

	DIN EN ISO 19628	DIN
ICS 81.060.30	Entwurf	Einsprüche bis 2024-05-22 Vorgesehen als Ersatz für DIN EN ISO 19628:2021-06
Hochleistungskeramik – Thermophysikalische Eigenschaften von keramischen Verbundwerkstoffen – Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität (ISO/DIS 19628:2024); Deutsche und Englische Fassung prEN ISO 19628:2024 Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) – Thermophysical properties of ceramic composites – Determination of specific heat capacity (ISO/DIS 19628:2024); German and English version prEN ISO 19628:2024 Céramiques techniques – Propriétés thermophysiques des composites céramiques – Détermination de la capacité thermique massique (ISO/DIS 19628:2024); Version allemande et anglaise prEN ISO 19628:2024 Anwendungswarnvermerk Dieser Entwurf mit Erscheinungsdatum 2024-03-22 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt. Weil das beabsichtigte Dokument von der vorliegenden Fassung abweichen kann, ist die Anwendung dieses Entwurfs besonders zu vereinbaren. Stellungnahmen werden erbeten – vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal von DIN unter www.din.de/go/entwuerfe bzw. für Norm-Entwürfe der DKE auch im Norm-Entwurfs-Portal der DKE unter www.entwuerfe.normenbibliothek.de, sofern dort wiedergegeben; – oder als Datei per E-Mail an nmp@din.de möglichst in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter www.din.de/go/stellungnahmen-norm-entwuerfe oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden; – oder in Papierform an den DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP), 10772 Berlin oder Am DIN-Platz, Burggrafenstr. 6, 10787 Berlin. Es wird gebeten, mit den Kommentaren zu diesem Entwurf jegliche relevanten Patentrechte, die bekannt sind, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen. Gesamtumfang 69 Seiten DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP)		

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN ISO 19628:2024) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 206 „Fine ceramics“ in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee CEN/TC 184 „Hochleistungskeramik“ erarbeitet, dessen Sekretariat von DIN (Deutschland) gehalten wird.

Das zuständige deutsche Normungsgremium ist der Arbeitsausschuss NA 062-02-94 AA „Prüfung von Hochleistungskeramik — Keramische Verbundwerkstoffe“ im DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP).

Das internationale Dokument ISO 19628:2024 ist unverändert in diesen Norm-Entwurf übernommen worden.

Um Zweifelsfälle in der Übersetzung auszuschließen, ist die englische Originalfassung beigelegt. Die Nutzungsbedingungen für den deutschen Text des Norm-Entwurfes gelten gleichermaßen auch für den englischen Text.

Für die in diesem Dokument zitierten Dokumente wird im Folgenden auf die entsprechenden deutschen Dokumente hingewiesen:

ISO 19634	siehe	DIN EN ISO 19634
IEC 60584-1	siehe	DIN EN 60584-1
ISO/IEC 17025	siehe	DIN EN ISO/IEC 17025

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 EN ISO 19628:2021-06 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) in Abschnitt 4.1 wurden die konventionelle und die inverse Fallkalorimetrie unterschieden;
- b) in Abschnitt 4.2.3 wird auch die Anwendung von Strahlungsthermometer und Pyrometern sowie deren Kalibrierung erläutert;
- c) ein neuer Abschnitt 4.4 „Container“ wurde ergänzt;
- d) in Abschnitt 4.6.2 wurden Details zum Umgang mit dem kalibrierten Widerstand während der elektrischen Kalibrierung ergänzt;
- e) unter Abschnitt 4.7 „Prüfverfahren“ wurde ein neuer Abschnitt 4.7.1 „Allgemeines“ ergänzt;
- f) Abschnitt 4.8.2 wurde überarbeitet und Gleichung (3) und Gleichung (4) aktualisiert;
- g) ein neuer Abschnitt 4.8.4. „Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität C_p “ wurde ergänzt;
- h) alle Bilder wurden aktualisiert;
- i) Literaturhinweise wurden ergänzt;
- j) Norm redaktionell überarbeitet.

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN EN ISO 19634, *Hochleistungskeramik — Keramische Verbundwerkstoffe — Benennungen und Formelzeichen*

DIN EN 60584-1, *Thermoelemente — Teil 1: Thermospannungen und Grenzabweichungen*

DIN EN ISO/IEC 17025, *Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien*

– Leerseite –

März 2024

prEN ISO 19628

Hochleistungskeramik – Thermophysikalische Eigenschaften von keramischen Verbundwerkstoffen – Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität (ISO/DIS 19628:2024)

Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) – Thermophysical properties of ceramic composites – Determination of specific heat capacity (ISO/DIS 19628:2024)

Céramiques techniques – Propriétés thermophysiques des composites céramiques – Détermination de la capacité thermique massique (ISO/DIS 19628:2024)

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	4
Vorwort	5
1 Anwendungsbereich	6
2 Normative Verweisungen	6
3 Begriffe	6
4 Verfahren A – Fallkalorimetrie	7
4.1 Kurzbeschreibung	7
4.2 Prüfeinrichtung	7
4.3 Standard-Referenzmaterialien	8
4.4 Behälter	8
4.5 Proben	8
4.6 Kalibrierung des Kalorimeters	8
4.6.1 Allgemeines	8
4.6.2 Elektrische Kalibrierung	8
4.6.3 Kalibrierung mit Standard-Referenzmaterial	9
4.7 Prüfverfahren	9
4.7.1 Allgemeines	9
4.7.2 Prüfung ohne Behälter	9
4.7.3 Prüfung mit Behälter	10
4.7.4 Beschreibung der Prüfung	10
4.8 Berechnungen	11
4.8.1 Allgemeines	11
4.8.2 Bestimmung des kalorimetrischen Kalibrierfaktors	11
4.8.3 Bestimmung der mittleren spezifischen Wärmekapazität $\overline{C_p}$	11
4.8.4 Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität C_p	12
5 Verfahren B – Dynamische Differenz-Kalorimetrie	13
5.1 Kurzbeschreibung	13
5.1.1 Allgemeines	13
5.1.2 Stufenförmiges Aufheizverfahren	13
5.1.3 Kontinuierliches Aufheizverfahren	13
5.2 Prüfeinrichtung	14
5.3 Standard-Referenzmaterialien, SRM	14
5.4 Proben	14
5.5 Temperatur-Kalibrierung	15
5.6 Prüfverfahren zur Bestimmung von C_p	15
5.6.1 Allgemeines	15
5.6.2 Verfahren 1: Messungen, die die Kenntnis des K-Faktors erfordern	15
5.6.3 Verfahren 2: Messungen, die die Verwendung eines Standard-Referenzmaterials (SRM) erfordern	18
5.7 Berechnung der Ergebnisse	21
5.7.1 Verfahren, die die Kenntnis des K-Faktors erfordern	21
5.7.2 Verfahren unter Verwendung eines SRM	23
6 Prüfbericht	24
Anhang A (normativ) Fallkalorimetrie — Bestimmung des Kalibrierfaktors mittels Standard-Referenzmaterial	26
Anhang B (informativ) Standard-Referenzmaterial	28
Anhang C (informativ) Materialien für die Kalibrierung des Kalorimeters	34
Literaturhinweise	35

Bilder

Bild 1 — Stufenförmiges Aufheizverfahren (mit Kalibrierfaktor)	17
Bild 2 — Kontinuierliches Aufheizverfahren (mit Kalibrierfaktor)	18
Bild 3 — Stufenförmiges Aufheizverfahren (mit Standard-Referenzmaterial)	20
Bild 4 — Kontinuierliches Aufheizverfahren (mit Standard-Referenzmaterial)	21
Bild A.1 — Kurve der Wärmeableitung als Funktion der Zeit	26

Tabellen

Relative Enthalpie und Wärmekapazität ^b	28
Tabelle C.1 — Schmelzpunkt und Schmelzwärme für ausgewählte metallische Referenzmaterialien	34

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN ISO 19628:2024) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 206 „Fine ceramics“ in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee CEN/TC 184 „Hochleistungskeramik“ erarbeitet, dessen Sekretariat von DIN gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur parallelen Umfrage vorgelegt.

Dieses Dokument wird EN ISO 19628:2021 ersetzen.

Rückmeldungen oder Fragen zu diesem Dokument sollten an das jeweilige nationale Normungsinstitut des Anwenders gerichtet werden. Eine vollständige Liste dieser Institute ist auf den Internetseiten von CEN abrufbar.

Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO/DIS 19628:2024 wurde von CEN als prEN ISO 19628:2024 ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

Vorwort

ISO (die Internationale Organisation für Normung) ist eine weltweite Vereinigung nationaler Normungsinstitute (ISO-Mitgliedsorganisationen). Die Erstellung von Internationalen Normen wird üblicherweise von Technischen Komitees von ISO durchgeführt. Jede Mitgliedsorganisation, die Interesse an einem Thema hat, für welches ein Technisches Komitee gegründet wurde, hat das Recht, in diesem Komitee vertreten zu sein. Internationale staatliche und nichtstaatliche Organisationen, die in engem Kontakt mit ISO stehen, nehmen ebenfalls an der Arbeit teil. ISO arbeitet bei allen elektrotechnischen Normungsthemen eng mit der Internationalen Elektrotechnischen Kommission (IEC) zusammen.

Die Verfahren, die bei der Entwicklung dieses Dokuments angewendet wurden und die für die weitere Pflege vorgesehen sind, werden in den ISO/IEC-Directives, Teil 1, beschrieben. Es sollten insbesondere die unterschiedlichen Annahmekriterien für die verschiedenen ISO-Dokumentenarten beachtet werden. Dieses Dokument wurde in Übereinstimmung mit den Gestaltungsregeln der ISO/IEC-Directives, Teil 2, erarbeitet (siehe www.iso.org/directives).

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. ISO ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren. Details zu allen während der Entwicklung des Dokuments identifizierten Patentrechten finden sich in der Einleitung und/oder in der ISO-Liste der erhaltenen Patenterklärungen (siehe www.iso.org/patents).

Jeder in diesem Dokument verwendete Handelsname dient nur zur Unterrichtung der Anwender und bedeutet keine Anerkennung.

Für eine Erläuterung des freiwilligen Charakters von Normen, der Bedeutung ISO-spezifischer Begriffe und Ausdrücke in Bezug auf Konformitätsbewertungen sowie Informationen darüber, wie ISO die Grundsätze der Welthandelsorganisation (WTO, en: World Trade Organization) hinsichtlich technischer Handelshemmnisse (TBT, en: Technical Barriers to Trade) berücksichtigt, siehe www.iso.org/iso/foreword.html.

Dieses Dokument wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 206, *Fine ceramics*, erarbeitet.

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt zwei Verfahren zur Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität von keramischen Verbundwerkstoffen mit Endlos-Faserverstärkung (1D, 2D, 3D) fest.

Unidirektional (1D), bidirektional (2D) und tridirektional (XD, mit $2 < x \leq 3$).

Die beiden Verfahren sind:

- Verfahren A: Fallkalorimetrie;
- Verfahren B: dynamische Differenz-Kalorimetrie.

Die Verfahren sind von Umgebungstemperatur bis zu einer verfahrensabhängigen Höchsttemperatur anwendbar: Verfahren A kann bis 3 000 K angewendet werden, während Verfahren B auf Temperaturen bis 1 900 K beschränkt ist.

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).

ISO 19634, *Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) — Ceramic composites — Notations and symbols*

IEC 60584-1, *Thermocouples — Part 1: Reference tables*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die Begriffe nach ISO 19634 und die folgenden Begriffe.

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

- IEC Electropedia: verfügbar unter <https://www.electropedia.org/>
- ISO Online Browsing Platform: verfügbar unter <https://www.iso.org/obp>

3.1

spezifische Wärmekapazität

C_p
Wärmemenge, die benötigt wird, um die Temperatur einer Masseneinheit eines Werkstoffes bei konstanter Temperatur und konstantem Druck um 1 K zu erhöhen

$$C_p = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT} \quad (1)$$

Dabei ist Q die für einen Probekörper mit einer Masse m erforderliche Wärme.

3.2

mittlere spezifische Wärmekapazität

$\overline{C_p}(T_1, T_2)$
Wärmemenge, die benötigt wird, um die Temperatur einer Masseneinheit eines Werkstoffes von der Temperatur T_1 auf die Temperatur T_2 bei konstantem Druck zu erhöhen, dividiert durch die Temperaturdifferenz $(T_2 - T_1)$, ausgedrückt in K

3.3

repräsentatives Volumenelement

RVE

Mindestvolumen, das für den betrachteten Werkstoff repräsentativ ist

4 Verfahren A – Fallkalorimetrie

4.1 Kurzbeschreibung

Bei der „konventionellen“ Fallkalorimetrie wird der Probekörper in einem Ofen auf eine konstante Temperatur T_2 erwärmt und dann in ein Kalorimeter mit einer konstanten Temperatur T_1 fallen gelassen. Die gemessene Größe ist die Wärmemenge Q , die bei der Abkühlung des Probekörpers auf die Kalorimetertemperatur T_1 freigesetzt wird.

Bei der „inversen“ Fallkalorimetrie wird der Probekörper in einer Konditionierkammer bei einer konstanten Temperatur T_1 nahe der Raumtemperatur gehalten und dann in ein Kalorimeter fallen gelassen, das auf eine konstante Temperatur T_2 aufgewärmt ist. Die gemessene Größe ist die Wärmemenge Q , die bei der Erwärmung des Probekörpers auf die Kalorimetertemperatur T_2 absorbiert wurde.

Unabhängig von dem Verfahren, ob „konventionelle“ Fallkalorimetrie oder „inverse“ Fallkalorimetrie, ist $T_2 > T_1$.

Bei beiden Verfahren darf das geprüfte Material in dem Temperaturschritt ($T_2 - T_1$) keinen Phasenübergang zeigen.

Die Überführung des Probekörpers muss unter Bedingungen erfolgen, die adiabatischen Bedingungen möglichst nahekommen.

Die spezifische Wärmekapazität und die mittlere spezifische Wärmekapazität werden aus der Wärmemenge bestimmt, die der Probekörper im Kalorimeter aufnimmt oder abgibt, abhängig vom angewandten Fallkalorimetrieverfahren.

4.2 Prüfeinrichtung

4.2.1 Fallkalorimeter, es gibt verschiedene Typen von Fallkalorimetern. Sie verfügen über eine (oder mehrere) Konditionierkammer(n) und Messkammern, die unter kontrollierter Atmosphäre betrieben werden können und die alle mit einem Temperaturregelungssystem ausgestattet sind. Es wird empfohlen, dass diese Regelungssysteme eine Temperaturkonstanz unterhalb 1 300 K von weniger als 1 K, von 1 300 K bis 2 300 K von weniger als 2 K und oberhalb 2 300 K von 4 K ermöglichen.

Die Konditionierkammer muss eine homogene Temperaturzone besitzen, die größer als die Probengröße ist. Die Messkammer muss eine homogene Temperaturzone ausreichender Länge für die Aufnahme mehrerer Proben besitzen und eine ausreichende Temperaturträchtigkeit haben, damit die Temperaturveränderung, bedingt durch das Fallen, begrenzt wird.

Die Wärmeübertragungen durch Strahlung während des Fallens der Probe müssen, weitestgehend vermieden werden.

4.2.2 Waage mit Fehlergrenzen von 0,1 mg für Probekörper über 10 mg und mit Fehlergrenzen von 0,01 mg für Probekörper unter 10 mg.

4.2.3 Temperaturmessfühler, Thermopaare nach IEC 60584-1 müssen für Temperaturmessungen bis 1 920 K angewendet werden.

Für Temperaturen über 1 273 K können Strahlungsthermometer (auch als Pyrometer bezeichnet) verwendet werden.

Thermopaare und Strahlungsthermometer müssen in ihrem Betriebstemperaturbereich regelmäßig kalibriert werden, da sie im Laufe der Zeit abweichen können.

Thermopaare dürfen entweder durch Messung einer Reihe von Temperaturen an Festpunkten (z. B. Schmelzpunkt/Gefrierpunkt) oder durch Vergleich mit Referenzthermometern in thermisch stabilisierten Bädern oder Öfen kalibriert werden.

ANMERKUNG 1 Richtlinien für die Kalibrierung von Thermoelementen [2] sind unter folgender Adresse verfügbar: <https://www.euramet.org/publications-media-centre/calibration-guidelines/>.

Die Strahlungstemperatur von Pyrometern wird in der Regel mit Hilfe von Referenz-Schwarzkörpern kalibriert. Zusätzlich zu diesen Kalibrierungen, die außerhalb des Fallkalorimeters durchgeführt werden, wird empfohlen, In-situ-Kalibrierungen der Pyrometer unter Verwendung von Festpunkttemperaturen [3] vorzunehmen.

4.2.4 Datenerfassungssystem, der zeitliche Abstand während der Prüfung muss kleiner als 0,5 s sein.

4.3 Standard-Referenzmaterialien

Standard-Referenzmaterialien, die für die Kalibrierung benutzt werden können, sind in Anhang B aufgelistet.

4.4 Behälter

Wenn Behälter verwendet werden, muss darauf geachtet werden, geeignete Behälter zu wählen, um chemische Reaktionen oder Verunreinigungen der Probe durch das Behältermaterial, insbesondere bei hohen Temperaturen, zu vermeiden.

4.5 Proben

Die Proben müssen für den jeweiligen Werkstoff repräsentativ sein.

Dieses Kriterium wird allgemein von Proben erfüllt, die die maximale Anzahl an repräsentativen Volumenelementen, die mit dem Volumen des Tiegels verträglich sind, enthalten. Falls diese Anzahl geringer als fünf ist, sind mehrere Lösungen möglich:

- a) die Proben sollten eine exakte Anzahl an repräsentativen Volumenelementen aufweisen;
- b) der Werkstoff sollte in Proben geschnitten werden; eine Anzahl vergleichbarer Proben sollte geprüft und ein Mittelwert bestimmt werden.

4.6 Kalibrierung des Kalorimeters

4.6.1 Allgemeines

Die Kalibrierung des Kalorimeters darf nach zwei verschiedenen Verfahren erfolgen. Das erste Verfahren besteht in der Ableitung einer bekannten Menge an thermischer Energie durch Verwendung eines kalibrierten Widerstandes, der in die zweite Kammer des Kalorimeters eingeführt wird. Beim zweiten Verfahren wird eine Referenzprobe mit bekannter spezifischer Wärmekapazität nach der in 4.7 beschriebenen Verfahrensweise fallen gelassen.

4.6.2 Elektrische Kalibrierung

Der Kalibrierfaktor ist das Verhältnis einer bekannten Menge an thermischer Energie, die an den Widerstand abgeleitet wird, zum Ausgangssignal des Kalorimeters, gemessen bei der Temperatur T_2 . Es wird empfohlen, den kalibrierten Widerstand während der elektrischen Kalibrierung und der Prüfungen im Kalorimeter zu belassen, so dass die Prüfbedingungen während beider Schritte absolut unverändert bleiben [4], [5].

ANMERKUNG 1 Bei der „inversen“ Fallkalorimetrie ist das Verfahren der Energieableitung an einen Widerstand beschränkt auf Temperaturen bis 1 350 K, um eine Beschädigung des Widerstands bei hohen Temperaturen zu vermeiden.

ANMERKUNG 2 Dieses Verfahren kann nur angewendet werden, wenn die Empfindlichkeit des Kalorimeters durch den Füllgrad der Messkammer nicht beeinflusst wird.

4.6.3 Kalibrierung mit Standard-Referenzmaterial

Diese Kalibrierung wird „Fallkalibrierung“ genannt. Eine aus einem Standard-Referenzmaterial mit bekannter spezifischer Wärmekapazität hergestellte Probe wird nach dem in 4.7 beschriebenen Prüfverfahren fallen gelassen. (Siehe Anhang B zu Standard-Referenzmaterialien). Der Kalibrierfaktor wird nach Anhang A bestimmt.

4.7 Prüfverfahren

4.7.1 Allgemeines

Die in 4.7.2 bis 4.7.4 beschriebenen Prüfverfahren müssen in Abhängigkeit von der Prüfanordnung (Prüfung mit oder ohne Behälter) und dem Kalibrierverfahren (elektrische Kalibrierung oder Kalibrierung mit Standard-Referenzmaterial) angewendet werden.

Bei der Bestimmung der mittleren spezifischen Wärmekapazität $\overline{C_p}(T_1, T_2)$ (siehe 4.8.3) werden die Prüfungen für ein Temperaturpaar T_1 und T_2 durchgeführt.

Bei der Messung der spezifischen Wärmekapazität C_p (siehe 4.8.4) müssen die Prüfungen für verschiedene Temperaturpaare T_1 und T_2 durchgeführt werden, die den zu untersuchenden Temperaturbereich abdecken.

- Bei der „konventionellen“ Fallkalorimetrie werden die Prüfungen wiederholt, wobei die Temperatur des Ofens T_2 verändert und die Temperatur des Kalorimeters T_1 konstant gehalten wird.
- Bei der „inversen“ Fallkalorimetrie werden die Prüfungen wiederholt, wobei die Temperatur des Kalorimeters T_2 verändert und die Temperatur der Konditionierkammer T_1 konstant gehalten wird.

4.7.2 Prüfung ohne Behälter

4.7.2.1 Prüfung mit Fallkalibrierung

Die Prüfung ohne Behälter und bei Fallkalibrierung wird in folgender Reihenfolge durchgeführt:

R, T, R, T, R, T, R

Dabei ist

R die Prüfung des Standard-Referenzmaterials;

T die Prüfung der Probe.

Jede Prüfung wird wie in 4.7.4 beschrieben durchgeführt.

4.7.2.2 Prüfung mit elektrischer Kalibrierung

Die Prüfung ohne Behälter bei Kalibrierung durch Energieableitung an einen Widerstand wird in folgender Reihenfolge durchgeführt:

- Kalibrierung des Kalorimeters;
- Prüfung von drei Proben.

E DIN EN ISO 19628:2024-04
prEN ISO 19628:2024 (D)

Jede Prüfung wird wie in 4.7.4 beschrieben durchgeführt.

ANMERKUNG Die Vermeidung von Wechselwirkungen zwischen der Probe und den Konditionier- und Messkammern des Kalorimeters kann die Verwendung eines versiegelten Behälters erfordern.

4.7.3 Prüfung mit Behälter

4.7.3.1 Allgemeines

Die Massen aller leeren, bei der Prüfung eingesetzten Behälter dürfen sich nicht um mehr als 5 % voneinander unterscheiden.

4.7.3.2 Prüfung mit Fallkalibrierung

Die Prüfung mit einem Behälter bei Fallkalibrierung wird in folgender Reihenfolge durchgeführt:

C, C + R, C + T, C, C + R, C + T, C, C + R, C + T, C

Dabei ist

- C die Prüfung mit dem leeren Behälter;
- C + R die Prüfung des Behälters mit dem Standard-Referenzmaterial;
- C + T die Prüfung des Behälters mit der Probe.

Jede Prüfung wird wie in 4.7.4 beschrieben durchgeführt.

4.7.3.3 Prüfung mit elektrischer Kalibrierung

Die Prüfung mit einem Behälter bei Kalibrierung durch Energieableitung an einen Widerstand wird in folgender Reihenfolge durchgeführt:

- Kalibrierung des Kalorimeters;
- Durchführung in folgender Reihenfolge:

C, C + T, C, C + T, C, C + T, C

Dabei ist

- C die Prüfung mit dem leeren Behälter;
- C + T die Prüfung des Behälters mit der Probe.

Jede Prüfung wird wie in 4.7.4 beschrieben durchgeführt.

4.7.4 Beschreibung der Prüfung

Der Probekörper (Probe, Standardmaterial oder leerer Behälter) und das Referenzmaterial müssen bei $(110 \pm 5) ^\circ\text{C}$ getrocknet werden, bis der Unterschied der Massen von zwei aufeinander folgenden Wägungen geringer ist als 0,2 mg:

- wenn kein Behälter benutzt wird, muss die Masse auf $\pm 0,1$ mg oder $\pm 0,1$ %, je nachdem welcher Wert der geringere ist, bestimmt werden;
- bei Verwendung eines Behälters muss die Masse jeder fallen gelassenen Zusammenstellung (leerer Behälter, Behälter mit Standard-Referenzmaterial, Behälter mit Probe) bestimmt werden;

- der Probekörper (Probe, Standardmaterial oder leerer Behälter) muss in die Konditionierkammer bei einer Temperatur T_1 gesetzt und ausreichend lange gewartet werden, damit der Probekörper das thermische Gleichgewicht mit seiner Umgebung erreicht;
- T_1 und T_2 müssen bestimmt werden;
- die Aufzeichnung des Messsignals des Kalorimeters muss vor dem Fallenlassen des Probekörpers gestartet werden;
- der Probekörper muss fallen gelassen werden;
- die Messwertaufzeichnung muss beendet werden, sobald das Gleichgewichtszustandssignal erreicht ist.

4.8 Berechnungen

4.8.1 Allgemeines

Die Wärmeänderung Q , die dem Fall des Probekörpers entspricht, steht nach folgender Gleichung in Beziehung zur Fläche A unter dem Ausgangssignal des Kalorimeters:

$$Q = K \cdot A \quad (2)$$

Dabei ist K der Kalibrierfaktor des Kalorimeters.

4.8.2 Bestimmung des kalorimetrischen Kalibrierfaktors

4.8.2.1 Elektrische Kalibrierung

Der Kalibrierfaktor K bei einer Temperatur T wird bestimmt, indem die Wärmemenge Q , die an den kalibrierten Widerstand im Innern des auf Temperatur T gehaltenen Kalorimeters abgeleitet wurde, durch die Fläche A unter dem Kalorimeterausgangssignal dividiert wird.

$$K = \frac{\text{abgeleitete Energie}}{\text{Fläche unter dem Kalorimeterausgangssignal}} = \frac{Q}{A} \quad (3)$$

4.8.2.2 Mit Standard-Referenzmaterial

Siehe Anhang A und Anhang B.

4.8.3 Bestimmung der mittleren spezifischen Wärmekapazität $\overline{C_p}$

Die mittlere spezifische Wärmekapazität wird mit Hilfe folgender Gleichung bestimmt:

$$\overline{C_p}(T_1, T_2) = \frac{1}{m_i} \frac{Q_i(T_1, T_2)}{(T_2 - T_1)} \quad (4)$$

Dabei ist

T_1	die Kalorimetertemperatur bei der „konventionellen“ Fallkalorimetrie oder die Anfangstemperatur, bei der die Probekörper konditioniert werden, bei der „inversen“ Fallkalorimetrie;
T_2	die Anfangstemperatur, bei der die Probekörper bei der „konventionellen“ Fallkalorimetrie konditioniert werden, oder die Kalorimetertemperatur bei der „inversen“ Fallkalorimetrie;
$Q_i(T_1, T_2)$	die Wärmemenge, die erforderlich ist, um die Temperatur des Probekörpers von T_1 auf T_2 zu erhöhen;
m_i	die Masse des Probekörpers, bestimmt durch Wägen;

$\overline{C_p}(T_1, T_2)$ die mittlere spezifische Wärmekapazität bei Temperatur $T = (T_1 + T_2)/2$.

Der Index i hat unterschiedliche Bedeutungen, je nach Art des Probekörpers:

- $i = c$ für einen leeren Behälter;
- $i = t$ für einen Probekörper;
- $i = t + c$ für einen Probekörper und Behälter.

ohne Behälter

$$\overline{C_{pt}} = \frac{K \cdot A_t}{m_t (T_2 - T_1)} \quad (5)$$

mit Behälter

$$\overline{C_{pt}} = \frac{K (A_{c+t} - A_c)}{m_t (T_2 - T_1)} \quad (6)$$

Dabei ist

A_t der Integralwert des Kalorimeterausgangssignals der Probe;

A_c der Integralwert des Kalorimeterausgangssignals des Behälters;

A_{c+t} der Integralwert des Kalorimeterausgangssignals der Probe einschließlich Behälter.

4.8.4 Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität C_p

Die spezifische Wärmekapazität wird durch Anwendung des folgenden Verfahrens bestimmt:

- Aufzeichnung der Wärmemengen $Q(T_1, T_2)$, die für verschiedene Temperaturpaare T_1 und T_2 erhalten wurden, als Funktion von T_2 ;

Bei der „konventionellen“ Fallkalorimetrie sind die Wärmemengen $Q(T_1, T_2)$ gleich $K(T_1) \cdot (A_{c+t} - A_c)$ mit Behälter oder gleich $K(T_1) \cdot A_t$ ohne Behälter;

Bei der „inversen“ Fallkalorimetrie sind die Wärmemengen $Q(T_1, T_2)$ gleich $K(T_2) \cdot (A_{c+t} - A_c)$ mit Behälter oder gleich $K(T_2) \cdot A_t$ ohne Behälter.

- Das mathematische Modell, das die Wärmemengen $Q(T_1, T_2)$ in Abhängigkeit von T_2 angibt und das am besten zu den erhaltenen experimentellen Daten passt, wird bestimmt.
- Die Ableitung dieses mathematischen Modells in Abhängigkeit von der Temperatur und Division des Ergebnisses durch die Masse des Probekörpers führt zu der folgenden Beziehung, die die spezifische Wärmekapazität $C_p(T)$ als Funktion der Temperatur T angibt.

$$C_p = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT} \quad (7)$$

5 Verfahren B – Dynamische Differenz-Kalorimetrie

5.1 Kurzbeschreibung

5.1.1 Allgemeines

Das Verfahren basiert auf der Bestimmung der Energiedifferenz, die notwendig ist, um die Temperatur einer Probe in ihrem Tiegel im Vergleich zu einem identischen leeren Tiegel zu erhöhen, wobei das gleiche Aufheizprogramm benutzt wird, das entweder stufenförmig oder kontinuierlich gefahren werden darf.

Das stufenförmige Aufheizprogramm gestattet nur die Bestimmung der mittleren spezifischen Wärmekapazität $\overline{C_p}(T_1, T_2)$ über einen Temperaturbereich (T_1, T_2) , während kontinuierliche Aufheizung die Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität C_p bei einer gegebenen Temperatur erlaubt.

Unabhängig vom Erwärmungsprogramm darf das geprüfte Material in dem zu untersuchenden Temperaturbereich keinen Phasenübergang zeigen.

5.1.2 Stufenförmiges Aufheizverfahren

Die mittlere spezifische Wärmekapazität $\overline{C_p}(T_1, T_2)$ wird in einem Temperaturintervall, das durch die beiden isothermen Temperaturniveaus T_1 und T_2 definiert ist, gemessen. Die Wärmemenge Q_E , die notwendig ist, um die Temperatur von T_1 auf T_2 zu ändern, wird durch Integration der thermischen Energie P_E in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt. Die entsprechende Wärmemenge Q_E ist:

$$Q_E = \int_0^t P_E dt = (m_t \overline{C_p}(T_1, T_2) + C_c + C_o)(T_2 - T_1) \quad (8)$$

Dabei ist

m_t die Masse der Probe;

$\overline{C_p}(T_1, T_2)$ die mittlere spezifische Wärmekapazität der Probe;

C_o die Wärmekapazität des Kalorimeters;

C_c die Wärmekapazität des Tiegels.

Zur Bestimmung der Nulllinie wird ein anderes Experiment durchgeführt, bei dem ein leerer Tiegel mit einer identischen Aufheizsequenz beaufschlagt wird. Die entsprechende Wärmemenge Q_B ist gegeben durch:

$$Q_B = \int_0^t P_B dt = [C_c + C_o](T_2 - T_1) \quad (9)$$

Aus den zuvor genannten Gleichungen kann die mittlere spezifische Wärmekapazität wie folgt berechnet werden:

$$\overline{C_p}(T_1 - T_2) = \frac{Q_E - Q_B}{m_t(T_2 - T_1)} \quad (10)$$

5.1.3 Kontinuierliches Aufheizverfahren

Die Temperatur wird linear in Abhängigkeit von der Zeit bei konstanter Aufheizrate β erhöht. Werden die gleichen Bezeichnungen wie in 5.1.2 benutzt, so ist die thermische Energie P_E , die dem System kontinuierlich zugeführt wird:

$$K \cdot S_{c+t} = (m_t C_p + C_c + C_o) \beta \quad (11)$$

Ein weiteres Experiment zur Bestimmung der Nulllinie wird mit einem leeren Tiegel durchgeführt. Die entsprechende thermische Energie ist gegeben durch:

$$K \cdot S_c = (C_c + C_o) \beta \quad (12)$$

Die spezifische Wärmekapazität kann berechnet werden aus:

$$C_p = \frac{K (S_{c+t} - S_c)}{m_t \beta} \quad (13)$$

Dabei ist/sind

K der Kalibrierfaktor des Kalorimeters;

S_c, S_{c+t} die Ausgangssignale;

$K \cdot S_c$ und $K \cdot S_{c+t}$ die dem System zugeführten thermischen Energien.

5.2 Prüfeinrichtung

5.2.1 Dynamisches Differenz-Kalorimeter.

5.2.1.1 Es gibt zwei Arten von dynamischen Differenz-Kalorimetern, die auf einer Energiekompensation oder auf einem Wärmestromverfahren basieren; beide sind für den Betrieb unter adiabatischen Bedingungen ausgelegt.

In beiden Verfahren werden zwei Messzellen verwendet, die in einem Ofen untergebracht sind, der das gesamte System beheizt. Eine Zelle enthält die Probe und ihren Tiegel, die andere enthält nur einen leeren Tiegel.

5.2.1.2 Energiekompensationsverfahren: Jede Zelle hat einen zusätzlichen Heizer, um Temperaturschwankungen vom Gesamtheizprogramm zu kompensieren. Die Energie, die jedem der beiden Zellheizsysteme zugeführt wird, um die Temperaturen während des Aufheizens gleichzuhalten, wird gemessen.

5.2.1.3 Wärmestromverfahren: Die Energie wird zwischen jeder Zelle und ihrer betreffenden Umgebung während des Aufheizprogramms ausgetauscht. Die Differenz des Energieaustausches zwischen den beiden Zellen wird gemessen.

5.2.2 Waage, mit einer Fehlergrenze besser als 0,1 mg.

5.2.3 Temperaturmessfühler, Thermopaare nach IEC 60584-1 müssen zur Temperaturmessung benutzt werden.

5.2.4 Datenerfassungssystem, die Zeitdauer zwischen zwei aufeinander folgenden Messungen muss kleiner als 0,5 s sein.

5.3 Standard-Referenzmaterialien, SRM

Für die Kalibrierung müssen Standard-Referenzmaterialien verwendet werden. In Anhang B ist ein Beispiel angegeben.

5.4 Proben

Die Proben müssen für den jeweiligen Werkstoff repräsentativ sein.

Dieses Kriterium wird allgemein von Proben erfüllt, die die maximale Anzahl an repräsentativen Volumenelementen, die mit dem Volumen des Tiegels verträglich sind, enthalten. Falls diese Anzahl geringer als fünf ist, sind mehrere Lösungen möglich:

- a) die Proben sollten eine exakte Anzahl an repräsentativen Volumenelementen aufweisen;
- b) das Material sollte in Proben geschnitten werden, von denen eine Anzahl vergleichbarer Probekörper geprüft und ein Mittelwert bestimmt werden sollte.

5.5 Temperatur-Kalibrierung

Eine Temperatur-Kalibrierkurve für den Ofen unter Verwendung der gleichen Aufheizrate wie für die Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität wird unter Verwendung der Schmelzpunkte von Standardreferenzmaterialien (siehe zum Beispiel Anhang C) erstellt.

Thermopaare müssen nach IEC 60584-1 kalibriert sein.

5.6 Prüfverfahren zur Bestimmung von C_p

5.6.1 Allgemeines

In Abhängigkeit davon, ob die Anwendung eines Kalibrierfaktors K für das Kalorimeter notwendig ist oder nicht, können zwei Verfahren angewendet werden:

Verfahren 1: Messungen, die die Kenntnis des K -Faktors erfordern; in diesem Fall muss sichergestellt werden, dass die Kalibrierung für sämtliche durchzuführenden Messungen gültig ist.

ANMERKUNG Im Allgemeinen kann das durch die Durchführung einer Prüfung mit einer Probe mit bekannten Eigenschaften erfolgen.

Verfahren 2: Messungen, die in einer Versuchsreihe die Verwendung eines Standard-Referenzmaterials erfordern.

5.6.2 Verfahren 1: Messungen, die die Kenntnis des K -Faktors erfordern

5.6.2.1 Bestimmung des K -Faktors

Der Kalibrierfaktor K wird durch elektrische Kalibrierung erhalten. Er wird aus dem Verhältnis einer bekannten Menge an Energie, die an einen Widerstand abgeleitet wurde, zum Gleichgewichts-Ausgangssignal des Kalorimeters bestimmt.

5.6.2.2 Messungen mit der Probe zur Bestimmung von C_p

5.6.2.2.1 Allgemeines

Eine Messreihe muss immer auf eine Nulllinienmessung bezogen werden, die unter experimentellen Bedingungen ermittelt wurde, die mit den anderen Messungen der Messreihe identisch sind. Die Art des verwendeten Tiegels hängt von der Art der Probe und dem jeweiligen Temperaturbereich ab und muss für die entsprechenden Messreihen gleich sein. Die Masse aller innerhalb der Messreihen benutzten leeren Tiegel darf nicht um mehr als 5 % abweichen.

5.6.2.2.2 Prüfablauf für das stufenförmige Aufheizverfahren (siehe Bild 1)

5.6.2.2.2.1 Ermittlung der Nulllinie

Siehe Bild 1.

- a) die zwei leeren Tiegel müssen auf 0,1 mg gewogen werden;

- b) die zwei Tiegel müssen in das Kalorimeter eingesetzt werden;
- c) die Aufheizrate des Kalorimeters, die Anfangs- und die Endtemperatur sowie die Abkühlrate müssen eingestellt werden;

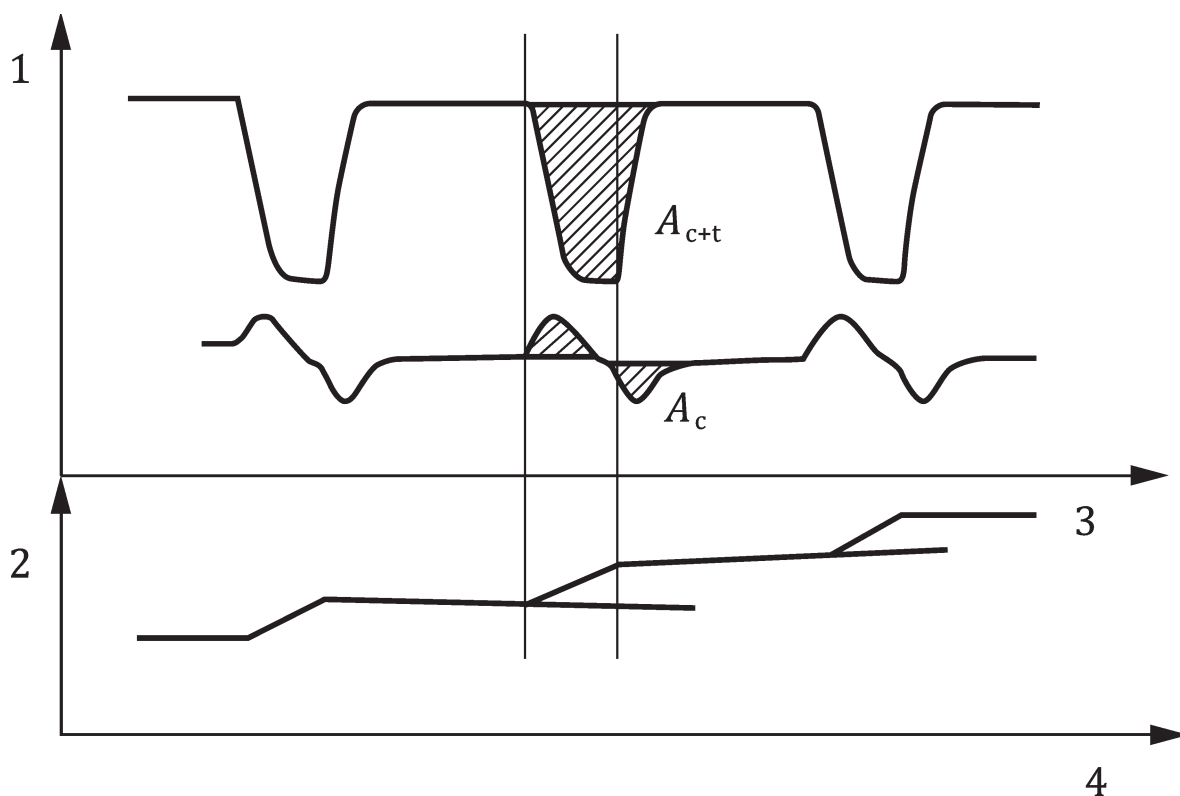
ANMERKUNG Die Aufheizrate beträgt gewöhnlich 1 K/min bis 20 K/min.

- d) bis zur Anfangstemperatur muss aufgeheizt und abgewartet werden, bis Temperaturkonstanz bei der Anfangstemperatur erreicht ist;
- e) mit einer konstanten Geschwindigkeit bis zur Endtemperatur der ersten Stufe muss aufgeheizt werden, wobei das Kalorimeter-Ausgangssignal aufgezeichnet werden muss, bis Temperaturkonstanz bei der Endtemperatur erreicht ist, um eine Nulllinie zu erhalten;
- f) c) bis e) muss für die erforderlichen Stufen wiederholt werden;
- g) auf Anfangstemperatur muss abgekühlt werden;
- h) die Tiegel müssen aus der Messzelle entnommen werden.

5.6.2.2.2 Messungen an der Probe

Siehe Bild 1.

Die Probe muss gewogen und in den Tiegel, der in die Messzelle eingebracht wird, überführt werden. Die Arbeitsschritte b) bis h) von 5.6.2.2.1 zum Ermitteln der Nulllinie müssen wiederholt werden. Dieses Verfahren muss für mindestens drei Proben wiederholt werden.



Legende

- 1 Ausgangssignal
- 2 Temperatur
- 3 Zeit
- 4 Zeit

Bild 1 — Stufenförmiges Aufheizverfahren (mit Kalibrierfaktor)

5.6.2.2.3 Prüfablauf für das kontinuierliche Aufheizverfahren

5.6.2.2.3.1 Ermittlung der Nulllinie

Siehe Bild 2.

- a) die zwei leeren Tiegel müssen auf 0,1 mg gewogen werden;
- b) die zwei Tiegel müssen in das Kalorimeter eingesetzt werden;
- c) die Aufheizrate des Kalorimeters, die Anfangs- und die Endtemperatur sowie die Abkühlrate müssen eingestellt werden;

ANMERKUNG Die Aufheizrate beträgt gewöhnlich 1 K/min bis 20 K/min.

- d) bis zur Anfangstemperatur muss aufgeheizt und abgewartet werden, bis Temperaturkonstanz bei der Anfangstemperatur erreicht ist;
- e) mit einer konstanten Geschwindigkeit bis zur Endtemperatur der ersten Stufe muss aufgeheizt werden, wobei das Kalorimeter-Ausgangssignal aufgezeichnet werden muss, bis Temperaturkonstanz bei der Endtemperatur erreicht ist, um eine Nulllinie zu erhalten;
- f) auf Anfangstemperatur muss abgekühlt werden;