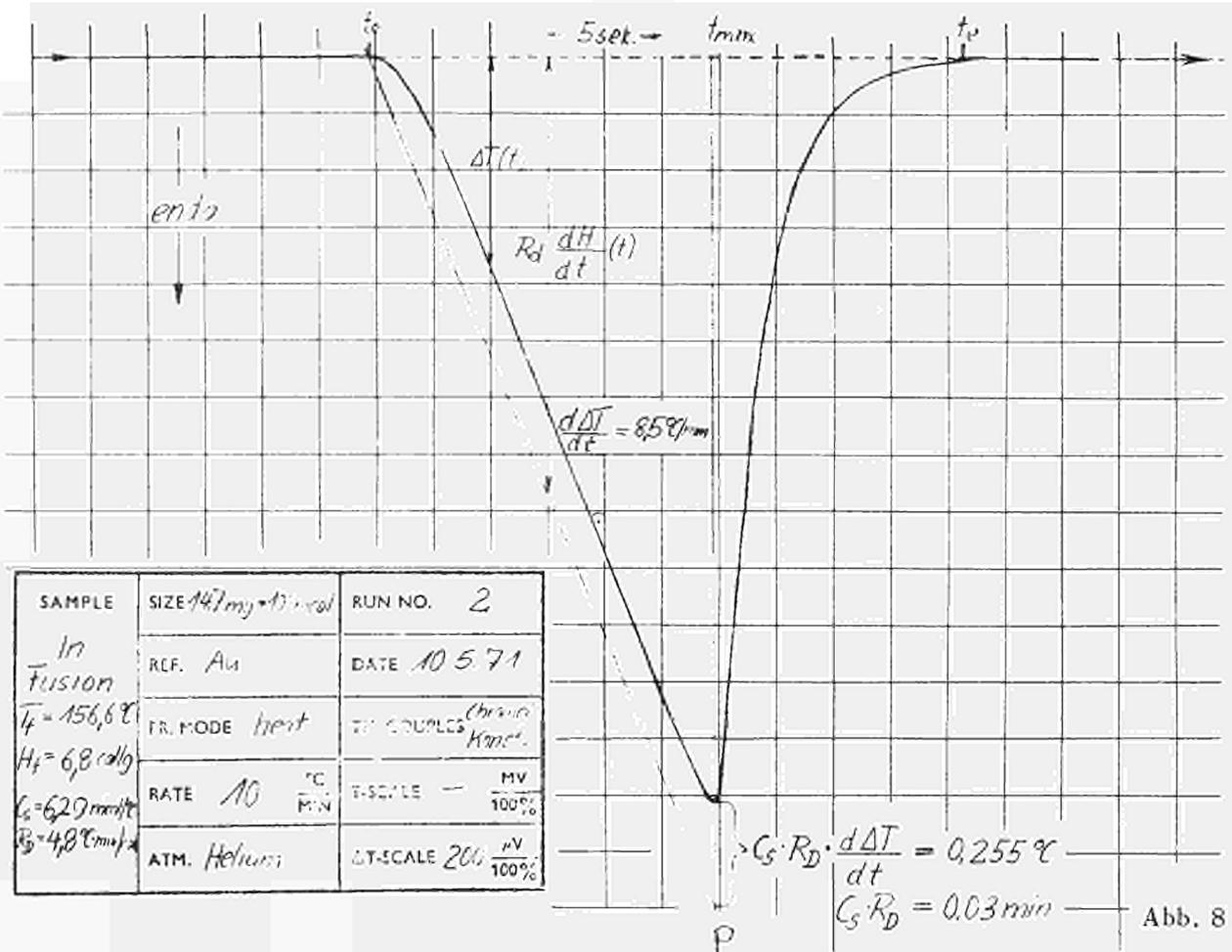


FIG. 9

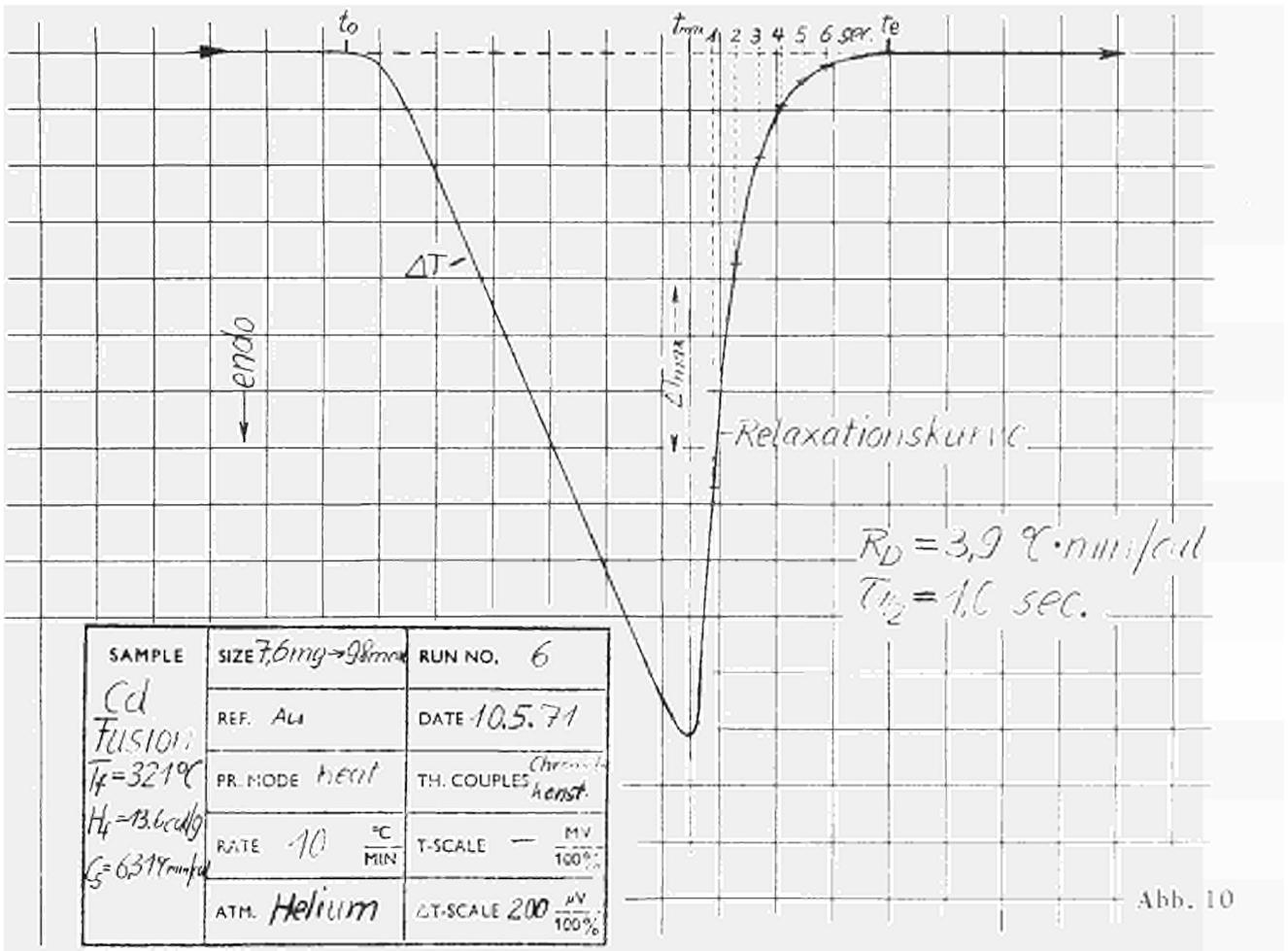


Abb. 10

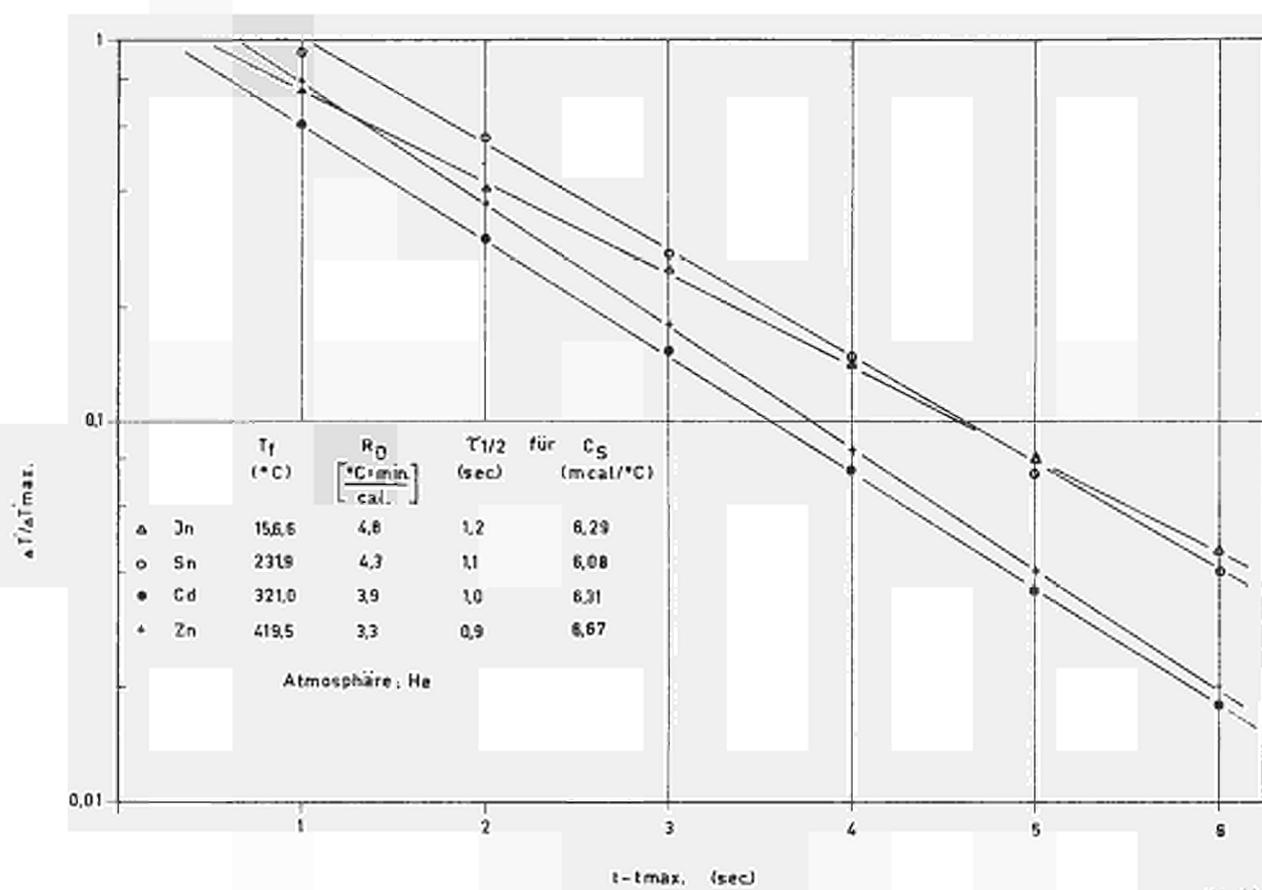


Abb. 11

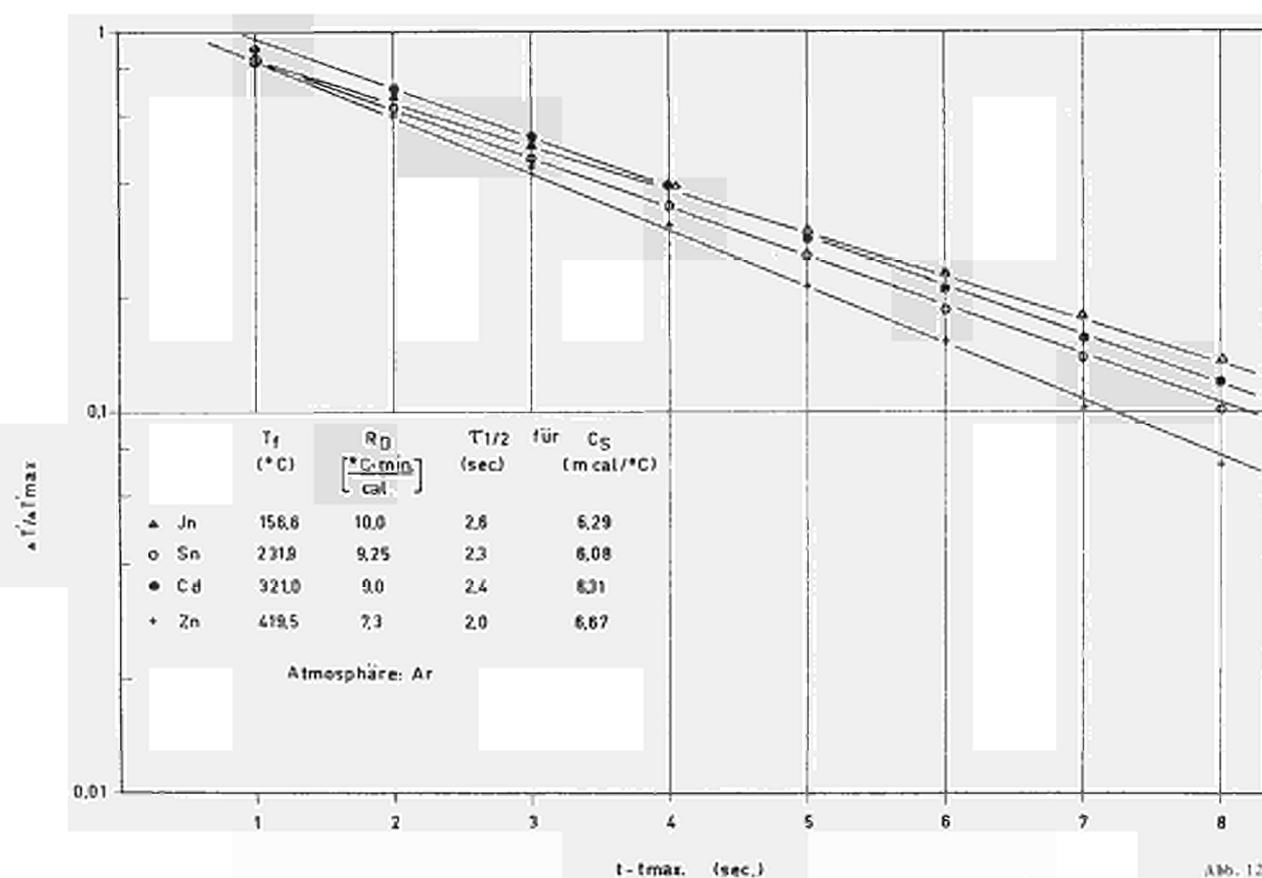


Abb. 12

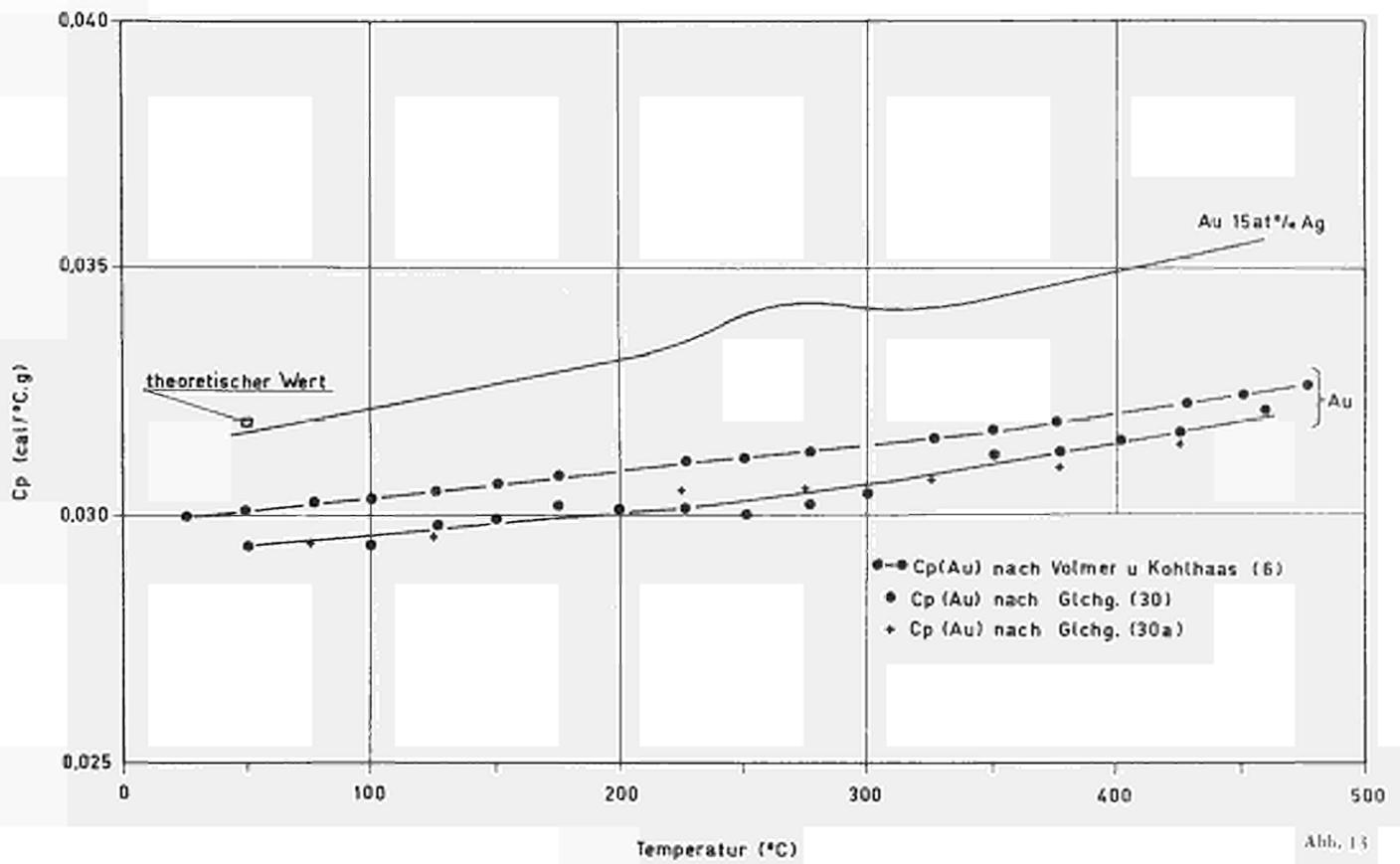


Abb. 13

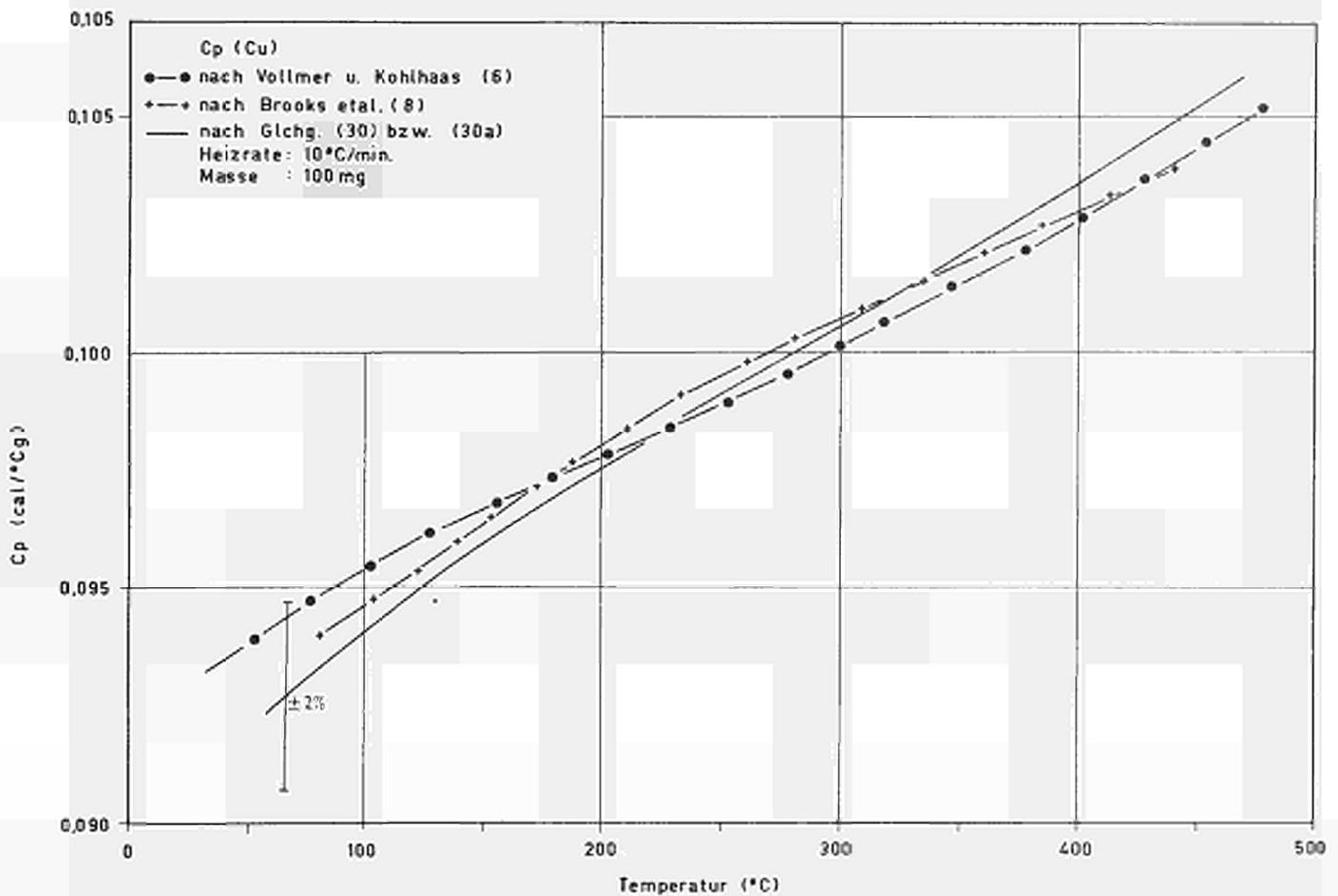


Abb. 14

Cu 10% Au
Cu 15% Au
Cu 20% Au

Cu 25% Au
Cu

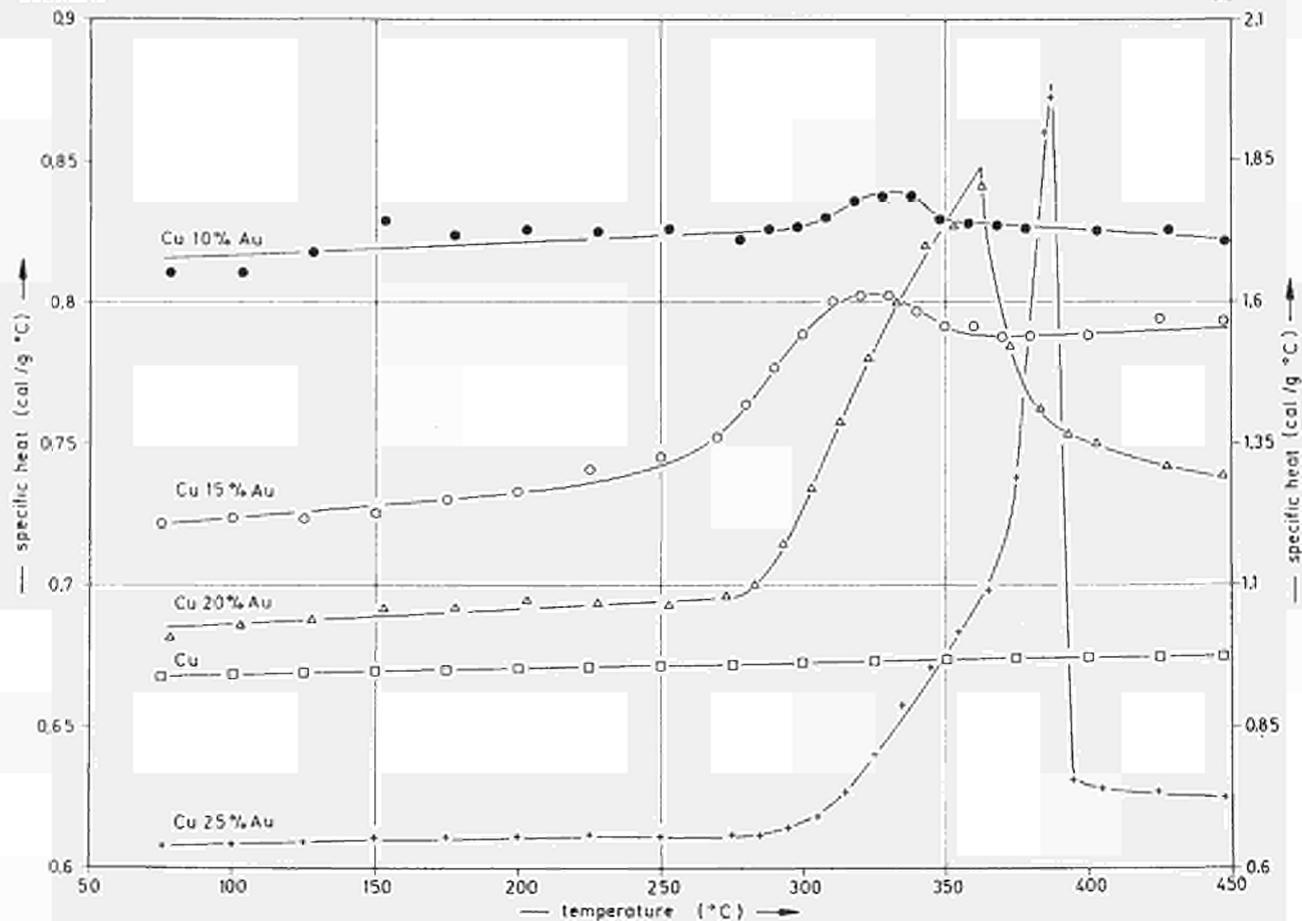


Abb. 15

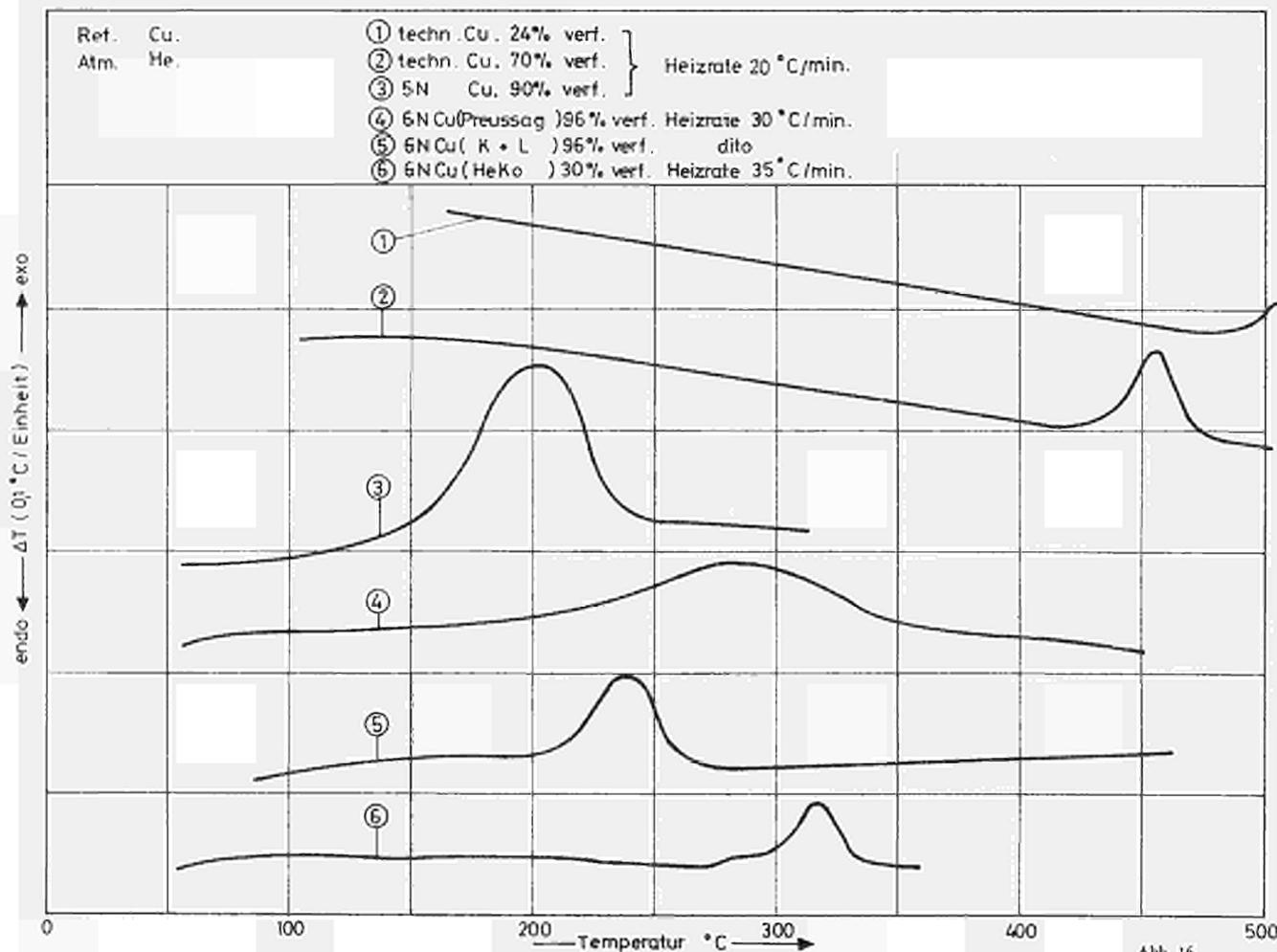
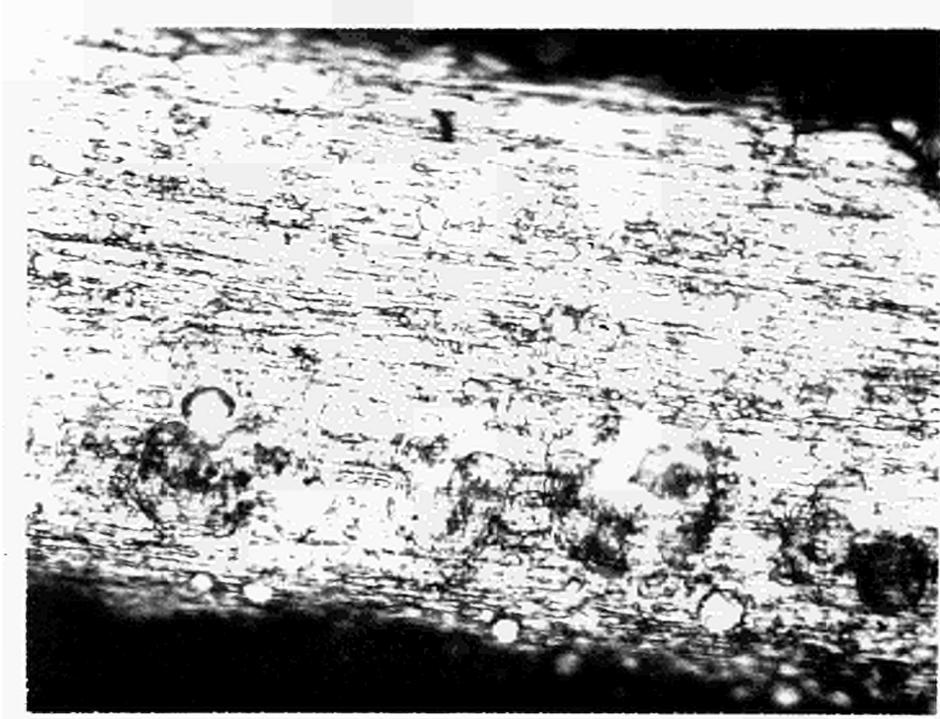
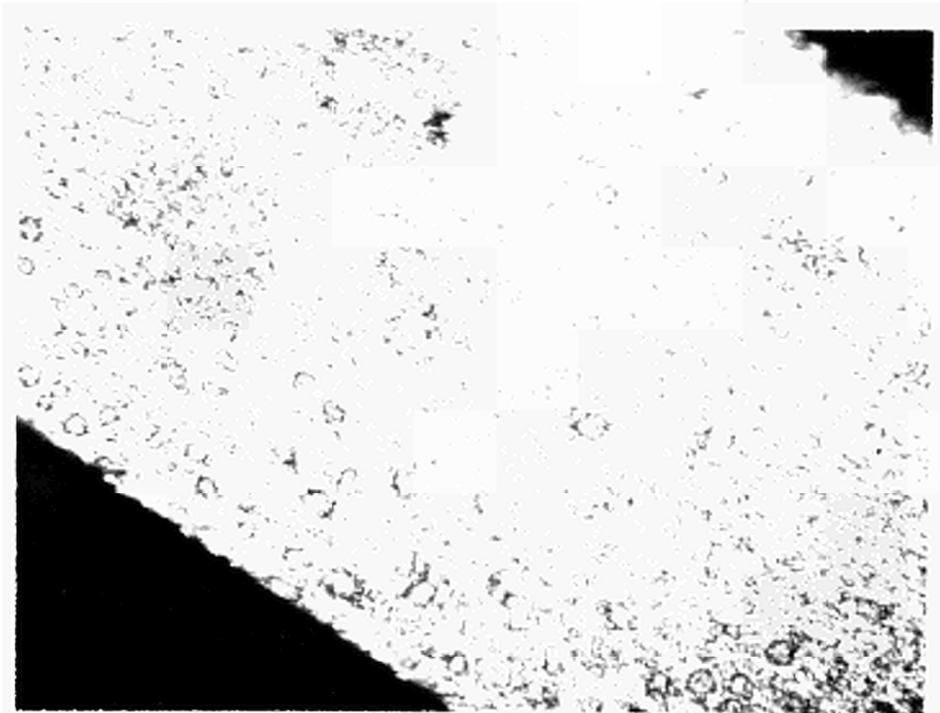


Abb. 16



a)



b)

Abb. 17

Cu 6N
 90 % verf.
 Ref. Cu 6N gegl.
 Atm. He

- ① Heizrate 15°C/min
- ② Heizrate 30°C/min
- ③ Heizrate 50°C/min

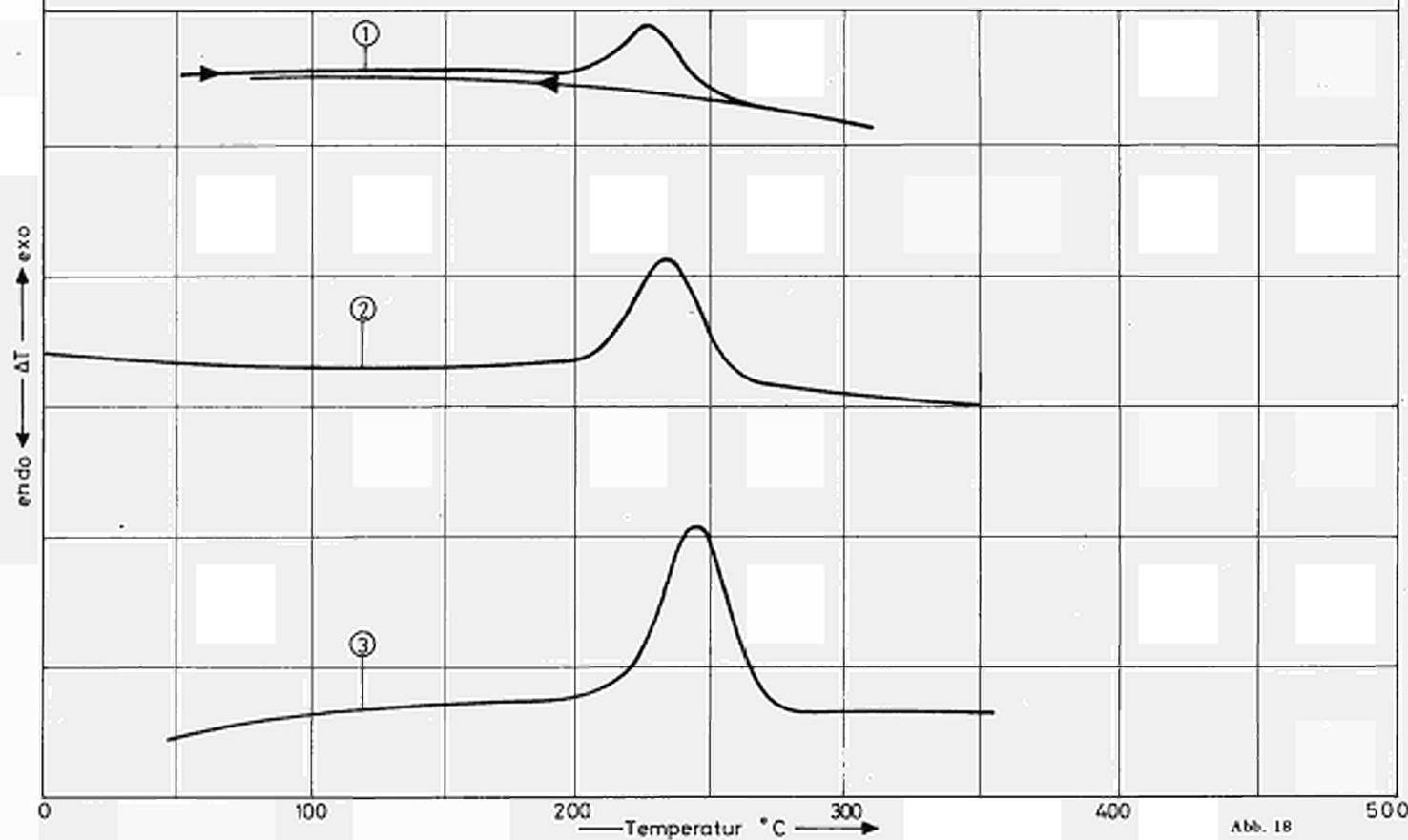


Abb. 18

BOCH 1416

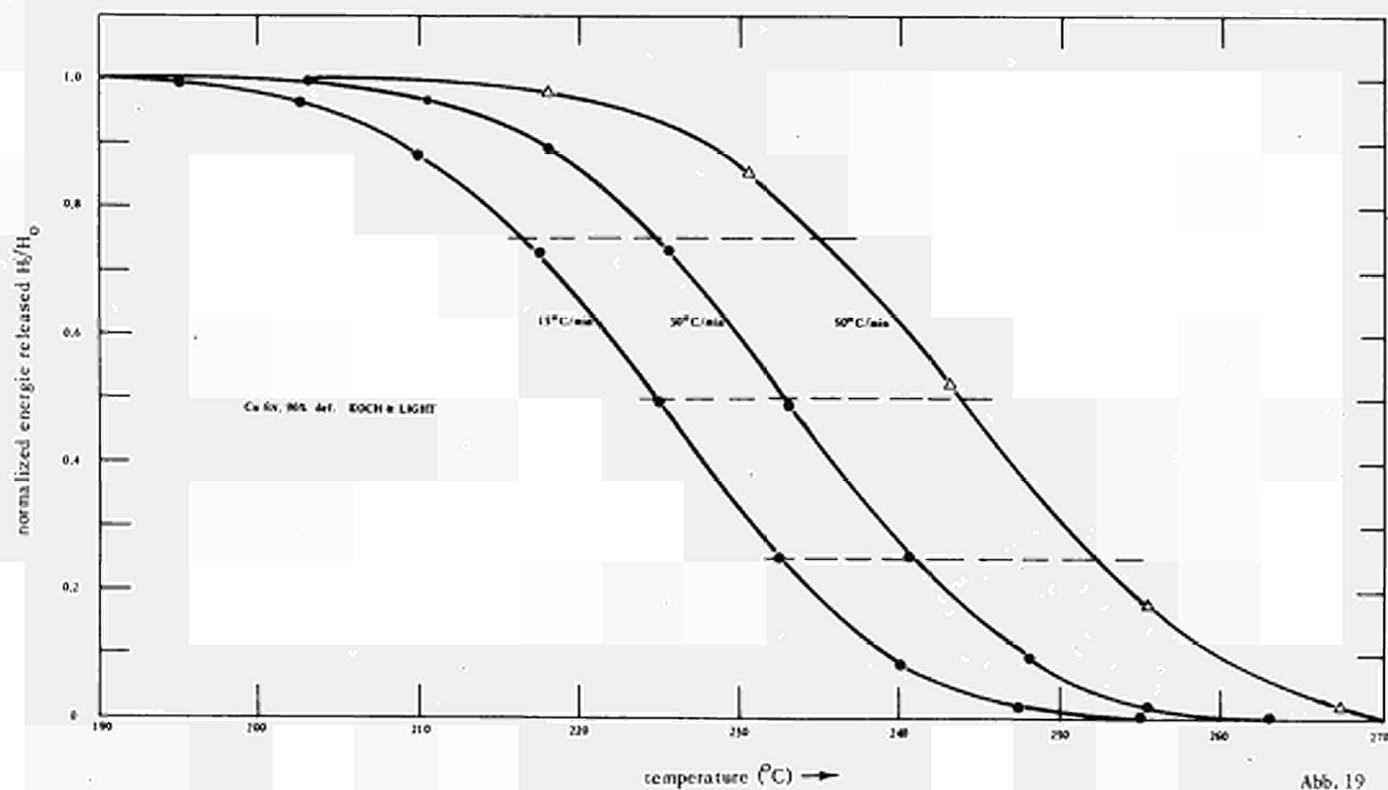
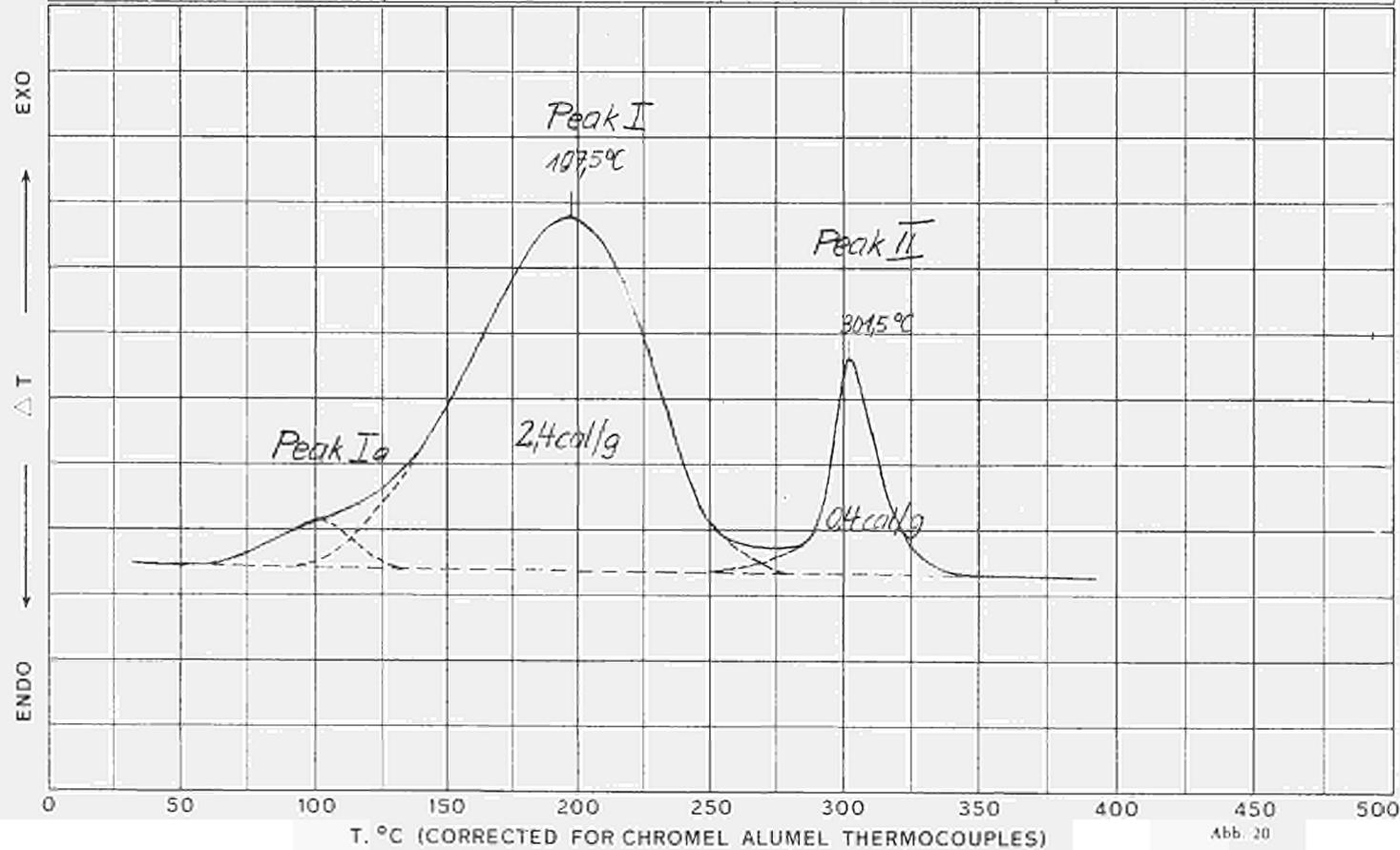


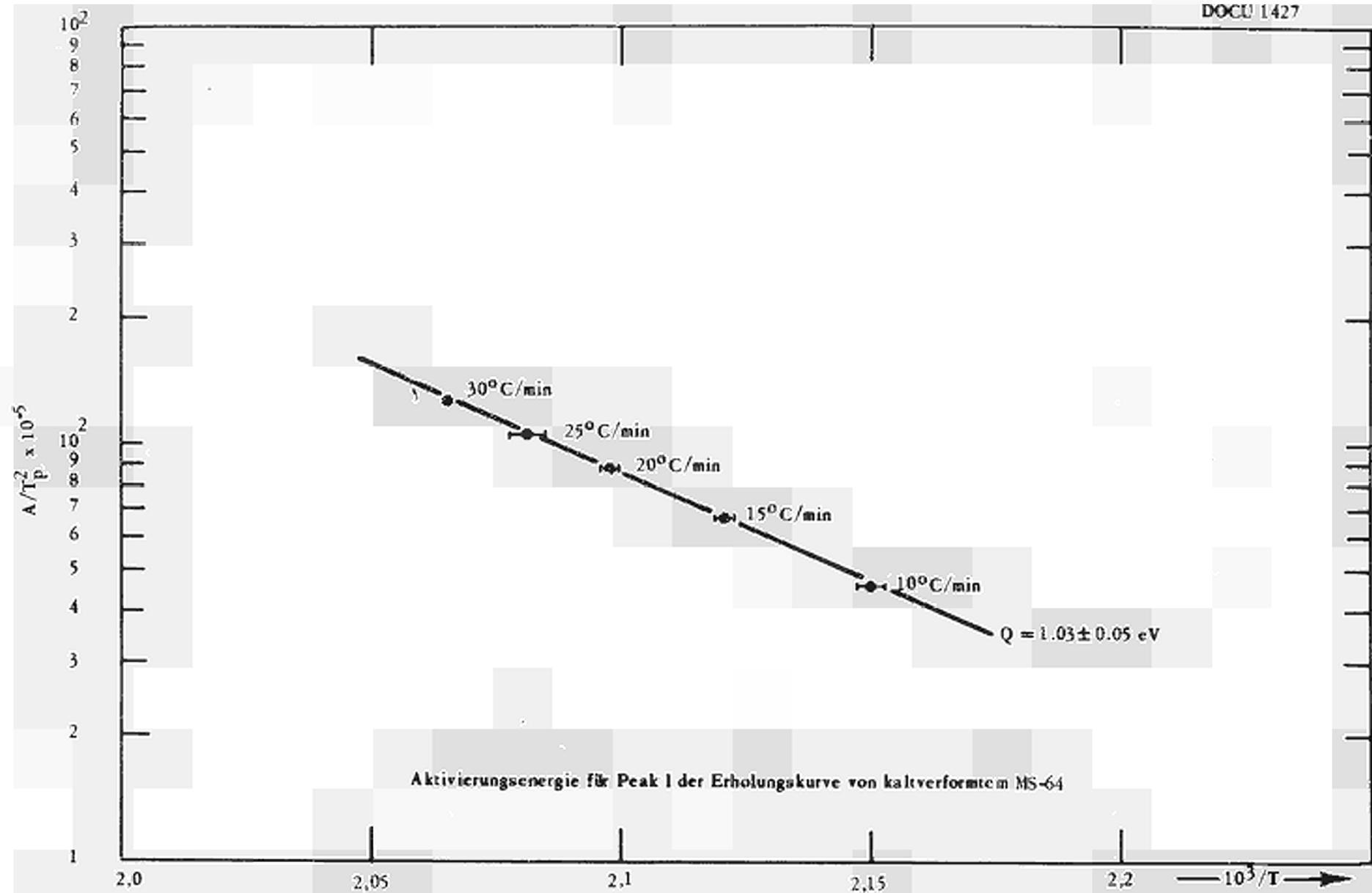
Abb. 19



INSTRUMENTS

SAMPLE: MS techn. 99% abgevalzt	SIZE 134 mg	ATM. He	RUN NO.
	REF. MS-64 angel. 134mg	T	DATE
ORIGIN:	PROGRAM MODE heat	SCALE SETTING 50 01	OPERATOR
	RATE 15 $\frac{min}{min}$ START $^{\circ}C$		





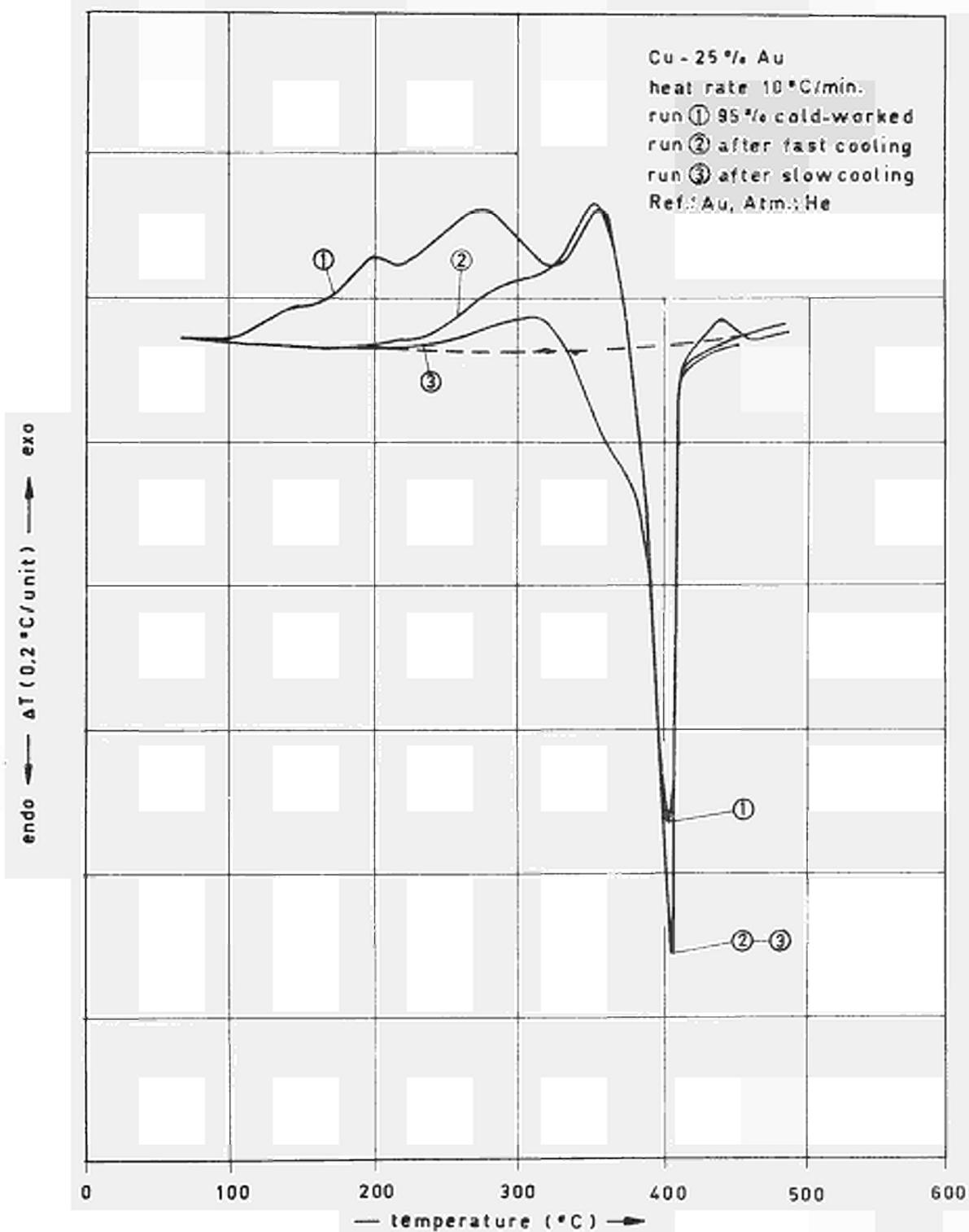


Abb. 22

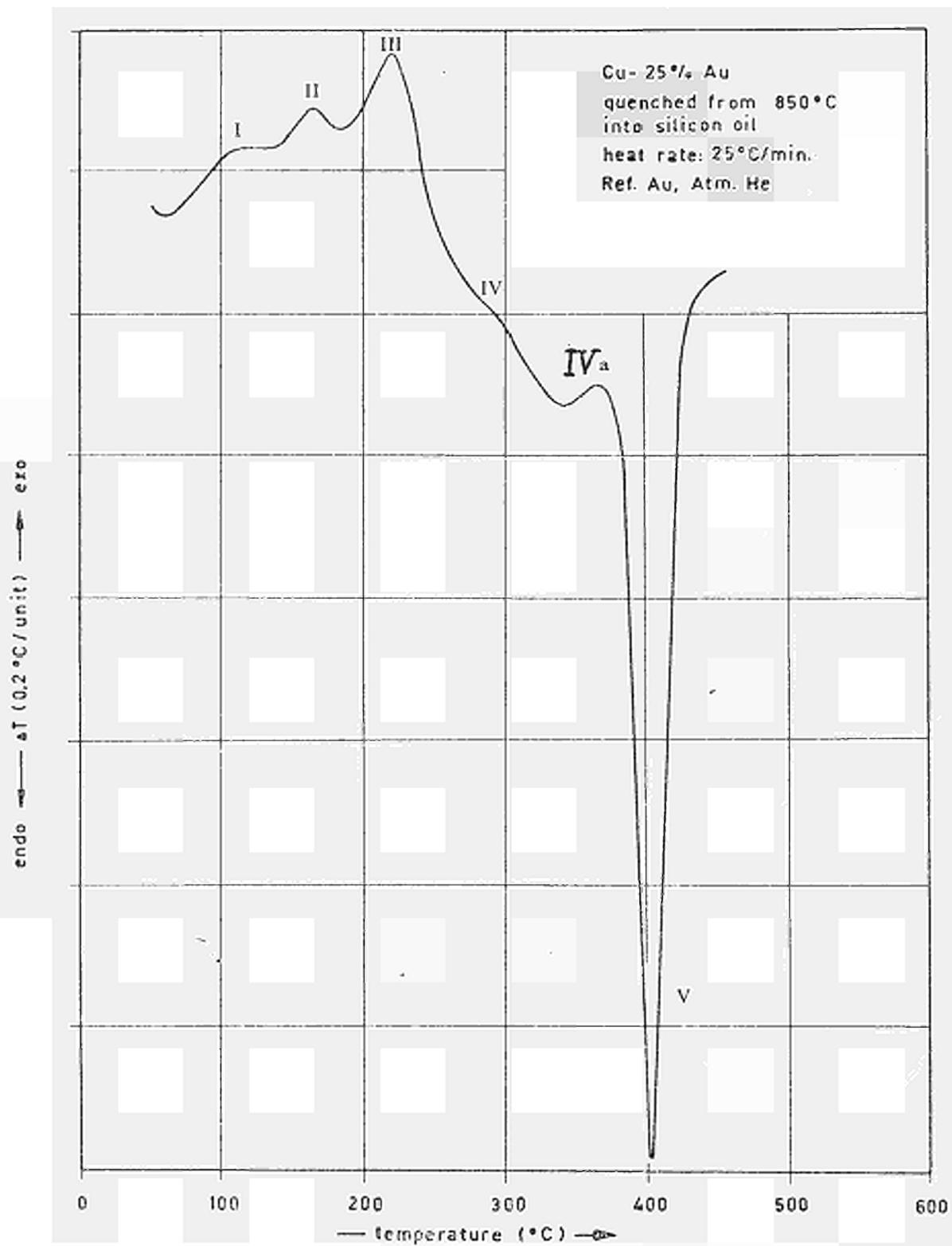


Abb. 23

Cu-25% Au	(4) 95% def.	} Ref. Cu-25% Au slowly cooled	0,2° C/unit
Atm. He	(5) LN-quenched from 450° C		
Heat 15° C/min.	(6) 5° C/min. cooled from 450° C		

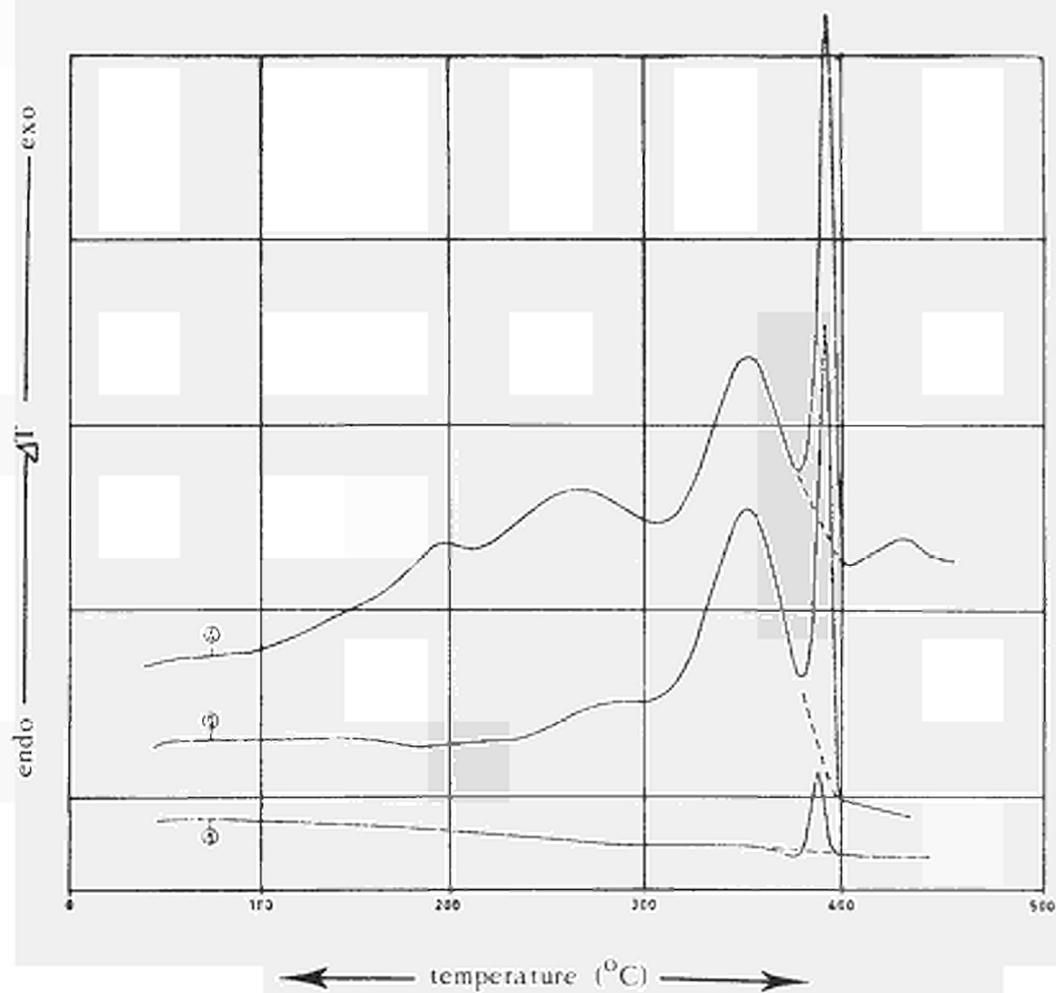


Abb. 24

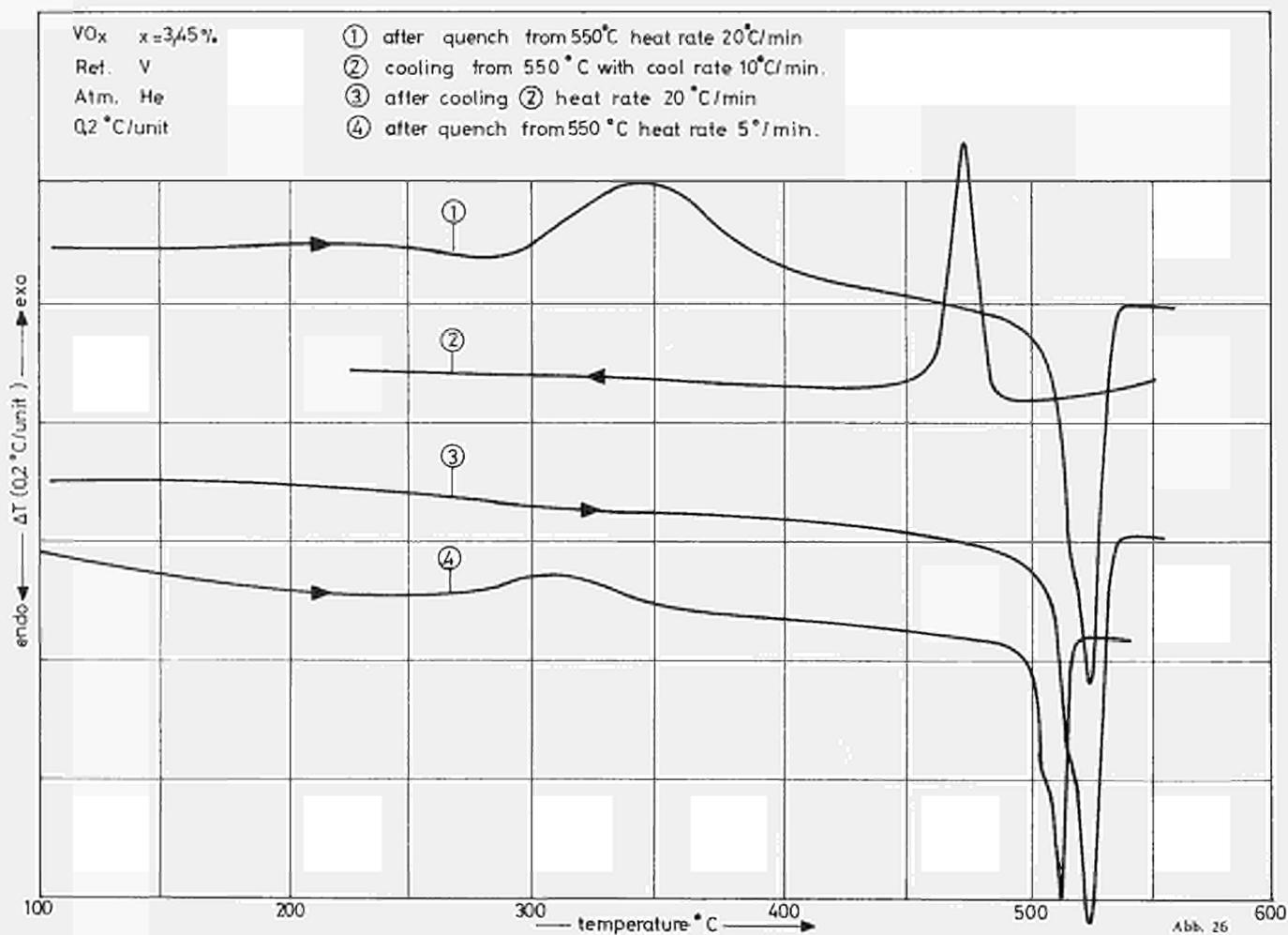
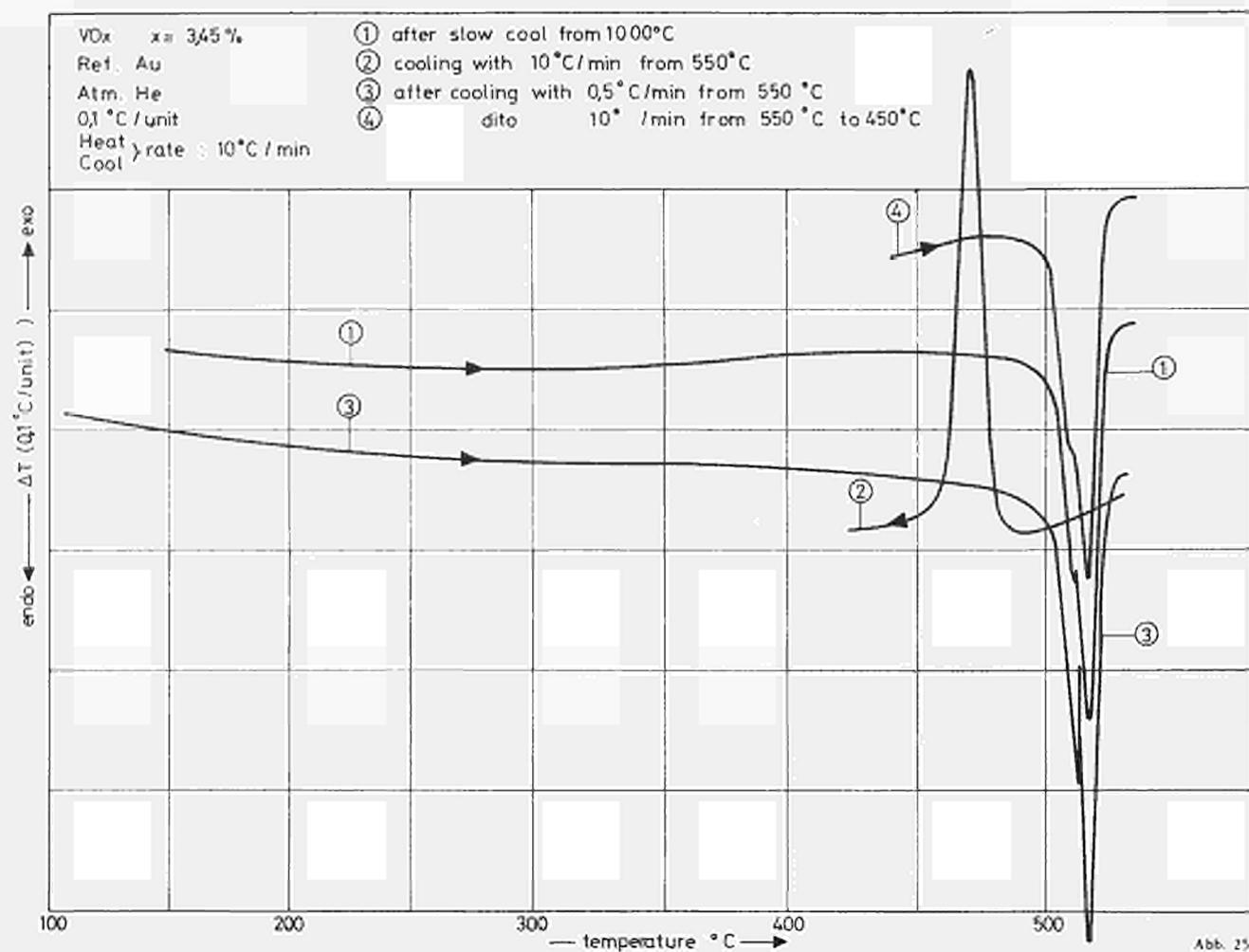
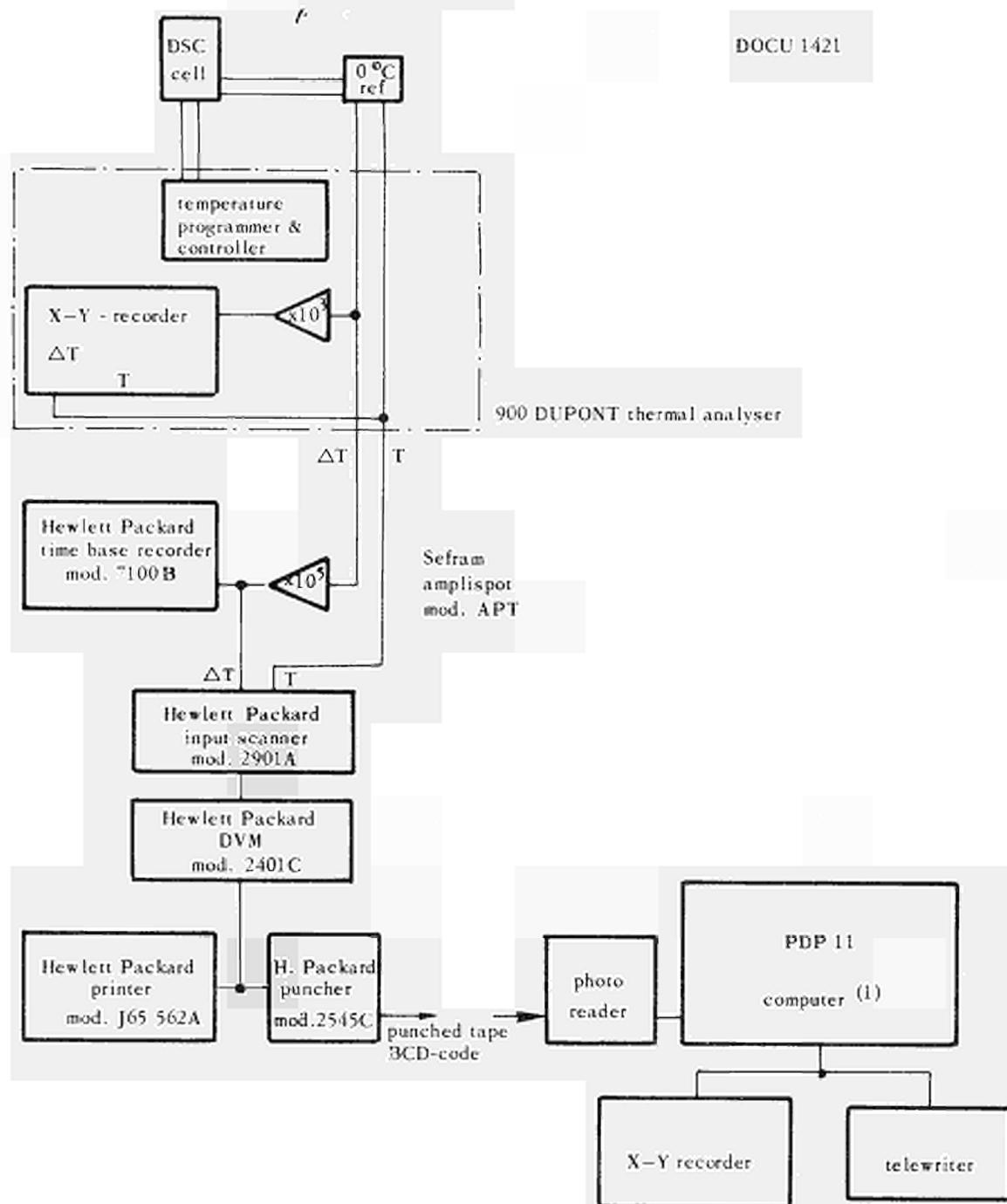


TABELLE I

Charakteristische Daten des DU PONT-Kalorimeters.

Temperaturbereich:	-150 ^o C bis 600 ^o C
Probenvolumen:	0.05 ml
Probenkapseln:	Aluminium (6.6 mm I.D.)
Atmosphäre:	von 760 Torr bis 2 Torr, Gasstrom bis 100 ml/min.
Heizraten:	0.5 bis 100 ^o C/min
Kühlraten:	0.5 bis 10 ^o C/min (bis -120 ^o C)
Temperaturreproduzierbarkeit:	$\pm 1^{\circ}\text{C}$
Kalorimeterempfindlichkeit:	3 mcal/sec. $\cdot^{\circ}\text{C}$ (ΔT)
Relative Genauigkeit:	<1%
Absolute Genauigkeit	<3%
Nullpunktsdrift $\Delta\text{T/hr}$	<0.01 ^o C/hr

9. ANHANG: Prinzipschaltbild und Software-Programm
für die digitale Erfassung und Auswertung
von DSC-Kurven

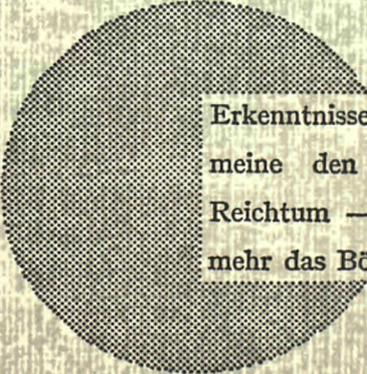


- (1) PDP 11 computer provides for the conversion of mV-values to °C and to kcal/sec °C - values, for integration, differentiation, etc.
Programme in FORTRAN-language

AN UNSERE LESER

Alle von der Kommission der Europäischen Gemeinschaften veröffentlichten wissenschaftlichen und technischen Berichte werden in der Monatszeitschrift „euro-abstracts“ angezeigt. Abonnement (1 Jahr: BF 1 025,—) und Probehefte sind erhältlich bei :

**Amt für amtliche Veröffentlichungen
der Europäischen Gemeinschaften
Case postale 1003
Luxembourg 1**



Erkenntnisse verbreiten ist soviel wie Wohlstand verbreiten — ich meine den allgemeinen Wohlstand, nicht den individuellen Reichtum — denn mit dem Wohlstand verschwindet mehr und mehr das Böse, das uns aus dunkler Zeit vererbt ist.

Alfred Nobel

VERTRIEBSSTELLEN

Alle von der Kommission der Europäischen Gemeinschaften veröffentlichten Dokumente werden durch das Amt für amtliche Veröffentlichungen bei den unten angegebenen Anschriften zu den auf dem Umschlage angegebenen Preisen verkauft. Bei schriftlicher Bestellung bitte die genaue Referenz und den Titel des Dokumentes deutlich angeben.

DEUTSCHLAND (BR)

Verlag Bundesanzeiger
5 Köln 1 — Postfach 108 006
Fernschreiber : Anzeiger Bonn 08 882 595
Tel. (0221) 21 03 48
Postscheckkonto 834 00 Köln

BELGIEN

Moniteur belge — Belgisch Staatsblad
Rue de Louvain, 40-42 — Leuvenseweg 40-42
1000 Bruxelles — 1000 Brüssel. — Tel. 12 00 26
CCP 50-80 — Postgiro 50-80

Nebenstelle :
Librairie européenne — Europese Boekhandel
Rue de la Loi 244 — Wetstraat 244
1040 Bruxelles — 1040 Brüssel

GROSSHERZOGTUM LUXEMBURG

*Amt für amtliche Veröffentlichungen
der Europäischen Gemeinschaften*
Case postale 1003 — Luxembourg 1
und 29, rue Aldringen, Bibliothek
Tel. 4 79 41 — CCP 191-90
Compte courant bancaire : BIL 8-109/6003/200

FRANKREICH

*Service de vente en France des publications
des Communautés européennes*
26, rue Desaix
75 Paris-15e — Tel. (1) 306 5100
CCP Paris 23-96

ITALIEN

Libreria dello Stato
Piazza G. Verdi 10
00198 Roma — Tel. (6) 85 09
CCP 1/2640

Nebenstellen :
00187 Roma — Via del Tritone 61/A e 61/B
00187 Roma — Via XX Settembre (Palazzo
Ministero delle finanze)
20121 Milano — Galleria Vittorio Emanuele 3
80121 Napoli — Via Chiaia 5
50129 Firenze — Via Cavour 46/R
16121 Genova — Via XII Ottobre 172
40125 Bologna — Strada Maggiore 23/A

NIEDERLANDE

Staatsdrukkerij- en uitgeverij
Christoffel Plantijnstraat
's-Gravenhage — Tel. (070) 81 45 11
Postgiro 42 53 00

GROSSBRITANNIEN UND COMMONWEALTH

H.M. Stationery Office
P.O. Box 569
London S.E. 1

VEREINIGTE STAATEN VON AMERIKA

European Community Information Service
2100 M Street, N.W.
Suite 707
Washington, D.C., 20 037

IRLAND

Stationery Office
Beggars Bush
Dublin 4

SCHWEIZ

Librairie Payot
6, rue Grenus
1211 Genève
CCP 12-236 Genève

SCHWEDEN

Librairie C.E. Fritze
2, Fredsgatan
Stockholm 16
Post Giro 193, Bank Giro 73/4015

SPANIEN

Libreria Mundi-Prensa
Castello 37
Madrid 1

ANDERE LÄNDER

*Amt für amtliche Veröffentlichungen
der Europäischen Gemeinschaften*
Case postale 1003 — Luxembourg 1
Tel. 4 79 41 — CCP 191-90
Compte courant bancaire : BIL 8-109/6003/200

CDNA04802DEC