XVI. FIATAL MŰSZAKIAK TUDOMÁNYOS ÜLÉSSZAKA

Kolozsvár, 2011. március 24–25.

DSC MÉRÉSI EREDMÉNYEK FELDOLGOZÁSA

MUCSI András

Abstract

This paper deals with the processing of differential scanning calorimetry measurements. It is necessary to correct this result in several cases. There is an example for the transformation kinetic calculated from the corrected and not corrected results is different.

Key words:

differential scanning calorimetry, recrystallization, deconvolution

Összefoglalás

A cikk differenciál scanning kaloriméterrel végzett mérési eredmények feldolgozásáról szól. Ezeket a mérési eredményeket egyes esetekben korrekciózni kell. A cikkben példát láthatunk arra, hogy a korrekciózott illetve a korrekció nélküli mérési eredményből megállapított átalakulási kinetika jelentősen különbözik.

Kulcsszavak:

differenciál scanning kalorimetria, újrakristályosodás, dekonvolúció

1. Bevezetés

A DSC (differential scanning calorimeter) készülékeknek rengeteg típusa létezik, a legelterjedtebbek a teljesítmény kompenzációs és a hőfluxusos készülékek. A méréseimet teljesítmény kompenzációs készüléken végeztem, ezért a továbbiakban ennek a típusnak a sajátosságairól számolok be. A berendezés felépítése az 1. ábrán látható.

2. A mérési elv bemutatása

A mérési elv lényege, hogy az etalont és a próbatestet igen pontos szabályzás mellett úgy hevítjük, hogy azoknak a hőmérséklete megközelítőleg azonos legyen és lineárisan változzék az idő függvényében. Az etalon anyagát érdemes termikusan semleges tulajdonságúnak választani, azaz hevítés közben ne játszódjon le benne exo- vagy endoterm folyamat, illetve a védőgázzal ne lépjen reakcióba. Az etalon tömegét úgy érdemes megválasztani, hogy annak hőkapacitása a próbatest hőkapacitásával megközelítőleg megegyezzen, a próbatest tömegét pedig a hőkezelés közben lejátszódó hőeffektus mértéke és a berendezés érzékenysége szabja meg. Az etalon termikus tulajdonságainak nem szabad hirtelen változniuk a hőmérséklet függvényében. A mérés során tehát mind a próbatestet, mind az etalont pon-

tosan akkora teljesítménnyel kell fűteni, hogy azok hőmérséklete lineárisan változzék. Ha a próbatestben valamilyen hőelnyeléssel vagy hőtermeléssel járó folyamat játszódik le, akkor a fűtéshez szükséges teljesítmény megváltozik. A mérési eredmény a próbatest és az etalon fűtéséhez szükséges teljesítménykülönbség lesz az idő/hőmérséklet függvényében.

1. ábra A teljesítménykompenzációs DSC berendezések elvi felépítése

A DSC berendezések felépítését vizsgálva könnyen észrevehetjük, hogy a termoelem nem közvetlenül a próbatest hőmérsékletét, hanem a platina anyagminőségű cella alsó részének hőmérsékletét méri. A hőátadási tényező a próbatest és a cella között igen nagy, de véges értékű. Az előbbiekből következik, hogy amennyiben nagy hevítési sebességet alkalmazunk és a próbatestben hirtelen lejátszódó átalaku-

lási folyamat játszódik le (a $\frac{dq}{dt}$ differenciáhányados nagy), akkor a berendezés nagyobb hőmérsékletek mellett jelzi ugyanazt az átalakulási folyamatot.

A kimeneten megjelenő jelet a következőképp írhatjuk [1, 2]:

$$q_{\text{mért}}(t) = (f \otimes q_{\text{valós}})(t) \quad (1)$$

Ahol $q_{\text{mért}}(t)$ a mért jel az idő függvényében (mért hőfluxus), $q_{\text{valós}}(t)$ a próbatestbe áramló valós hőfluxus az idő függvényében, az f függvény pedig egy berendezéstől függő átviteli függvény, $\otimes$ a konvolúciós művelet jele. Az (1) egyenletből a konvolúciós integrált a következőképp írhatjuk:

$$q_{\text{mért}}(t) = \int_0^t f(t-\tau) \cdot q_{\text{valós}}(\tau) d\tau \quad (2)$$

Illetve diszkrét mérési pontok esetén:

$$q_{\text{mért}}(\tau_n) = \sum_{i=1}^n f(\tau_n - \tau_i) \cdot q_{\text{valós}}(\tau_i) \Delta\tau \quad (3)$$

A konvolúciós integrál felírható a következő alakban is:

$$F[q_{\text{mért}}(t)] = F\left[\int_0^t f(t-\tau) \cdot q_{\text{valós}}(\tau) d\tau\right] = F(f) \cdot F(q_{\text{valós}}) \quad (4)$$

ahol $F(\dots)$ a Fourier-transzformáltat jelenti. Ezekkel a feltételekkel a valós hőfluxus a következőképp számítható:

$$q_{\text{valós}} = F^{-1} \left\{ \frac{F(q_{\text{mért}})}{F(f)} \right\} \quad (5)$$

ahol F^{-1} az inverz Fourier transzformáció jele. A dekonvolúciós számítások során Fourier transzformáció igen nagymértékű zajerősítést eredményez (melyet a 2.-3. ábrán is könnyen észrevehetünk), de ez jellemző más dekonvolúciós eljárásokra is (pl. Van Cittert-féle eljárás). Az $f(t)$ függvényt a következő alakúnak érdemes választani [1-2]:

$$f(t) = C \cdot \exp\left(-\frac{t}{K(T)}\right) \quad (6)$$

Ahol C konstans, ún. normalizáló faktor; $K(T)$ pedig a berendezés időállandója (hőmérsékletfüggő). A berendezés időállandóját olvasztási görbék felvételével állapítottam meg. Nagy tisztaságú (99.999%) indium, ón és cink 1, 2, 5, 10, 20, 50 és 80 K/min-es hevítési sebességekkel felvett olvasztási görbéit kiértékelve megkaptam az időállandó értékét és annak hőmérsékletfüggését.

3. A korrekció bemutatása egy konkrét példa kapcsán

A következő ábrák hidegen hengerelt elektrolitréz próbatetek DSC görbéit mutatják különböző hevítési sebesség mellett dekonvolúcióval és anélkül. Az újrakristályosodás miatti hőfelszabadulás összefüggésbe hozható az átalakult hányaddal, annak segítségével pedig átalakulási kinetikát számolhatunk.

2. ábra A dekonvolúció hatása 20K/min-s hevítési sebességgel végzett kísérlet esetén

3. ábra A dekonvolúció hatása 60K/min-s hevítési sebességgel végzett kísérlet esetén

A változó hőmérsékletű hőkezelések eredményeiből visszaszámolhatók az izoterm kinetika paramétereit. 60 K/min-es hevítési sebesség mellett igen nagymértékben különböznek ezek a paraméterek. Például a 3. ábra szerinti lineáris hevítés melletti átalakulás esetén (a változó hőmérsékletű- izoterm átszámítás után) a következő (Avrami típusú) izoterm kinetikákat kapjuk:

Dekonvolúció nélkül:

$$x = 1 - \exp\left(-1.1988 \times 10^{-5} \cdot t^{2.9}\right)$$

Dekonvolúcióval:

$$x = 1 - \exp\left(-1.135 \times 10^{-5} \cdot t^{3.2}\right) \quad (7-8)$$

A kinetikák 500K-re vonatkoznak, a k sebességi állandó hőmérsékletfüggését itt is az ismert Arrhenius-típusú összefüggés írja le.

4. Összefoglaló

Az eddigi eredmények alapján megállapíthatjuk, hogy a DSC mérési eredmények korrekciója nélkül gyakran torz eredményt kapunk az átalakulási kinetikáról. A korrekció szükségességét az átalakulás paramétereit, a berendezés adatait valamint az általunk megszabott hibahatár dönti el.

Irodalom

- [1] E Moukhina, E. Keisersberger: *Temperature dependence of the time constants for deconvolution of heat flow curves*, Therm. Acta, Vol. 492., 2009., pp. 101-109.
- [2] P. Pananakis, E. W. Abel: *A comparison of methods for the deconvolution of isothermal DSC data*, Therm. Acta, Vol. 315., 1998., pp. 107-119.

Mucsi András, BSc

Munkahely: Óbudai Egyetem, Bánki Donát Gépész és Biztonságtechnikai Mérnöki Kar
Cím: 1081, Magyarország, Budapest, Népszínház u. 8.
E-mail: mucusi.andras@freemail.hu