



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 100 01 675 B4** 2006.09.21

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **100 01 675.8**
(22) Anmeldetag: **17.01.2000**
(43) Offenlegungstag: **27.07.2000**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **21.09.2006**

(51) Int Cl.⁸: **G01N 25/00** (2006.01)
G01N 25/16 (2006.01)
G01K 5/00 (2006.01)
G01K 13/00 (2006.01)

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 2 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität:
11-9611 18.01.1999 JP

(73) Patentinhaber:
SII NanoTechnology Inc., Chiba, JP

(74) Vertreter:
Meissner, Bolte & Partner GbR, 80538 München

(72) Erfinder:
Nakamura, Nobutaka, Chiba, JP; Nagasawa, Kanji, Chiba, JP

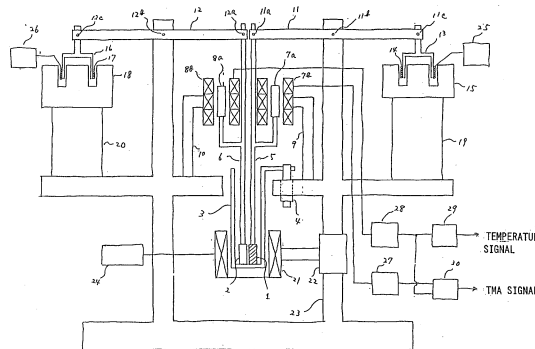
(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:
DE 36 03 220 C2
DE 197 04 307 A1
US 50 99 096
US 32 63 484

(54) Bezeichnung: **Vorrichtung und Verfahren zur Thermoanalyse einer Probe mit großem Durchmesser**

(57) Hauptanspruch: Vorrichtung zur Thermoanalyse einer Probe mit großem Durchmesser, mit:

- einer Bezugssubstanz (2), von der die Temperaturabhängigkeit eines Wertes einer physikalischen Eigenschaft bekannt ist;
- einem Ofen (21) zum Verändern der Temperaturen einer Probe (1) und der Bezugssubstanz (2); und mit
- einer Messeinrichtung zum Messen einer physikalischen Eigenschaft, die Veränderungen in den Werten der physikalischen Eigenschaft der Probe (1) und der Bezugssubstanz (2) kontinuierlich messen kann, gekennzeichnet durch

einen Bezugssubstanzeigenschaftswert/Temperatur-Wandler (29) zum Umwandeln eines jeden Messwertes der physikalischen Eigenschaft in einen zu dieser Zeit gültigen Temperaturwert der Bezugssubstanz (2), wobei kontinuierlich die Information über die Veränderung der physikalischen Eigenschaft der Bezugssubstanz (2) in ein Temperaturdetektionssignal umgewandelt wird, das die Probetemperatur anzeigt.



Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur genauen Temperaturmessung einer Probe mit großem Durchmesser und eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens. Im Einzelnen betrifft die Erfindung eine Vorrichtung zur Thermoanalyse und ein Thermoanalysenverfahren, um festzustellen, wie sich die physikalischen Eigenschaften eines Materials mit der Temperatur ändern. Die Erfindung betrifft insbesondere eine neue Verbesserung, um Unsicherheiten bei der Temperaturmessung auszuschalten, die beim Messen einer Probe mit großen Ausmaßen unvermeidlich auftreten.

Stand der Technik

[0002] Die Druckschrift US 5,099,096 offenbart eine Vorrichtung zur Thermoanalyse einer Probe, welche mittels Mikrowellenenergie erhitzt wird. Die Vorrichtung umfasst hierfür eine Mikrowellenheizung zum Aufheizen der Probe, ein Mikrowellen-kompatibles Dilatometer zum Messen und Überwachen einer Dimensionsveränderung der Probe bei dessen Erwärmung sowie eine Temperaturmesseinrichtung zum Messen und Überwachen der Proben temperatur. Bei der bekannten Vorrichtung wird die Temperatur der Probe direkt an der Probe abgenommen, indem die Temperatur der Probe durch Temperatursensoren, wie z.B. Thermoelemente oder Widerstandsthermometer, die an die Probe benachbart angeordnet sind, gemessen wird. Dieses weist jedoch den Nachteil auf, dass die Probe unter Umständen eine Temperaturverteilung aufweist, wodurch die Empfindlichkeit der Temperaturmessung und im weiteren Sinne der physikalischen Eigenschaft, die bei der Thermoanalyse bestimmt werden soll, deutlich herabgesetzt wird.

[0003] Die Druckschriften DE 197 04 307 A1 und US 3,263,484 offenbaren jeweils eine Vorrichtung zur Ermittlung kalorimetrischer Eigenschaften einer Probe mit einer Heizvorrichtung zum Aufheizen der Probe und mit einem Temperaturfühler zum Ermitteln der Temperatur der Probe. Bei den aus diesem Stand der Technik bekannten Vorrichtungen ist zum Messen einer Umwandlungsenergie des weiteren eine Referenzprobe vorgesehen, wobei die Probe und die Referenzprobe getrennt und unabhängig voneinander mit Heizenergie versorgt werden. Hierbei ist sowohl für die Probe als auch für die Referenzprobe ein Temperaturfühler vorgesehen. Die Probe und die Referenzprobe werden während des Messverfahrens so aufgeheizt, dass ihre mittleren Temperaturen jeweils einem vorgeschriebenen Temperaturprogramm folgen. Aus dem Vergleich der Heizenergie, die einerseits der zu untersuchenden Probe und andererseits der Referenzprobe zur Erzielung des gleichen Temperaturverlaufs zugeführt werden, kann bei bekannten Daten für die Referenzprobe die Umwandlungs-

energie für die Probe ermittelt werden. Im einzelnen erfolgt auch bei diesem Stand der Technik die Temperaturmessung der Probe direkt über das Anbringen eines Temperatursensors an der Probe.

[0004] Die Druckschrift DE 36 03 220 C2 offenbart ein Verformungsdilatometer für Proben, wobei die Vorrichtung eine Probe, einen Probenhalter sowie eine Wegmesseinrichtung zur Aufnahme des Verformungswegs an zumindest einem der Deformationsstempel aufweist. Bei der Dilatationsmessung wird der Probe Wärmeenergie zugeführt und abhängig hiervon die mechanische Verformung der Probe bestimmt. Dabei ist es wichtig, die Temperatur der Probe fortlaufend zu messen. Bei der aus dem Stand der Technik bekannten Vorrichtung erfolgt die Temperaturmessung durch einen Temperatursensor, welcher direkt auf die Probe aufgebracht ist. Auch hier treten die bereits zuvor diskutierten Probleme auf.

[0005] Mit der Thermoanalyse werden die Veränderungen der physikalischen oder chemischen Eigenschaften eines Materials als Funktion der Temperatur analysiert, und sie basiert auf der gleichzeitigen Messung der Temperatur und der physikalischen Eigenschaften des Materials. Abhängig von der Art der zu messenden physikalischen Eigenschaften wurden bis jetzt verschiedene thermoanalytische Verfahren entwickelt, von denen die nachfolgend angegebenen typische Verfahren sind, wobei das Verfahren und die damit zu bestimmenden physikalischen Eigenschaften angegeben sind.

Differentialscanningkalorimetrie (DSC): differentieller Wärmefluss

Thermogravimetrie (TG): Gewicht

Thermomechanische Analyse (TMA): Dimension

Dynamische thermomechanische Analyse (DMA): Elastizitätsmodul

Dielektrische Thermoanalyse (DETA): Dielektrizitätskonstante

[0006] In diesen Thermoanalysen wurden die Temperaturen der Probe durch Temperatursensoren, wie z.B. Thermoelemente und Widerstandsthermometer, die zu den Proben benachbart angeordnet sind, gemessen.

[0007] Um die Temperatur einer Probe genau zu messen, soll eine Temperaturverteilung in der Probe vermieden werden. In der Thermoanalyse ist es deshalb aufgrund dieser Tatsache allgemeine Praxis, die Messung durchzuführen, indem man die Menge der Probe so gering wie möglich macht, solange die Empfindlichkeit der Messung der physikalischen Eigenschaft nicht unzureichend wird. Das Verfahren zur Verringerung der Probenmenge ist für viele Anwendungen wirkungsvoll, bei denen die Verteilung der Bestandteile in einer Probe keine Probleme verursacht. Insbesondere bei der DSC und TG sind signifikante Resultate zu erhalten. Bei der DSC und TG

wird außerdem die Temperaturverteilung unterdrückt, indem man eine Probe in ein Gefäß aus Aluminium oder einem ähnlichen Material mit einer guten Wärmeleitfähigkeit gibt. Zur Bestimmung der Temperatur wird ein Temperatursensor, wie z.B. ein Thermoelement, der in Kontakt mit einem Probengefäß steht, verwendet.

[0008] In der DSC und TG ist es deshalb möglich, durch eine Verringerung der Probenmenge leicht drei Ziele zu erreichen, nämlich eine homogene Erhitzung der Probe durch ein Gefäß mit guter Wärmeleitfähigkeit, und einen Kontakt zwischen der Probe und dem Temperatursensor. Sie stellen deshalb einen großen Beitrag zu einer genauen Messung der Temperatur einer Probe dar.

[0009] Im Falle von TMA oder DMR ist es jedoch schwierig, unter solchen Bedingungen, wie einer Verringerung der Probenmenge und einem homogenen Erhitzen aufgrund eines entsprechenden Gefäßes, wie dies leicht nach der DSC und der TG möglich ist, zu arbeiten. Die genaue Messung der Probentemperatur wird in diesen Situationen schwierig.

[0010] Ihrer Natur nach beziehen die DSC und TG sich nicht auf die Probenform, während bei der DMA die Information über die Probenlänge wichtig ist. Bei der Messung des Ausdehnungskoeffizienten als eine der wichtigsten Anwendungen der TMA ist es z.B. notwendig, die genaue Anfangslänge der Probe zu kennen. Die TMA betrifft den Elastizitätsmodul einer Probe als Verhältnis von verursachter Beanspruchung und Verformung. Um den Elastizitätsmodul genau zu bestimmen, ist es deshalb wesentlich, zumindest die dreidimensionale Form einer Probe genau zu kennen.

[0011] In der TMA und DMA zeigt die Probe die Tendenz, sich im Durchmesser zu vergrößern, und kann deshalb nicht als Verfahren zur Verbesserung der Meßgenauigkeit der Probentemperatur verwendet werden, wie z.B. eine Verringerung der Probenmenge und ein homogenes Erhitzen.

[0012] Aufgrund des Erfordernisses, daß eine hochgenaue Dimensionsmessung oder Verformungsmessung nicht beeinträchtigt werden soll, ist es außerdem schwierig, einen Temperatursensor in Kontakt mit einem Probenzentrum zu bringen. Aber selbst wenn die Messung mit einem Temperatursensor, der in Kontakt mit der Probe steht, durchgeführt werden könnte, besteht aufgrund der durch die Vergrößerung des Durchmessers verursachten Temperaturverteilung das Problem, ob die gemessene Probentemperatur die genaue Probentemperatur an jeder Stelle darstellt.

[0013] Wie vorstehend angegeben, besteht bei der TMA und DMA die Tendenz, daß die Probe ihren

Durchmesser vergrößert. Aufgrund dieser Tatsache hat sich das Problem ergeben, daß die Temperaturmessung der Probe ungenau ist.

[0014] Wenn man den thermischen Ausdehnungskoeffizienten exakt bestimmt, kann der Grad der Ausdehnung der Probe vergleichsweise genau bestimmt werden. Es bestand jedoch ein Problem, die Probentemperatur genau zu messen.

Aufgabenstellung

[0015] Die vorliegende Erfindung wurde entwickelt, um die vorstehend genannten Probleme zu lösen.

[0016] Gegenstand der Erfindung ist eine Vorrichtung zur Thermoanalyse zur genauen Messung der Temperatur einer Probe mit großem Durchmesser gemäß Anspruch 1; die Ansprüche 2 und 3 betreffen bevorzugte Ausführungsformen davon. Weiterer Gegenstand ist auch ein Verfahren zur Thermoanalyse zur genauen Messung der Temperatur einer Probe mit großem Durchmesser gemäß Anspruch 4.

[0017] In einem Thermoanalyseverfahren, wie z.B. TMA oder DMA, das unvermeidlich mit einem Anstieg des Durchmessers einer Probe verbunden ist, wird zunächst eine Bezugssubstanz mit einer bekannten Temperaturabhängigkeit des Wertes einer physikalischen Eigenschaft und einer Probe, deren physikalische Eigenschaft gemessen werden soll, im gleichen Ofen unter den gleichen Heizbedingungen kontinuierlich erhitzt. Danach wird anstelle der Messung der Probentemperatur unter Verwendung eines Temperatursensors, wie z.B. eines Thermoelements, der zur Probe benachbart angeordnet ist, ein durch Messung eines physikalischen Eigenschaftswertes der Bezugssubstanz erhaltene Veränderung einer physikalischen Eigenschaft in ein Signal für eine Temperaturänderung umgewandelt. Wenn die Veränderung der physikalischen Eigenschaft bei der Bezugssubstanz und der Probe unter den gleichen Heizbedingungen getrennt gemessen werden, kann die Veränderung der physikalischen Eigenschaft der Bezugssubstanz in Bezug auf die verstrichene Zeit vom Beginn der Messung in eine Temperaturveränderung der Probe im Hinblick auf die verstrichene Zeit umgewandelt werden. Nachfolgend wird die Analyse ähnlich zur üblichen Thermoanalyse durchgeführt.

[0018] In diesem Verfahren wird die Änderung der physikalischen Eigenschaft der Bezugssubstanz als Temperatursensor verwendet. Auch in einer Probe mit einem großen Durchmesser tritt dann keine Verringerung der Genauigkeit der Temperaturmessung auf, die sich durch die Anordnung oder Kontaktierbarkeit eines Temperatursensors ergeben würde.

Ausführungsbeispiel

[0019] **Fig. 1** ist eine teilweise als Blockdiagramm angegebene Schnittansicht, die eine erfindungsgemäße Ausführungsform darstellt.

Bezugszeichenliste

1	Probe
2	Bezugssubstanz
3	Probenhalterung
4	Mikrometerschraube
5	Seitlicher Probensensor
6	Seitlicher Bezugssubstanzsensor
7a, 8a	Kern
7b, 8b	Differentialumwandler
9, 10	Halteelement
11, 12	Waagebalken
11a, 12a	Sondenstützpunkt
11b, 12b	Hauptstützpunkt
11c, 12c	Spulenstützpunkt
12, 16	Spulenhalterung
14, 17	Spule
15, 18	Permanenter Magnet
19, 20	Tisch
21	Ofen
22	Bewegungsmechanismus
23	Gehäuse
24	Temperaturregler
26, 26	Krafterzeugende Schaltung
27	Probenausdehnungsmeßschaltung
28	Bezugssubstanzausdehnungsmeßschaltung
29	Bezugsausdehnung/Temperatur-Umwandler
30	Subtrahierer

[0020] Die Erfindung wird nachfolgend unter Bezugnahme auf die Zeichnung näher beschrieben.

[0021] In **Fig. 1** bedeutet das Bezugszeichen 1 eine zu messende Probe, und 2 eine Bezugssubstanz mit einem bekannten thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Die Probe 1 und die Bezugssubstanz 2 sind in der gleichen säulenförmigen Gestalt ausgebildet. Die Probe 1 und die Bezugssubstanz 2 ruhen, symmetrisch links und rechts angeordnet, auf der Bodenfläche einer Probenhalterung 3, die aus einem mit Boden versehenen Rohr aus Quarzglas als Material mit niedriger Ausdehnung ausgebildet ist. An der oberen Fläche der Probe 1 und der Bezugssubstanz 2 ruhen eine Probenseitensonde 5 bzw. eine Bezugsseitensonde 6, die in verzweigter Stabform aus Quarzglas ausgebildet sind.

[0022] Die vertikalen Versetzungen der Probenseitensonde 5 und der Bezugsseitensonde 6 werden als relative Verschiebungen zu den Differentialumwandlern 7b, 8b der Kerne 7a, 8a, die an einem Verzweigungsabschnitt vorgesehen wird, bestimmt, und

durch eine Probenausdehnungsmeßschaltung 27 und eine Bezugsausdehnungsmeßschaltung 28 gemessen.

[0023] Die Probenhalterung 3 ist an ihrem oberen Teil durch eine Mikrometerschraube 4 zur vertikalen Bewegung relativ zu einem Gehäuse 23 fixiert. Die Differentialumwandler 7b, 8b sind an dem Gehäuse durch Halteelemente 9, 10 fixiert.

[0024] Die Probenseitensonde 5 und die Bezugsseitensonde 6 sind an ihren oberen Enden durch Sondenstützpunkte 11a, 12a eines Waagebalkens 11, 12 in drehbarer Weise gestützt.

[0025] Der Waagebalken 11 weist einen Hauptstützpunkt 11b auf, der im Gehäuse 23 drehbar gelagert ist, und einen Spulenstützpunkt 11c, der in einer Spulenhalterung 13 gelagert ist. Eine um die Spulenhalterung 13 umgewickelte Spule 14 befindet sich in einem radialen Magnetfeld, das durch einen permanenten Magneten 15 ausgebildet wird. Der permanente Magnet 15 ist an das Gehäuse 23 über einen Tisch 19 fixiert.

[0026] Auf ähnliche Weise ist der Waagebalken 12 beim Hauptstützpunkt 12b im Gehäuse 23 gelagert, und am Spulenstützpunkt 12c ist eine Spulenhalterung 16 gelagert. Eine um die Spulenhalterung 16 umgewickelte Spule 17 befindet sich in einem durch einen permanenten Magnet 18 ausgebildeten radialen Magnetfeld. Der permanente Magnet 18 ist ebenfalls über einen Tisch 20 an das Gehäuse 23 fixiert.

[0027] Die mit den Spulen 14, 17 verbundenen krafterzeugenden Schaltungen 25 bzw. 26 steuern einen durch die Spulen 14, 17 fließenden Strom, um die durch die Spule 14 und den permanenten Magneten 15 bzw. die Spule 17 und den permanenten Magneten 18 ausgebildete Kraft zu regulieren.

[0028] Der Differentialumwandler 7b ist mit der Probenausdehnungsmeßschaltung 27 verbunden, während der Differentialumwandler 8b mit der Bezugsausdehnungsmeßschaltung 28 verbunden ist. Die Bezugsausdehnungsmeßschaltung 28 ist mit einem Bezugsausdehnung/Temperatur-Umwandler 29 verbunden, um die Temperatur einer Bezugssubstanz aus dem Maß der Ausdehnung der Bezugssubstanz zu bestimmen. Die Probenausdehnungsmeßschaltung 27 und die Bezugsausdehnungsmeßschaltung 28 sind mit einem Subtrahierer 30 verbunden. Der Subtrahierer 30 bestimmt die Differenz im Ausmaß der Ausdehnung zwischen der Probe und der Bezugssubstanz.

[0029] Um die Probenhalterung 3 ist ein Ofen 21 angeordnet. Der Ofen 21 kann durch einen Bewegungsmechanismus 22 vertikal bewegt werden. Im Ofen 21 wird die Temperatur als Funktion der seit dem Start-

zeitpunkt der Messung verstrichenen Zeit durch einen Temperaturregler **24** reguliert.

[0030] Nachfolgend wird der Betrieb der Vorrichtung der erfindungsgemäßen Ausführungsform erläutert.

[0031] Die Bedienungsperson setzt zunächst den Bewegungsmechanismus **22** in Betrieb, und senkt den Ofen **21** ab, und gibt zwischen die Probenhalterung **3** und die Probenseitensonde **5** und Bezugsseitensonde **6** eine Probe **1** und eine Bezugssubstanz **2**. Die Bedienungsperson schaltet die krafterzeugenden Schaltungen **25**, **26** ein, um an die zu messende Probe **1** und Bezugssubstanz **2** eine Kraft anzulegen. Als Ergebnis fließt durch die Spule **14**, **17** aufgrund des Betriebes der krafterzeugenden Schaltung **25**, **26** Strom, wodurch vertikale Kräfte an die Spulenstützpunkte **11c**, **12c** durch die Spulenhalterungen **13**, **16** angelegt werden. Die an die Spulenhalterungen **11c**, **12c** angelegten Kräfte werden über die Hauptstützpunkte **11b**, **12b** der Waagebalken **11**, **12** an die Sondenstützpunkten **11a**, **12a** weitergeleitet, und dann über die Proben-Seitensonde **5** und die Bezugsseitensonde **6** an die oberen Enden der Probe **1** und der Bezugssubstanz **2** appliziert.

[0032] Die Betriebsperson stellt dann im Bewegungsmechanismus **22** ein gewünschtes Temperaturprogramm ein, und führt eine Messung durch, wodurch die Temperatur der Probe **1** und der Bezugssubstanz **2** aufgrund des Temperaturscannings des Ofens **21** verändert wird. Vor dem Temperaturscanning, d.h. wenn die gesamte Vorrichtung sich bei Raumtemperatur befindet, ist die Temperatur des Ofens **21** gleich der Temperatur der Probe **1** oder der Bezugssubstanz **2**. Durch Verwendung der Temperatur des Ofens **21** ist es deshalb möglich, die ursprüngliche Temperatur (Raumtemperatur) der Probe **1** und der Bezugssubstanz **2** zu kalibrieren. Wenn die Temperatur des Ofens **21** gescannt wird, tritt jedoch zwischen dem Ofen **21** und der Probe **1** und der Bezugssubstanz **2** im allgemeinen eine Temperaturdifferenz von mehreren Graden bis zu mehreren **10** Graden auf. Es ist deshalb unmöglich, die Temperatur des Ofens **21** als Ersatz für die Temperatur der Probe **1** oder der Bezugssubstanz **2** zu verwenden.

[0033] Obwohl die Probe **1** und die Bezugssubstanz **2** sich ausdehnen, wenn die Temperatur steigt, erscheint das Ausmaß der Ausdehnung zu diesem Zeitpunkt als relative Verschiebung des Kerns **7a**, **8a** in Bezug auf den Differentialumwandler **7b**, **8b**, der am verzweigten Teil der Probenseitensonde **5** oder der Bezugsseitensonde **6** vorgesehen ist, und jede wird durch die Probenausdehnungsmeßschaltung **27** oder die Bezugssubstanzausdehnungsmeßschaltung **28** bestimmt. Obwohl der durch die Probenausdehnungsmeßschaltung **27** und die Bezugsausdehnungsmeßschaltung **28** zu messende Ausdehnungsgrad Differenzen zwischen der Probe **1** und der Pro-

benhalterung **3**, und zwischen der Bezugssubstanz **2** und der Probenhalterung **3** sind, können sie vernachlässigt werden, wenn der Ausdehnungsgrad der Probenhalterung im Vergleich zu der der Probe **1** und der Bezugssubstanz **2** ausreichend gering ist.

[0034] Weil die Bezugssubstanz **2** einen bekannten thermischen Ausdehnungskoeffizienten besitzt, ist der Grad der Ausdehnung bei einer bestimmten Temperatur bereits bekannt. Mit anderen Worten ist es möglich, eine mittlere Temperatur der Bezugssubstanz **2** aus dem Ausdehnungsgrad der Bezugssubstanz **2** zu kennen. Der Bezugsausdehnung/Temperatur-Umwandler **29** wandelt den Grad der Ausdehnung der Bezugssubstanz **2** in die Temperatur der Bezugssubstanz **2** um. Weil die Probe **1** und die Bezugssubstanz **2** die gleiche Form besitzen, und sich symmetrisch innerhalb des Ofens **21** befinden, ist die Temperaturdifferenz zwischen den beiden äußerst gering. Die Temperatur der Bezugssubstanz **2** kann deshalb die Temperatur der Probe **1** substituieren. Der Ausgabewert des Bezugsausdehnung/Temperatur-Umwandlers **29** stellt deshalb ein Temperatursignal für eine kontinuierliche Messung der Temperatur der Probe **1** dar.

[0035] Für den Fall, daß die Ausdehnung der Probenhalterung **3** nicht vernachlässigt werden kann, kann eine genaue Temperatur bestimmt werden, wenn man dem Bezugsausdehnung/Temperatur-Umwandler **29** die Daten zuführt, die den Ausdehnungsgrad der Probenhalterung **3** beeinflussen, d.h. die Daten des Ausdehnungsgrades der Probenhalterung **3**, addiert zum Ausdehnungsgrad, der von der Bezugsausdehnungsmeßschaltung gemessen wird. In diesem Fall besitzt die Probenhalterung einen bekannten thermischen Ausdehnungskoeffizienten.

[0036] Im Subtrahierer **30** wird die Differenz der Ausgabewerte zwischen der Probenausdehnungsmeßschaltung **27** und der Bezugsausdehnungsmeßschaltung **28** bestimmt, die eine differentielle Ausdehnung (Differenz im Ausdehnungsgrad) zwischen der Probe **1** und der Bezugssubstanz **2** darstellt. Die Wirkung der Ausdehnung der Probenhalterung **3** wird aufgehoben, und ist deshalb im Ausgabewert des Subtrahierers **30** nicht enthalten. Der Ausdehnungsgrad der Probe **1** kann deshalb genau bestimmt werden, indem man einfach den bekannten Ausdehnungsgrad der Bezugssubstanz **2** zum Ausgabewert des Subtrahierers **30** hinzuaddiert. Die resultierenden Daten werden kontinuierlich als TMA-Signal ausgegeben.

[0037] Aus dem so erhaltenen Temperatursignal und TMA-Signal der Probe **1** wird die Analyse dann auf ähnliche Weise wie im Falle einer üblichen Thermoanalyse durchgeführt.

[0038] Die vorliegende Ausführungsform wurde für

den Fall erläutert, daß die zu messende physikalische Eigenschaft eine Materialausdehnung ist, die auf der Struktur der TMA-Vorrichtung vom Differentialtyp basiert.

[0039] Es ist jedoch selbstverständlich, daß die Anwendung der vorliegenden Erfindung nicht auf eine TMA-Vorrichtung vom Differentialtyp beschränkt ist. Wenn die Bezugssubstanz und die Probe z.B. hintereinander unter den gleichen Bedingungen gemessen werden, kann die vorliegende Erfindung auch auf eine TMA-Vorrichtung, die nicht eine solche vom Differentialtyp ist, angewendet werden.

[0040] Wenn der Elastizitätsmodul, die Dielektrizitätskonstante oder die Wärmekapazität als zu messende physikalische Eigenschaft ausgewählt werden, ist es ebenfalls möglich, eine DMA, DETA oder DSC-Vorrichtung mit einer hohen Temperaturmeßgenauigkeit unter Anwendung der vorliegenden Erfindung zu konstruieren.

[0041] Wie vorstehend erläutert, ist es, weil die Temperatur einer Probe durch Bestimmen des Ausdehnungsgrades einer Bezugssubstanz bestimmt werden kann, erfindungsgemäß nicht notwendig, einen Temperatursensor, wie z.B. ein Thermoelement, der Probe benachbart anzuordnen. Eine mühsame Temperatureichung ist deshalb unnötig.

[0042] Weil die Bezugssubstanz im wesentlichen die Rolle eines Temperatursensors spielt, besteht keine Tendenz, daß eine Differenz der Wärmekapazität zwischen der Probe und dem Temperatursensor auftritt. Deshalb tritt kein Fehler in der Temperaturbestimmung auf, der auf einer Differenz der thermischen Reaktion zwischen der Probe und dem Sensor beruht. Selbst wenn eine erhöhte Verbesserung der Meßeffizienz verlangt wird, und die Temperaturscanningrate erhöht wird, ist es z.B. möglich, eine Verringerung der Genauigkeit der Temperaturmessung auf ein Minimum zu reduzieren.

[0043] Weil im Prinzip eine durchschnittliche Temperatur, die die Temperaturverteilung innerhalb der Substanz einschließt, als Temperatursignal ausgegeben wird, ist es außerdem auch dann, wenn die Probe einen erhöhten Durchmesser besitzt und eine Temperaturverteilung innerhalb der Probe existiert, möglich, die durchschnittliche Temperatur der Probe exakt zu bestimmen. D.h., die Messung ist frei von den Problemen der Temperaturmessung, die sich aus der relativen Stellung, Kontaktierbarkeit, dem Kontaktpunkt oder dergleichen einer Probe mit großem Durchmesser und dem Temperatursensor ergeben, wie sie bei Messungen mit einem Temperatursensor üblicher Art auftreten.

[0044] Dadurch kann z.B. bei einer genauen Messung des Ausdehnungskoeffizienten, bei der die

Temperaturmeßgenauigkeit wichtig ist, die Meßgenauigkeit stark verbessert werden. Bei gleicher Meßgenauigkeit ist es möglich, durch Erhöhen der Temperaturscanningrate die Meßzeit im Vergleich zur konventionellen Methode zu verkürzen. Dadurch läßt sich die Meßeffizienz stark verbessern.

Patentansprüche

1. Vorrichtung zur Thermoanalyse einer Probe mit großem Durchmesser, mit:

- einer Bezugssubstanz (2), von der die Temperaturabhängigkeit eines Wertes einer physikalischen Eigenschaft bekannt ist;
- einem Ofen (21) zum Verändern der Temperaturen einer Probe (1) und der Bezugssubstanz (2); und mit
- einer Messeinrichtung zum Messen einer physikalischen Eigenschaft, die Veränderungen in den Werten der physikalischen Eigenschaft der Probe (1) und der Bezugssubstanz (2) kontinuierlich messen kann, gekennzeichnet durch einen Bezugssubstanzeigenschaftswert/Temperatur-Wandler (29) zum Umwandeln eines jeden Messwertes der physikalischen Eigenschaft in einen zu dieser Zeit gültigen Temperaturwert der Bezugssubstanz (2), wobei kontinuierlich die Information über die Veränderung der physikalischen Eigenschaft der Bezugssubstanz (2) in ein Temperaturdetektionssignal umgewandelt wird, das die Probetemperatur anzeigt.

2. Vorrichtung nach Anspruch 1, wobei der Wert der physikalischen Eigenschaft der Ausdehnungsgrad oder Ausdehnungskoeffizient des Materials der Probe (1) oder der Bezugssubstanz (2) ist.

3. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, wobei der Ofen (21) ausgelegt ist, das Material mit hoher Reproduzierbarkeit im Hinblick auf die nach dem Start der Messung verstrichene Zeit zu erhitzen, und wobei der Bezugssubstanzeigenschaftswert/Temperatur-Wandler (29) ausgelegt ist, ein Messergebnis des Wertes der physikalischen Eigenschaft der Bezugssubstanz (2) in die Temperatur der Bezugssubstanz (2) umzuwandeln, indem er als Parameter die nach dem Start der Messung verstrichene Zeit verwendet.

4. Verfahren zur Thermoanalyse einer Probe (1) mit großem Durchmesser, bei dem eine Bezugssubstanz (2) und die Probe (1) im gleichen Ofen (21) angeordnet oder den gleichen Heizbedingungen ausgesetzt sind, folgende Verfahrensschritte aufweisend:

- a) Simultane Aufnahme eines Wertes einer physikalischen Eigenschaft der Bezugssubstanz (2) und eines Wertes einer physikalischen Eigenschaft der Probe (1) bei einem bestimmten Zeitpunkt; und
- b) Ermitteln der zu dem bestimmten Zeitpunkt gültigen Temperatur der Probe (1) anhand des zu diesem Zeitpunkt aufgenommenen Eigenschaftswertes der Bezugssubstanz (2).

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

FIG. 1

