

+

UMBAU EINES MIKRODIFFERENTIALKALORIMETERS VOM TYP M.C.B. VON P. BARBERI ZU EINEM VERSTRECKUNGSKALORIMETER

D. Miller, G.W.H. Höhne

Universität Ulm, Sektion Kalorimetrie, Ulm (B.R.D.)

ABSTRACT

The reconstruction of a commercial heat-flow-calorimeter is described, to get a sensitive apparatus for measuring the heat of deformation of small samples during elongation. Some problems with this kind of calorimeters are discussed. The described solution allows the measurement of heat-flows in the range of 10^{-6} W at room-temperature.

Einleitung

Bei der reversiblen Deformation eines Festkörpers in einer isothermen Umgebung treten zwei verschiedene Arten von Rückstellkräften (Zugkräften) auf.

Die Freie Energie ist definiert:

$$F = U - TS$$

wobei U = Innere Energie und S = Entropie.

Man bildet das totale Differential unter der Bedingung T = konst.

$$dF = dU - TdS \quad (1)$$

Weiterhin sei eine Volumenänderung des deformierten Körpers vernachlässigt. So gilt mit dem 1. und 2. Hauptsatz der Thermodynamik bei reversibler Prozessführung:

$$\begin{aligned} dF &= \underbrace{dA + dQ}_{dU} - \underbrace{TdS}_{dQ} = dA \\ &= dU - dQ \end{aligned} \quad (2)$$

wobei Q = reversible Wärme und A = aufgewandte Arbeit d. h. die Änderung der Freien Energie entspricht der aufgewandten reversiblen Deformationsarbeit, d. h. der maximalen Arbeit.

Da bei Verstreckungskalorimetern gleichzeitig die Zugkraft registriert wird, kann die Deformationsarbeit berechnet werden:

$$A = \int \vec{f} d\vec{s}$$

Für eine uniaxiale Deformation vereinfacht sich dies zu

$$A = \int f dl \quad \Longrightarrow \quad dA = f dl$$

Aus Gleichung (1) und (2) folgt:

$$dF = f dl \quad f = \frac{\partial F}{\partial l}$$

$$f = \left(\frac{\partial F}{\partial l} \right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_T - T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_T \quad (3)$$

Daraus erkennt man, dass sich die Rückstellkräfte aus zwei Komponenten zusammensetzen. Einmal liefert die Änderung der Inneren Energie U einen Beitrag, zum anderen die Änderung der Entropie S . Bei Energieänderung wird ein Teil der Verformungsarbeit als potentielle Energie aufgenommen, indem die Auslenkungen um die mittlere Lage der Atome unter Beanspruchung der zwischenatomaren Bindungen vergrößert werden. Man nennt diesen Anteil auch oft "energieelastisch".

Für die Entropieabnahme bei gummielastischen Stoffen ist folgende Ursache verantwortlich. Bei Kettenmolekülen, die zur Verknäuelung tendieren, werden durch Deformation die Ketten zunehmend entknäuelte. Sie befinden sich so - im Vergleich zur isotropen, undeformierten Probe - in einem unwahrscheinlicherem Zustand. Die Konformationsentropie wird entsprechend verkleinert. Wenn die Deformation reversibel erfolgt, spricht man von "Entropieelastizität". Man erkennt aus Gleichung (3), dass bei reiner Entropieelastizität

der Quotient der geleisteten Deformationsarbeit und der Wärmeentwicklung minus 1 sein muss. Die Grösse der Abweichung von diesem Verhältnis ist ein Maß für den Beitrag der Änderung der Inneren Energie.

Die Thermodynamik liefert für das adiabatische Experiment eine Beziehung zwischen Rückstellkraft f und der auftretenden Wärmemenge (unter obigen Bedingungen):

$$dQ = - \beta \cdot l \cdot T \cdot df \quad (\text{Thomson-Gleichung})$$

wobei β = thermischer Ausdehnungskoeffizient,

l = Probenlänge und T = absolute Temperatur

(die Ableitung dieser Gleichung findet man u. a. bei Eucken (1949)).

Um die Wärmemenge zu bestimmen, integriert man über die Kraft.

$$Q = - \int \beta \cdot l \cdot T \cdot df$$

Da β , l im allgemeinen von der Grösse der Zugkraft abhängen, gilt nur für relativ kleine Längenänderungen in erster Näherung

$$Q = - \beta \cdot l \cdot T \cdot \Delta f$$

Konstruktion

Prinzip:

Ein Motor dreht eine Spindel, an der der Kraftmesser befestigt ist. An diesem Kraftmesser wird der Zugdraht befestigt, über den die Probe deformiert wird. Die Kalibrierwiderstände sind in den Zellen angebracht. Ausserdem ist darauf geachtet, dass beide Zeilen möglichst symmetrisch ausgebaut sind. Um isoperibole Bedingungen zu schaffen, ist um das Kalorimeter ein Metallmantel gelegt, der thermostatisiert werden kann. Weitere Einzelheiten der Konstruktion können bei Miller (1979) nachgesehen werden.

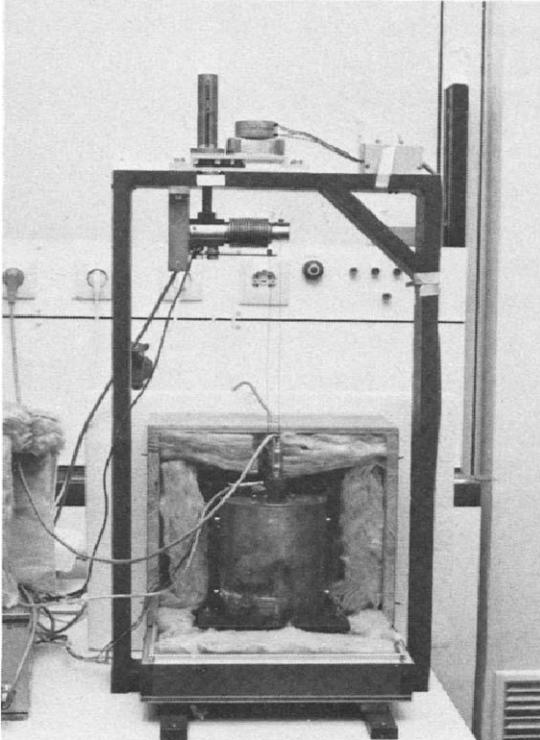


Abb. 1
Verstreckungskalori-
meter

Eigenschaften des Verstreckungskalorimeters und Meßbeispiele:
Das Kalorimeter ist so gebaut, dass eine maximale Zugkraft von 10 kp angelegt werden kann. Die Deformationsgeschwindigkeit ist über weite Bereiche variierbar. (0,1 mm/min - 10 mm/min).

Rauschen:

Unter Rauschen bei einem Kalorimeter versteht man die zufälligen Schwankungen des Meßsignals, ohne dass ein thermisches Ereignis in der Meßzelle stattfindet.

Das Kurzzeitrauschen bezeichnet die statistischen Schwankungen des Meßsignals. Dieser Effekt führt zu einer Verbreiterung der aufgetragenen Linie.

Das Langzeitrauschen beschreibt die Schwankungen der Grundlinie bei einer längeren Beobachtungszeit. Dieses konnte bei einer Beobachtungszeit von 15 h auf 2,5 W beschränkt werden. Durch weitere Maßnahmen zur Stabilisation der Umgebungstemperatur kann der Wert verkleinert werden.

Empfindlichkeit:

Es hat sich gezeigt, dass die Empfindlichkeit des Kalorimeters temperaturabhängig ist. Sie ändert sich auch jeweils mit der Probe, die sich im Probenraum befindet.

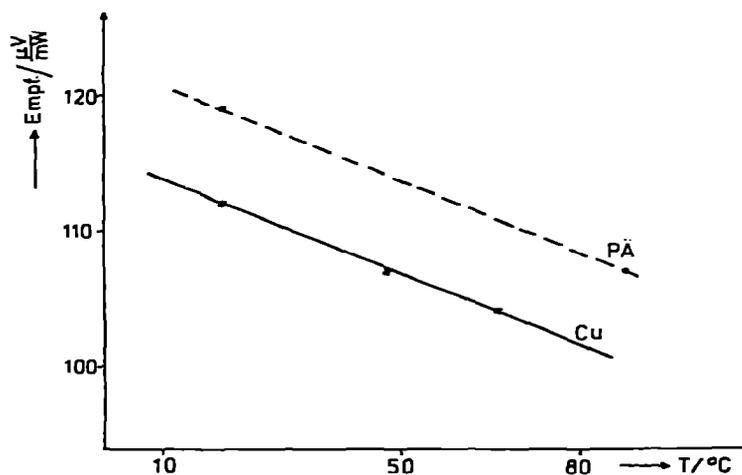


Abb. 2 Temperaturabhängigkeit der Empfindlichkeit für eine Cu- und eine PÄ-Probe

Zeitkonstante:

Das ist die Zeit, in der der Wert des Meßsignals von der Stelle $t = 0$ auf $1/e$ abgefallen ist. Für dieses Verstreckungskalorimeter mißt man eine relativ kleine Zeitkonstante von 60 s.

Beispiele:

Es wurde eine PÄ-Probe ($10 \times 2 \times 0,3 \text{ mm}^3$) mit einer Deformationsgeschwindigkeit von $0,25 \text{ mm/min}$ bei 20°C verstreckt.

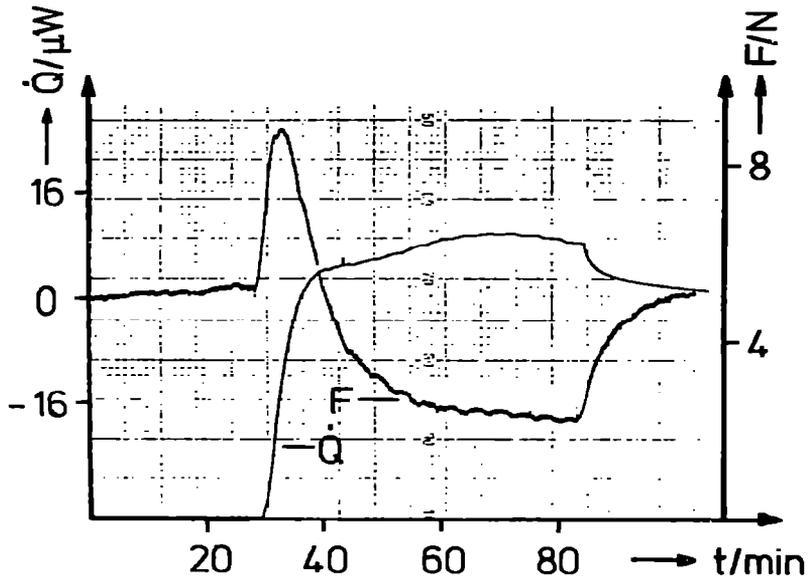


Abb. 3 Kraft- und Wärmestrom-Verlauf bei der uniaxialen Deformation von Polyäthylen (bei 20°C)

Die Meßkurven zeigen den für Polymere üblichen Kurvenverlauf. Die "Wellen" der Meßkurven haben ihre Ursache in den durch Fertigungstoleranzen der Spindel verursachten Kraftschwankungen.

Um die Kalibrierung zu überprüfen wurden auch an Cu-Draht Messungen durchgeführt. (Siehe Abb. 4)

Daraus wurde mit Hilfe der Thomsongleichung der thermische Ausdehnungskoeffizient von Cu bestimmt. Es ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit-auf andere Art-gemessenen Werten.

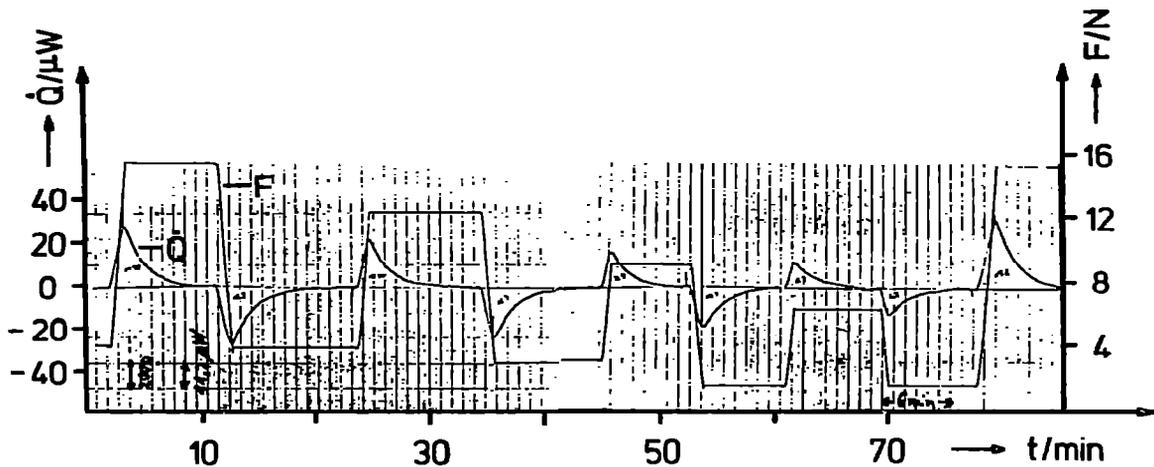


Abb. 4 Kraft- und Wärmestromverlauf bei der Deformation von Cu-Draht

Fehlerbetrachtung:

Aufgrund des relativ grossen Langzeitrauschens sind die Fehler bei kleinen Wärmetönungen recht gross. Dies sei an einem Beispiel erläutert.

$$Q = \int \dot{Q} dt = \int (\dot{Q}_w \pm \Delta \dot{Q}) dt$$

\dot{Q}_w = wahrer Wärmestrom, $\Delta \dot{Q}$ = Fehler des Wärmestromes,

$$Q_w = Q \pm \int \Delta \dot{Q} dt$$

Wird als Deformationsprozess z. B. der Zufluß IV in Abb. 3 gewählt, ergibt sich mit

$$\Delta \dot{Q} = \pm 0,75 \mu W$$

$$Q_w = 1,45 \text{ mJ} \pm 0,75 \mu W \cdot 420 \text{ s} = (1,45 \pm 0,31) \text{ mJ}$$

Dies bedeutet ein Fehler von $\pm 22\%$.

Dieser Fehler kann durch eine bessere Thermostatisierung, die das Langzeitrauschen verringert eingedämmt werden.

Das Gerät kann z. Z. nur bei Raumtemperatur betrieben werden, denn über die Probenhalterung besteht ein metallischer Wärmeübergang zur Umgebung. Bei Belastung der Halterung ändert sich dieser in der Probenzelle, wodurch ein anderer Wärmestrom, als aus der Referenzzelle, nach aussen fließt. Diese Verletzung der Symmetrie bewirkt einen Grundliniensprung, wodurch eine quantitative Auswertung der Meßkurve unmöglich gemacht wird.