

Umbau eines Mikrodifferentialkalorimeters vom Typ MCB v. P.Barberi zu einem Verstreckungskalorimeter.

D. Miller u. G. Höhne, Sekt. Kalorimetrie, Universität Ulm

Eine mechanische Deformation von Festkörpern ist immer von einer Wärmetönung begleitet. Um die Wärmetönungen qualitativ und quantitativ zu erfassen, ist ein sehr empfindliches Kalorimeter erforderlich, da die auftretenden Wärmeströme bei kleinen Deformationsgeschwindigkeiten ($\leq 1 \text{ \%}/\text{min}$) und kleinen Zugkräften ($< 1 \text{ kP}$) im μW -Bereich liegen.

Die Thermodynamik liefert für das adiabatische Experiment eine Beziehung zwischen Rückstellkraft f und der auftretenden Wärmemenge Q (bei reversibler Prozeßführung)

$$dQ = -\beta \cdot l \cdot T \cdot df \quad (\text{Thomsongleichung}) \quad (1)$$

β = thermischer Ausdehnungskoeffizient

l = Probenlänge

T = absolute Temperatur

Für kleine Mengenänderung gilt in 1. Näherung

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

Grundprinzip für das Verstreckungskalorimeter:

Der Motor dreht eine Spindel hoch, an der ein Kraftmesser befestigt ist. An diesem wird ein Zugdraht befestigt, über den die Probe deformiert wird. Um eine konstante Umgebungstemperatur zu erhalten, ist das Kalorimeter gut isoliert.

Der Verstreckmechanismus wurde in Anlehnung an das Verstreckungskalorimeter von F.H.Müller konstruiert.

Beim "Innenausbau" des Kalorimeters wurde folgendes berücksichtigt: Die Wärmemenge, die in einem Platinthermowiderstand (Pt-100) für die Kalibrierung erzeugt wird, wird an dem Ort freigesetzt, an dem die Wärme bei der Deformation entsteht.

Der Pt-100 wird ausserdem zur Temperaturmessung am Ort des thermischen Ereignisses verwendet.

Um ein "Wärmeleck" über die Meßzylinderöffnungen zu vermeiden, sind diese durch Teflon "abgedichtet". Lediglich der Zugdraht und die Probenhalterung befindet sich in der Meßzelle. Da es sich um ein Zwillingskalorimeter handelt, sind Meßzelle und Referenzzelle möglichst identisch ausgestattet.

Die thermische Isolation des Meßkopfes ist eines der grössten Probleme für den Betrieb des Kalorimeters.

Messungen und Ergebnisse.

Um Messungen durchführen zu können, muss die Grundlinie stabil sein, was durch das Rauschen (= zufällige Schwankung des Meßsignals, ohne dass ein thermisches Ereignis stattfindet) beeinträchtigt wird. Trotz guter Isolation konnte das Rauschen nur auf $\pm 2 \mu\text{W}$ begrenzt werden.

Wärmemenge $Q \sim$ Peakfläche A

$$Q = \int \dot{Q} dt = \textcircled{K} \cdot A$$

Der Kalibrierfaktor zeigt eine starke Temperatur - und Probenabhängigkeit. Dies zeigt, dass bei jeder Probe der Kalibrierfaktor bestimmt werden muss.

Messungen des thermischen Ausdehnungskoeffizienten nach Gleichung(1) ergaben:

$$\text{Invar } \beta = (5,4 \pm 0,5) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

$$\text{Kupfer } \beta = (14,9 \pm 0,6) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

Diese Ergebnisse wurden durch ein anderes Meßverfahren bestätigt. Auch bei Messungen mit PE ergaben sich gute Übereinstimmung mit Ergebnissen von anderen Verstreckkalorimetern.

Das Handicap dieses Kalorimeters ist, dass es nur bei Raumtemperatur eingesetzt werden kann, da über die Probenhalterung ein guter thermischer Kontakt zur Umgebung besteht. Dieser ändert sich bei Belastung der Halterung. Mit einer anderen Isolationsmethode lässt sich dies beheben.

Literatur:

Müller, F.H., und Engelter, Ad. (1958), Kolloid Z. 157, 89.