

DIN 51007-2



ICS 17.200.10

Ersatz für
DIN SPEC 91127:2011-06

**Thermische Analyse (TA) –
Differenz-Thermoanalyse (DTA) und Dynamische
Differenzkalorimetrie (DSC) –
Teil 2: Schnelle Dynamische Differenzkalorimetrie (f-DSC); Chip
Kalorimetrie**

Thermal analysis –
Differential thermal analysis (DTA) and Differential scanning calorimetry (DSC) –
Part 2: Fast differential scanning calorimetry (f-DSC); Chip calorimetry

Analyse thermique –
Analyse thermique différentielle (DTA) et analyse calorimétrique différentielle (DSC) –
Partie 2: Analyse calorimétrique différentielle rapide (f-DSC); Calorimétrie aux chips

Gesamtumfang 36 Seiten

DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP)

Inhalt

	Seite
Vorwort	4
Einleitung	5
1 Anwendungsbereich	7
2 Normative Verweisungen	8
3 Begriffe	8
4 Kurzbeschreibung des Verfahrens	9
5 Geräte	10
5.1 Chip-Kalorimeter	10
5.2 Mikroskop	11
5.3 Geräte zur Vorbereitung der Proben	11
5.4 Kalibriersubstanzen	11
5.5 Einrichtung zur Erzeugung einer definierten Atmosphäre	11
6 Proben	12
7 Prüfbedingungen und Konditionierung von Proben	12
7.1 Prüfbedingungen	12
7.2 Konditionierung von Proben	12
8 Kalibrierung	12
8.1 Leistungsvermögen des Chip-Kalorimeters	12
8.2 Temperaturkalibrierung [14], [17]	14
8.2.1 Allgemeines	14
8.2.2 Korrektur der thermischen Verzögerung aufgrund der Heizrate	17
8.2.3 Korrektur der thermischen Verzögerung aufgrund der Probenmasse	17
8.2.4 Korrektur der auf die Heizrate Null extrapolierten gemessenen Temperatur	18
8.3 Symmetrie der Temperaturkalibrierung [14], [17], [21], [22]	19
8.3.1 Allgemeines	19
8.3.2 Verfahren	20
9 Messverfahren	21
9.1 Vorbereitung des Gerätes	21
9.1.1 Starten des Gerätes	21
9.1.2 Spülgas	21
9.1.3 Bestimmung der Grundlinie des Sensors	21
9.1.4 Basislinienkorrektur [23]	21
9.2 Einbringen der Proben auf den Sensor	23
9.3 Durchführung von Messungen	24
9.3.1 Allgemeines	24
9.3.2 Starten des Kalorimeters	25
9.3.3 Wiederbenutzung des Sensors	25
9.3.4 Auswertung der Ergebnisse	25
10 Untersuchungen von physikalisch-chemischen Vorgängen	25
10.1 Allgemeines	25
10.2 Phasenumwandlungen 1. Ordnung	25
10.3 Chemische Reaktionen	25
10.4 Glasübergänge	26
10.5 Bestimmung der Wärmekapazitäten [24]	26
10.6 Weitere Untersuchungsziele	29
11 Bestimmung der Probenmasse [14], [23]	29
11.1 Allgemeines	29
11.2 Bestimmung der Probenmasse über die spezifische Wärmekapazität des Materials	30
11.3 Bestimmung der Probenmasse über die Änderung der spezifischen Wärmekapazität beim Glasübergang	30
11.4 Bestimmung der Probenmasse über die spezifische Schmelzwärme	30

11.5	Bestimmung der Probenmasse über Abmessungen und Dichte	31
11.6	Verwendung von f-DSC-Referenzproben	32
11.7	Kriterien für die Auswahl korrekter Probenmassen	32
11.7.1	Hohe Probenmasse	32
11.7.2	Niedrige Probenmasse	32
12	Prüfbericht	33
	Literaturhinweise	35

Bilder

Bild 1	— Beispiel für den Aufbau eines Chip-Sensors [15]	10
Bild 2	— Erreichte Heiz- bzw. Kühlraten eines handelsüblichen f-DSC-Gerätes von 1 000 K/s bis 20 000 K/s als Funktion der Programmtemperatur, gemessen mit leerem Sensor und gespült mit 20 ml/min N ₂ [14]	13
Bild 3	— Erreichte Heiz- bzw. Kühlraten eines handelsüblichen f-DSC-Gerätes von 1 000 K/s bis 20 000 K/s als Funktion der Programmtemperatur, gemessen mit leerem Sensor und gespült mit 20 ml/min He [14]	14
Bild 4	— Schmelzkurven, gemessen bei unterschiedlichen Heizraten mit einer Probe von 1 µg Indium, platziert in unterschiedlichen Positionen des aktiven Sensorbereichs [14]	16
Bild 5	— Extrapolierte Peakanstiegstemperaturen von Indium als Funktion der Heizrate und der Probenmasse [14], [17]	17
Bild 6	— Beispiel für die Prüfung der Symmetrie der Temperaturkalibrierung mittels Peaktemperaturen der N-I-Umwandlung von 80CB aus Heiz- und Kühlmessungen [21]	20
Bild 7	— Heizkurven von amorphem PBT als Funktion der Heizrate. Die Basislinie entspricht der geglätteten bei 1 K/s gemessenen Kurve [23]	23
Bild 8	— Symmetriekorrektur der Wärmestromkurven von Seidenfibroin gemessen bei einer Temperaturänderungsrate von ±2 000 K/s [24]	28
Bild 9	— Korrigierte Wärmekapazität von Seidenfibroin berechnet aus den Daten von Bild 8 [24]	29
Bild 10	— Vergleich der Masse zweier unterschiedlicher Polypropylen-Proben (a) und (b), abgeschätzt über Geometrie und Enthalpie; angenommene Dichte von Polypropylen: 900 kg/m ³ [14]	32
Bild 11	— Abhängigkeit der isothermen Kristallisation von PBT bei 100 °C von der Probenmasse [23]	33

Tabellen

Tabelle 1	— Typische Kennwerte einiger Chip-Kalorimeter, siehe auch [16]	5
Tabelle 2	— Korrekturmatrix für auf Heizrate Null extrapolierte Peakanstiegstemperaturen von Indium als Funktion der Heizrate und der Probenmasse [14], [17]	18

Vorwort

Dieses Dokument wurde vom Arbeitsausschuss NA 062-08-14 AA „Thermische Analyse“ im DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP) erarbeitet.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. DIN ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

DIN 51007, *Thermische Analyse (TA) — Differenz-Thermoanalyse (DTA) und Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)*, besteht aus den folgenden Teilen:

— *Teil 1: Allgemeine Grundlagen*¹

— *Teil 2: Schnelle Dynamische Differenzkalorimetrie (f-DSC); Chip Kalorimetrie*

Aktuelle Informationen zu diesem Dokument können über die Internetseiten von DIN (www.din.de) durch eine Suche nach der Dokumentennummer aufgerufen werden.

Änderungen

Gegenüber DIN SPEC 91127:2011-06 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Inhalt von DIN SPEC 91127:2011-06 in Abschnitt 8 überführt;
- b) Dokument redaktionell überarbeitet.

Frühere Ausgaben

DIN SPEC 91127: 2011-06

¹ In Vorbereitung.

Einleitung

Die Entwicklung der schnellen Dynamischen Kalorimetrie (FSC, en: fast scanning calorimetry) wurde ursprünglich begonnen, um thermische Eigenschaften sehr geringer Probenmengen wie z. B. dünner Filme mit sehr hohen Heizraten in der Größenordnung von 10^4 K/s messen zu können [1]. Wenig später wurde auch ein entsprechendes Dünnschicht-Differenzkalorimeter (TDSC, en: thin-film differential scanning calorimeter) vorgestellt [2]. Diese quasi-adiabatischen Kalorimeter konnten nur im Heizmodus betrieben werden. Die Erweiterung der Geräte auf schnelle Kühlanwendungen wurde durch den Einsatz unter nicht-adiabatischen Bedingungen erreicht, mit der Verwendung von Gas als chemisch inertem Kühlmittel. Die Reduzierung der Proben und des Probenhalters einschließlich der Heizelemente auf sehr kleine Abmessungen ermöglichte eine ausreichende Temperaturkontrolle beim schnellen Abkühlen [3] bis [7].

Obwohl die meisten Geräte heutzutage als schnelle Dynamische Differenzkalorimeter (f-DSC, en: fast differential scanning calorimetry) arbeiten, wird verbreitet auch der Begriff der schnellen Dynamischen Kalorimetrie (FSC) verwendet. Wegen der außerordentlichen Steigerung der Heiz- und Kühlraten hat die f-DSC in den letzten Jahren große Beachtung gefunden. Der Grund für die zunehmende Verbreitung der f-DSC ist zum einen, dass in der Praxis viele physikalische und chemische Prozesse bei deutlich höheren Geschwindigkeiten ablaufen, als mit herkömmlichen DSC-Geräten erreichbar, und zum anderen befinden sich die meisten Nanostrukturen in Materialien wie Polymeren, Pharmazeutika, biologischen Substanzen und metallischen Gläsern in metastabilen Zuständen, die nur durch entsprechend schnelle Temperaturänderungen erreicht werden können. Die thermische Vorgeschichte, insbesondere die Kühl- und Heizraten, und die Vorbehandlung können das Verhalten der zu untersuchenden Proben drastisch ändern. Phänomene der Metastabilität kristalliner Nanostrukturen und Überstrukturen sowie die Zeitabhängigkeit kinetischer Umwandlungen und chemischer Reaktionen in Form von Unterkühlung, Verglasung, Kaltkristallisation, Rekristallisation, Tempern, Reorganisation, Zersetzung usw. sind allgemein bekannt.

Ein Durchbruch war die Entwicklung von extrem schnell arbeitenden Chip-Kalorimetern, siehe Tabelle 1, basierend auf der Technologie Mikro-Elektro-Mechanischer Systeme (MEMS-Technologie), wie in verschiedenen Veröffentlichungen beschrieben (siehe beispielsweise [8], [9], [10] und Referenzen darin). Zunächst wurden Ergebnisse mit Chip-Kalorimetern nur mit speziellen Geräten an Universitäten erzielt [11], [12]. Jedoch konnten durch fortgesetzte Forschung und Optimierung kommerziell verfügbare f-DSC-Instrumente entwickelt werden [8], [13], [14], [15], [16]. Um den Anstieg der thermischen Verzögerung aufgrund zunehmender Heiz- oder Kühlraten zu kompensieren, werden die Probenmassen entsprechend verringert und die Proben nicht mehr in Tiegeln eingeschlossen, sondern direkt auf die Thermofühler aufgebracht. Als Folge dieser Entwicklungen wird der Heiz- und Kühlratenbereich schneller Dynamischer Kalorimeter auf mehr als 7 Größenordnungen im Vergleich zu konventionellen DSC-Geräten erhöht.

Dieses Dokument beschreibt charakteristische Merkmale von handelsüblichen nicht-adiabatischen f-DSC-Geräten, Kalibrierverfahren und die Durchführung von Messungen, die erheblich von denen herkömmlicher DSC-Geräte abweichen, wie sie in DIN 51007 und in der Normenreihe DIN EN ISO 11357 beschrieben sind.

Tabelle 1 — Typische Kennwerte einiger Chip-Kalorimeter, siehe auch [16]

f-DSC Gerät	Heiz- bzw. Kühlrate		Erreichbare Temperatur bei angegebener Rate		Spülgas	
	K/s		°C		Typ	ml/min
	Heizen	Kühlen ^a	Heizen bis	Kühlen bis ^a		
Kommerzielles Gerät 1 [13], [14], [15], [17]	20 000	5 000	410	40	N ₂	20
	20 000	5 000	410	140 ^b	N ₂	20
	20 000	5 000	200	-25	He	20
Kommerzielles Gerät 2 [15]	50 000	20 000	950	100	N ₂	20
	50 000	20 000	950	250 ^b	N ₂	20

Tabelle 1 (fortgesetzt)

f-DSC Gerät	Heiz- bzw. Kühlrate		Erreichbare Temperatur bei angegebener Rate		Spülgas	
	K/s		°C		Typ	ml/min
	Heizen	Kühlen ^a	Heizen bis	Kühlen bis ^a		
Universitäts-Gerät [8], [11], [12]	1 000 000	1 000 000	1 000	30 ^b	He	0 ^c
	1 000 000	1 000 000	1 000	-180	He	0 ^c
^a Kühlrate abhängig von Kühleinrichtung (Temperaturdifferenz gegenüber Basistemperatur), Größenordnung des Wärmestroms, Umgebungsbedingungen wie Wärmeleitfähigkeit des Spülgases usw. ^b Ohne Kühleinrichtung. ^c Unter statischen Bedingungen bei reduziertem Druck gemessen.						

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument stellt Grundsätze auf für Anwendungen der nicht-adiabatischen schnellen Dynamischen Differenzkalorimetrie (f-DSC) mit offener Probengeometrie an festen und flüssigen Stoffen. Dabei werden die zu untersuchenden Proben direkt auf die aktiven Messbereiche von MEMS-Chip-Sensoren platziert ohne Einschluss in Probentiegel oder umgebende Heizöfen.

Aufgrund der offenen Probengeometrie ist das Dokument nur für sehr kleine Probenmengen anwendbar. Das Entstehen hoher Temperaturgradienten in der Probe während der Messung kann durch Verwendung möglichst geringer Probendicken vermieden werden.

Durch den Einsatz sehr kleiner Probenmengen von vorzugsweise nicht mehr als 1 µg ist das Dokument für die Erzielung sehr hoher Heiz- und Kühlraten in der Größenordnung einiger Tausend K/s anwendbar, wobei schnellere Heiz- und Kühlraten entsprechend geringere Probenmengen und Probendicken erfordern. Die Überschneidung der niedrigen Heiz- und Kühlraten der f-DSC mit den hohen Heiz- und Kühlraten der in DIN 51007 beschriebenen konventionellen DSC ermöglicht den Vergleich mit Ergebnissen dieser Messmethode.

ANMERKUNG Der Vergleich mit der konventionellen DSC kann durch die geringen Signalstärken erschwert sein, die aufgrund der geringen Einwaagen bei ausreichend niedrigen Heiz- bzw. Kühlraten der f-DSC erreicht werden.

Dieses Dokument legt Verfahren fest für die thermische Analyse schneller kinetischer Effekte verschiedenster Materialien wie Polymere, organische und anorganische Stoffe, biologische Substanzen, metallische Gläser usw. Sie eignet sich insbesondere auch für die Untersuchung metastabiler Stoffzustände.

Dieses Dokument gibt Leitlinien für die qualitative und quantitative Erfassung schneller physikalischer oder chemischer Vorgänge, die mit Änderungen des Wärmestroms verbunden sind. Es ist anwendbar für die Messung sowohl charakteristischer Temperaturen wie Umwandlungs- und Reaktionstemperaturen als auch kalorischer Eigenschaften wie Umwandlungs- und Reaktionswärmen sowie Wärmekapazitäten über einen weiten Bereich von Heiz- und Kühlraten.

Dieses Dokument ist insbesondere anwendbar für die Beobachtung der schnellen Kinetik thermischer Effekte wie

- physikalische Umwandlungen (Phasenumwandlungen wie Schmelzen und Kristallisieren, polymorphe Umwandlungen, Glasübergänge usw.);
- chemische Reaktionen (Hydratation, Oxidation, Polymerisation, Vernetzung und Härtung von Elastomeren und Duroplasten, Zersetzung usw.);
- isotherme Messungen schnell kristallisierender Systeme oder schneller chemischer Reaktionen.

Dieses Dokument ist ebenfalls anwendbar für die Messung der Wärmekapazität und damit verbundener Änderungen thermodynamischer Größen.

Dieses Dokument ist anwendbar für die Analyse des Materialverhaltens bei ähnlich hohen Heiz- oder Kühlraten, wie sie in industriellen Fertigungsprozessen verwendet werden.

Dieses Dokument gibt Leitlinien für eine mögliche Trennung überlagerter Effekte mit unterschiedlicher Kinetik wie

- Schmelzen und Zersetzung: Bei schnelleren Heizraten kann die Zersetzung zu höheren Temperaturen verschoben werden, sodass eine ungestörte Messung des Schmelzvorgangs ermöglicht wird;
- Glasübergang und Kaltkristallisation in Polymeren und Metallen: Schnelle Heizraten können die Kaltkristallisation unterdrücken und damit eine ungestörte Messung des Glasübergangs als Funktion der Kühl- und Heizrate erlauben; durch ausreichend schnelles Abkühlen können schnell kristallisierende Materialien wie z. B. Metalle im Glaszustand erhalten werden;

- Reorganisation von amorphen oder teilkristallinen Polymeren beim Heizen: Abhängig von der gewählten Kühlrate können Proben unterschiedlicher Kristallinität bis hin zu amorphen Proben erzeugt werden und die Kinetik ihrer Reorganisation beim Aufheizen mit unterschiedlicher Rate beobachtet werden.

Dieses Dokument stellt allgemeine Grundsätze für die Chip-Kalorimetrie auf, wie Messprinzip, Geräteaufbau, Probenpräparation, Kalibrierung, Durchführung von Messungen und Inhalt von Prüfberichten.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente werden im Text in solcher Weise in Bezug genommen, dass einige Teile davon oder ihr gesamter Inhalt Anforderungen des vorliegenden Dokuments darstellen. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

DIN 51005, *Thermische Analyse (TA) — Begriffe*

DIN 51007, *Thermische Analyse (TA) — Differenz-Thermoanalyse (DTA) und Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) — Allgemeine Grundlagen*

DIN EN ISO 11357-1, *Kunststoffe — Dynamische Differenz-Thermoanalyse (DSC) — Teil 1: Allgemeine Grundlagen*

DIN EN ISO 11357-2, *Kunststoffe — Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) — Teil 2: Bestimmung der Glasübergangstemperatur und der Glasübergangsstufenhöhe*

DIN EN ISO 11357-3, *Kunststoffe — Dynamische Differenz-Thermoanalyse (DSC) — Teil 3: Bestimmung der Schmelz- und Kristallisationstemperatur und der Schmelz- und Kristallisationsenthalpie*

DIN EN ISO 11357-4, *Kunststoffe — Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) — Teil 4: Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität*

DIN EN ISO 11357-5, *Kunststoffe — Dynamische Differenz-Thermoanalyse (DSC) — Teil 5: Bestimmung von charakteristischen Reaktionstemperaturen und -zeiten, Reaktionsenthalpie und Umsatz*

DIN EN ISO 11357-7, *Kunststoffe — Dynamische Differenz-Thermoanalyse (DSC) — Teil 7: Bestimmung der Kristallisationskinetik*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die Begriffe nach DIN 51005, DIN 51007 und die folgenden Begriffe.

DIN und DKE stellen terminologische Datenbanken für die Verwendung in der Normung unter den folgenden Adressen bereit:

- DIN-TERMinologieportal: verfügbar unter <https://www.din.de/go/din-term>
- DKE-IEV: verfügbar unter <http://www.dke.de/DKE-IEV>

3.1

Chip-Sensor

symmetrischer leistungskompensierter Probenhalter mit geringer zusätzlicher Wärmekapazität auf der Grundlage einer Keramik-Membran mit einer Dicke im μm -Bereich, auf die dünne elektronische Komponenten für die Heizung und als Temperatursensor aufgebracht sind, und der getrennte Flächen für Probe und

Referenzprobe aufweist, auf die Probe bzw. Referenzprobe direkt und offen platziert werden ohne Einschluss in Tiegel

Anmerkung 1 zum Begriff: Als Material für die keramischen Membranen werden überwiegend Siliziumnitrid oder Siliziumnitrid/-oxid Substrate verwendet.

3.2

Chip-Kalorimetrie

nicht-adiabatisches kalorimetrisches Verfahren, in dem die bei einer Temperatur- oder Zeitänderung zwischen Proben- und Referenzseite eines symmetrischen Chip-Sensors mit offener Probengeometrie auftretende Temperaturdifferenz durch eine Erhöhung oder Verminderung der Heizleistung auf beiden Seiten des Sensors auf nahezu Null geregelt wird, unter Beibehaltung des vorgegebenen Temperaturprogramms und einer festgelegten Gasumgebung

Anmerkung 1 zum Begriff: Die dafür notwendige Leistung wird als Funktion der Temperatur oder Zeit gemessen. Die Chip-Kalorimetrie ermöglicht die direkte Messung von kalorischen Werten und charakteristischen Temperaturen.

Anmerkung 2 zum Begriff: Die Chip-Kalorimetrie wird auch als schnelle Dynamische Kalorimetrie (FSC) oder schnelle Dynamische Differenzkalorimetrie (f-DSC) bezeichnet.

Anmerkung 3 zum Begriff: Üblicherweise wird für jede Messung eine Kurve aufgezeichnet, in der die Temperatur oder Zeit als Abszisse und der Differenz-Wärmestrom als Ordinate dargestellt ist. Die endotherme und/oder exotherme Richtung wird in der f-DSC Kurve angegeben.

Anmerkung 4 zum Begriff: Nach den Grundlagen der Thermodynamik wird von einem System absorbierte Energie als positiv und freigesetzte Energie als negativ angenommen. Aus diesem Ansatz folgt, dass die endotherme Richtung aufwärts und die exotherme Richtung abwärts zeigt. Dies hat auch den Vorteil, dass die Richtung thermischer Effekte in Diagrammen mit Wärmestrom und spezifischer Wärme als Ordinate widerspruchsfrei ist.

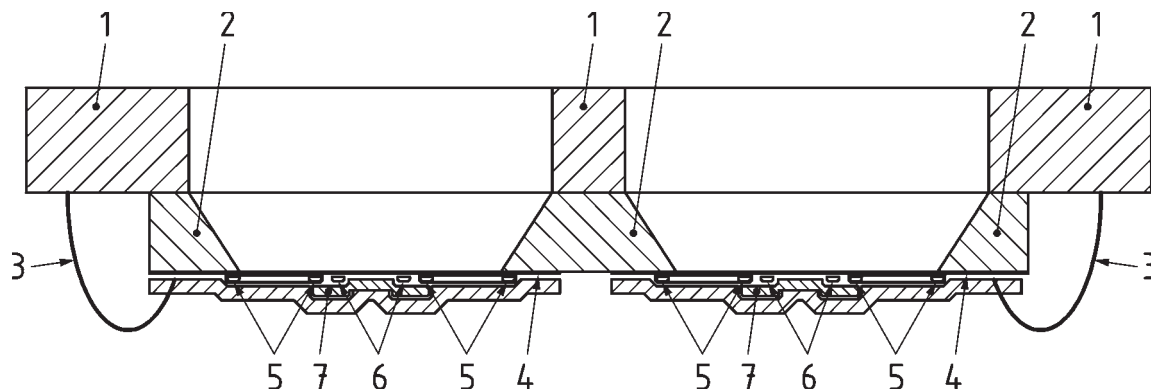
4 Kurzbeschreibung des Verfahrens

Sehr kleine Mengen (typischerweise in der Größenordnung von 10 ng und nicht mehr als 1 µg) von Probe und gegebenenfalls Referenzprobe werden direkt auf den entsprechenden Bereichen des Chip-Sensors platziert und die Differenz des Wärmestroms in Probe und Referenzprobe wird als Funktion der Temperatur und/oder Zeit gemessen, während Mess- und Referenzprobe demselben vorgegebenen Temperaturprogramm in einer festgelegten Gasumgebung unterzogen werden.

ANMERKUNG 1 Die Referenzprobenfläche kann auch leer bleiben.

ANMERKUNG 2 Geeignete Heiz- und Kühlraten können von der Auslegung des verwendeten Chip-Sensors abhängen.

Aufgrund der offenen Probengeometrie der f-DSC ist die Begrenzung der Probenmassen auf die oben angegebenen Werte wichtig, um signifikante Temperaturgradienten in der Probe und ggf. Referenzprobe zu vermeiden. Bild 1 zeigt den schematischen Aufbau eines typischen Chip-Sensors [15]. Dieser besteht aus 2 identischen Membranen aus Siliziumnitrid/-oxid mit einem Durchmesser der aktiven Probenfläche im Zehntel-Millimeter-Bereich und einer Dicke im Mikrometer-Bereich, die mit einer dünnen Metallschicht zwecks homogenerer Temperaturverteilung überzogen sind. Die Membranen werden von einem Siliziumträger gehalten und sind in einer Keramikplatte montiert. Der Aufbau des Sensors ist symmetrisch, wobei Proben- und Referenzseite identische separate Widerstandsheizungen und die Temperatur mit Hilfe von Thermoelementen gemessen wird, die symmetrisch um die Messbereiche der Proben- und Referenzseite des Chip-Sensors angeordnet sind. Das Messprinzip entspricht der Dynamischen Leistungskompensations-Differenzkalorimetrie (pc-DSC), d. h. getrennte Heizelemente werden für den Proben- und Referenzbereich verwendet. Die Differenz der elektrischen Leistung, die erforderlich ist, um sowohl die Probenposition als auch die Referenzposition auf der gleichen Temperatur zu halten, wird gegen die Temperatur oder Zeit erfasst, während beide Positionen demselben kontrollierten Temperaturprogramm unterworfen werden. Dies ermöglicht die direkte Messung charakteristischer Temperaturen und kalorischer Werte thermischer Effekte.



Legende

- 1 Keramikplatte
- 2 Siliziumträger
- 3 Anschlussdraht
- 4 Membran aus Siliziumnitrid/-oxid
- 5 Thermoelemente
- 6 Widerstandsheizung
- 7 Metallbeschichtung für homogene Temperaturverteilung

Bild 1 — Beispiel für den Aufbau eines Chip-Sensors [15]

5 Geräte

5.1 Chip-Kalorimeter

Das Gerät muss die folgenden Eigenschaften aufweisen:

- Chip-Sensor mit markierten aktiven Bereichen zur Platzierung von Probe und Referenzprobe. Für Messungen von Flüssigkeitsproben können speziell konzipierte Sensoren verwendet werden;
- Fähigkeit, konstante Heiz- und Kühlraten von bis zu 1 000 K/s oder höher zu erzeugen. Die obere Grenze der Heiz- und Kühlraten muss für die beabsichtigten Messungen ausreichend hoch sein;
- Fähigkeit, die Prüftemperatur auf $\pm 0,5$ K oder weniger für mindestens 60 min konstant zu halten;
- Fähigkeit zur Durchführung von stufenweisen Heiz- oder Kühlmessungen;

ANMERKUNG 1 Normalerweise wird dies durch eine geeignete Kombination von linearem Heizen oder Kühlen und konstanter Temperatur erreicht.

- Fähigkeit, eine definierte statische oder dynamische Spülgasumgebung des Probenhalters bereitzustellen. Bei kontinuierlichem Spülen des Probenhalters muss der Spülgasstrom laminar und mit einer Genauigkeit von ± 10 % oder besser geregelt sein;

ANMERKUNG 2 Der tatsächliche Gasdurchfluss hängt von der Konstruktion des verwendeten Instruments und dem Ziel der Messung ab.

- Fähigkeit, einen Temperaturbereich entsprechend den experimentellen Anforderungen abzudecken;
- Fähigkeit, einen Wärmestrom und eine Empfindlichkeit zu erreichen, die für die Probenmenge des verwendeten Chip-Sensors geeignet sind;

ANMERKUNG 3 Bei einem Chip-Sensor für Probenmassen zwischen 10 ng und 1 µg liegen typische Werte des höchsten Wärmestroms bei etwa 20 mW und der Empfindlichkeit bei etwa 1 µW.

- eine geeignete Zeitkonstante des Sensors, um für die Untersuchungen ausreichend hohe Heiz- und Kühlraten zu erreichen;
- ein Aufzeichnungsgerät, das in der Lage ist, die gemessene Wärmestromkurve gegen die Temperatur und/oder die Zeit automatisch aufzuzeichnen;
- geeignete Software zur Auswertung und Interpretation der Ergebnisse.

5.2 Mikroskop

Zur Vorbereitung und korrekten Positionierung der Probe und gegebenenfalls Referenzprobe im jeweils aktiven Sensorbereich muss ein Mikroskop mit ausreichender Vergrößerung vorhanden sein.

Bei herausnehmbaren Chip-Sensoren darf die Vorbereitung und Positionierung der Probe auch außerhalb des Instruments erfolgen und der Sensor oder die Sensoren mit aufgebrachten Mess- und/oder Referenzproben vor der Messung in das Gerät eingesetzt werden.

5.3 Geräte zur Vorbereitung der Proben

Abhängig von den Eigenschaften des zu analysierenden Materials und der gewünschten Größe von Mess- und ggf. Referenzprobe werden die folgenden Hilfsmittel für die Probenvorbereitung empfohlen:

- Pinzette, zum Halten und Bewegen der Proben;
- Mikrotom, zum Schneiden von Proben auf die gewünschte Dicke;
- Glasträger und Messer zum Schneiden von Proben;
- Haar oder dünner, weicher Draht zum Positionieren der Proben auf dem Sensorbereich;
- Silikonöl, Graphit, Fett oder andere geeignete Kontaktmittel für verbesserten thermischen Kontakt oder Benetzung zwischen Probe und Sensor.

Andere Werkzeuge können gegebenenfalls für spezielle Anforderungen an die Probenvorbereitung verwendet werden.

5.4 Kalibriersubstanzen

Nach DIN 51007 oder DIN EN ISO 11357-1.

Die Verwendung von flüchtigen organischen Verbindungen hat den Vorteil, dass diese leicht ohne Rückstände vom Sensor entfernt werden können und nicht mit der Membran in Wechselwirkung treten.

5.5 Einrichtung zur Erzeugung einer definierten Atmosphäre

Nach DIN 51007.

Normalerweise wird Stickstoff als Umgebungsatmosphäre verwendet. Stickstoff zeigt ein ausgewogenes Verhalten im Heiz- und Kühlmodus und ist für die meisten Proben und experimentellen Bedingungen ausreichend inert.

Höhere Kühlraten können durch Verwendung von Gasen mit höherer Wärmeleitfähigkeit erreicht werden, wie z. B. Helium. Aufgrund des höheren Wärmeverlustes wird die Maximaltemperatur jedoch bei gleicher Spülgas-