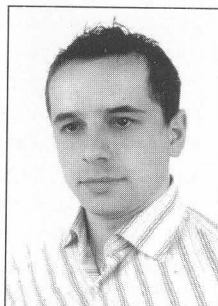


Bogusław OBARA

POLSKA AKADEMIA NAUK, INSTYTUT MECHANIKI GÓROTWORU, PRACOWNIA MIKROMERYTYKI

Rezystometryczne stanowisko pomiarowe**Mgr Bogusław OBARA**

Asystent w Pracowni Mikromerytyki Instytutu Mechaniki Górnotworu Polskiej Akademii Nauk. Absolwent Zakładu Doświadczalnej Fizyki Komputerowej Wydziału Fizyki Uniwersytetu Jagiellońskiego. Obecnie zajmuje się rozwojem i zastosowaniem metod komputerowej analizy obrazu w badaniach struktur skalnych, medycznych i biologicznych. Prowadzi prace nad tworzeniem oprogramowania wykorzystywanego w badaniach naukowych.



e-mail: obara@img-pan.krakow.pl

Streszczenie

Zastosowanie rezystometrii w badaniu kinetyki przemian fazowych, przynosi informacje dotyczące natury badanych procesów, czasów relaksacji oraz ich energii aktywacji. W pracy przedstawiono budowę, adaptację, testowanie i uruchomienie rezystometrycznego stanowiska pomiarowego. Przedmiotem badań testowych było wyznaczenie w związku FePd energii aktywacji przemiany porządek – nieporządek i przemiany magnetycznej oraz temperatury przemiany porządek - nieporządek i temperatury przemiany magnetycznej.

Abstract

Application of resistometry in research of kinetics of phase transitions, brings information concerned on nature of these processes, relaxation times as well as activation energies. This paper shows building, adaptation, tests and activation of resistometric measurement stand. Subject of the test researches was to find activation energy of order-disorder transition and magnetic transition as well as temperature of order-disorder transition and magnetic transition in the FePd compound.

1. Wprowadzenie

Pomiary oporu elektrycznego są bardzo efektywną metodą badania ciał stałych. Opór elektryczny, jako wielkość zależna od zaburzeń periodyczności sieci krystalicznej, jest niezwykle czuły na wszelkiego rodzaju zmiany, zarówno struktury elektronowej, jak również krystalicznej. Stąd zastosowanie pomiarów rezystometrycznych przy badaniu kinetyki przemian fazowych, a w szczególności procesów porządkowania atomowego. Pomiary oporu elektrycznego przynoszą informacje dotyczących natury badanych procesów, czasów relaksacji oraz ich energii aktywacji. Metoda ta jest stosunkowo tania w porównaniu z innymi metodami badawczymi a otrzymanie pełnej informacji o badanych procesach jest znacznie szybsze. Obie te cechy zrodziły pomysł naukowo - dydaktycznego wykorzystania tej metody do badania związków międzymetalicznych.

2. Metoda pomiarowa

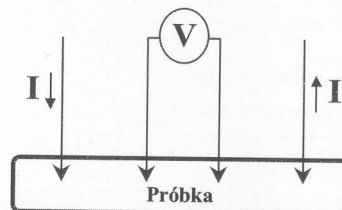
Wszystkie metody badania kinetyki przemian fazowych w stopach metali można podzielić na dwie grupy [1]:

- metody bezpośrednie: mikroskopia optyczna, mikroskopia elektronowa, metody dyfrakcyjne, metody spektroskopowe, metody rezonansowe (efekt Mössbauera, magnetyczny rezonans jądrowy i elektronowy), anihilacja pozytonów,
- metody pośrednie: pomiar oporu elektrycznego, metody kalorymetryczne (termiczna analiza różnicowa, różnicowa kalorymetria skaningowa), pomiar własności magnetycznych, pomiar tarcia wewnętrznego, dylatomia, pomiar twardości.

Metoda zastosowana w pracy to rezystometria. Pomiar zmian oporu umożliwia śledzenie między innymi takich procesów jak: zmiany strukturalne, topnienie, krystalizacja substancji amorficznych, zmiany uporządkowania atomowego, przemiany magnetyczne, utlenianie, dyfuzja. Główne zalety tej metody to: duża czułość, stosunkowo łatwa automatyzacja, możliwość ciągłych pomiarów.

Wadą metody jest czasami fakt, że wiele różnych przemian zachodzących równocześnie w badanym materiale wpływa na zmianę oporu elektrycznego. Utrudnia to znacznie interpretację danych eksperymentalnych.

Pomiary przeprowadza się najczęściej metodą *czteroelektrodową* (rys. 1) użytą również w tej pracy. Elektrody zewnętrzne doprowadzają prąd do próbki, a wewnętrzne służą do pomiaru spadku napięcia na próbce [1].

Rys. 1. Schemat przyłączenia elektrod w metodzie *czteroelektrodowej*.

Aby wyeliminować błędy wynikające z powstania napięcia kontaktowego na połączeniu próbki i elektrody prąd płynie przez próbkę w obu kierunkach, a do obliczenia oporu elektrycznego brana jest wartość średnia spadku napięć na próbce. Cały cykl pomiarowy składa się z pomiaru prądu i napięcia oraz temperatury na próbce dla obu kierunków płynącego przez tę próbkę prądu. Pomiary prowadzone są dla próbki, której temperatura zmienia się w sposób ciągły.

Rezultatem badań próbek związków międzymetalicznych metodą rezystometrii są zależności oporu od temperatury $R(T)$, dla których, w przypadku występowania w badanej próbce przemiany fazowej obserwuje się ich wyraźne zmiany charakteru $R(T)$. Wielkością opisującą zaawansowanie przemiany jest dR/dT a wielkością opisującą szybkość zaawansowania przemiany d^2R/dT^2 . Po przeprowadzeniu kilku pomiarów z różnymi szybkościami grzania Q badanej próbki, bada się zależność temperatury T_p - w której przemiana przebiega najszybciej (ekstremum $d^2R/dT^2(T)$), od Q .

Do wyznaczenia energii E aktywacji posłużono się metodą Kissingera [2], której końcowym wnioskiem jest wzór:

$$\ln \left[\frac{Q}{(T_p)^2} \right] = \frac{E}{RT_p} \quad (1)$$

gdzie:

- E – energia aktywacji przemiany,
- R – stała gazowa,
- T – temperatura bezwzględna,
- T_p – temperatura w której przemiana przebiega najszybciej,
- $T = T_0 + Qt$ gdzie: T_0 – temperatura początkowa, t – czas a Q to szybkość grzania.

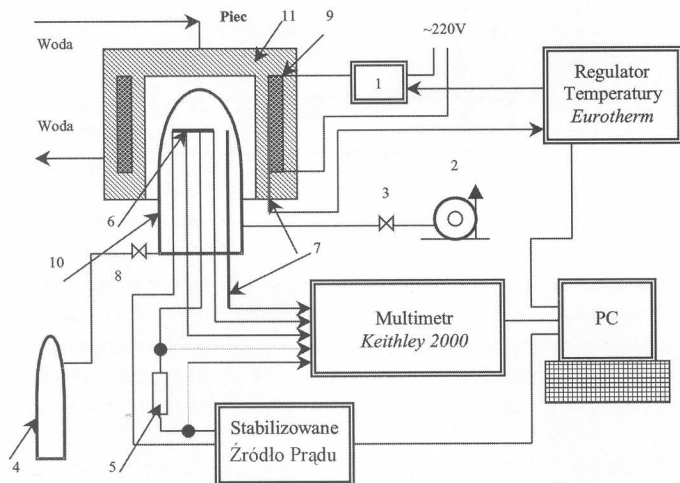
Wykres zależności $\ln(Q/(T_p)^2)$ w funkcji $1/RT_p$ dla różnych Q powinien być linią prostą, z nachylenia której można wyznaczyć energię aktywacji.

W obszarze badanych przemian wykresy temperatury od czasu były liniowe, z tych wykresów wyznaczane były szybkości wzrostu temperatury Q . Następnie po dwukrotnym zróżniczkowaniu oporu elektrycznego badanych próbek po temperaturze zostają wyznaczone temperatury T_p . Mamy więc wszystkie wielkości potrzebne do wyznaczenia ze związku {1} energii aktywacji procesów zachodzących w badanych stopach.

W dalszej części pracy została rozróżniona temperatura T_p obliczana z metody Kissingera, ze względu na proces dla którego jest wyznaczana: T_{pn} – dla przemiany porządek - nieporządek, T_{pm} - dla przemiany magnetycznej.

3. Aparatura pomiarowa

Schemat zbudowanej aparatury pomiarowej przedstawiono na rys. 2. Do części termicznej układu należy piec grzewczy o mocy 1000W. Dla poprawienia stabilności cieplnej i możliwości szybkiego obniżania temperatury jest on chłodzony stałym przepływem wody. Cały piec składa się z płaszczu zewnętrznego z osłoną termiczną (11) i uzwojenia grzewczego (9). Piec jest nasuwany na komorę pomiarową, wewnątrz której znajduje się badana próbka (6). Elektrody doprowadzające prąd i mierzące napięcie na próbce, jak i termopara, wyprowadzone są na zewnątrz komory. Z wnętrza komory pomiarowej, poprzez pompę próżniową (2), następuje odpompowanie powietrza a następnie doprowadzenie gazu obojętnego (argon) (4). Obie te czynności sterowane są zaworami elektromechanicznymi (3,8).



Rys. 2. Schemat zbudowanego stanowiska pomiarowego: 1-układ sterowania mocą, 2-pompa próżniowa, 3-zawór elektromechaniczny, 4-butla z gazem obojętnym, 5-opornik wzorcowy, 6-badana próbka, 7-termopara, 8-zawór elektromechaniczny, 9-uzwojenie grzewcze, 10-komora pomiarowa, 11-osłona termiczna.

Temperaturą pieca steruje regulator temperatury *Eurotherm Controls 2408* poprzez układ sterowania mocą pieca (1). Podstawą działania regulatora *Eurotherm* jest algorytm PID. Dobór odpowiednich parametrów regulacji jest dokonywany automatycznie przez regulator *Eurotherm*, metodą odpowiedzi skokowej.

Termopara (7) typu K umieszczona jest w pobliżu badanej próbki, pomiędzy jej końcówkami mierzone jest (przez multimetr *Keithley*) napięcie potrzebne do wyznaczenia temperatury próbki. Druga termopara mierzy temperaturę uzwojenia grzewczego pieca i jest wykorzystywana do regulacji temperatury. Zimne końce termopar umieszczone są w stałej temperaturze ok. 0°C, w mieszaninie lodu i wody. Próbka zasilana jest stabilizowanym źródłem prądu.

Urządzeniem mierzącym napięcia i prądy na oporniku wzorcowym i badanej próbce oraz na termoparze jest multimetr cyfrowy *Keithley 2000*. Jest to miernik z wbudowanym interfejsem RS 232 dającym możliwość jego programowania. Wyboru kanału pomiarowego, jak i odczyt z multimetru dokonuje się po otrzymaniu rozkazu (w języku *SCPI*) z komputera. Multimetr ten wykorzystywał trzy z dziesięciu swoich kanałów pomiarowych. Przez pierwszy kanał *Keithley* mierzono napięcie na próbce, przez drugi napięcie na termoparze a przez trzeci prąd na oporniku wzorcowym. Pomiar tych trzech wielkości dokonywany był w kolejności kanałów, na które były one podawane. Samo przełączanie między kanałami było dokonywane przez programowe podanie odpowiednich komend w języku *SCPI* do multimetru.

Całością procesu pomiarowego steruje specjalnie do tego celu stworzone oprogramowanie w języku C++, pracujące na komputerze klasy PC. Za cały proces regulacji temperatury pieca od-

powiada regulator cyfrowy *Eurotherm Controls 2408* programowany ręcznie lub poprzez program *IPS* pracujący na komputerze.

4. Wyniki pomiarów

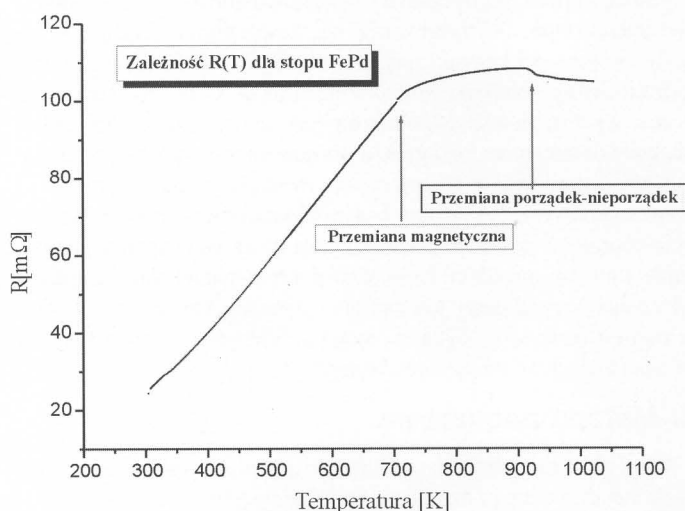
Przedmiotem badań testowych było wyznaczenie w związku międzymetalicznym FePd:

- energii aktywacji przemiany porządek – nieporządek
- energii aktywacji przemiany magnetycznej
- temperatury przemiany T_m porządek - nieporządek
- temperatury T_c przemiany magnetycznej.

Aby zapewnić podobne warunki początkowe każdego pomiaru, próbkę poddano wygrzewaniu przez 30 godzin w stałej temperaturze: 10K poniżej temperatury przemiany porządek – nieporządek tego związku.

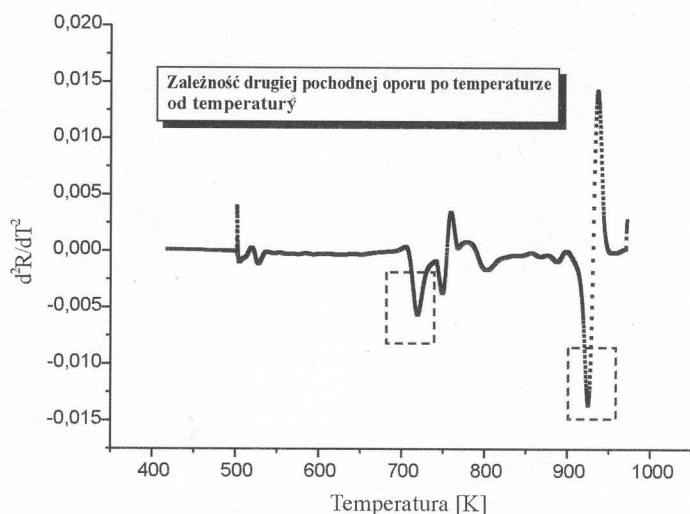
Następnie próbka miała obniżaną temperaturę do temperatury pokojowej w czasie 6 godzin. Dla tak przygotowanej próbki badano zachodzące w niej przemiany porządek-nieporządek i magnetyczną poprzez poddanie próbki liniowemu podwyższaniu temperatury z różnymi szybkościami, w zakresach temperatur (573K ÷ 1073K) wynikających z diagramu fazowego tego układu.

Na rys. 3 przedstawiono zależności oporu od temperatury wybranego przebiegu. W celu wyznaczenia temperatur T_{pn} i T_{pm} w których przemiana magnetyczna i porządek-nieporządek przebiegają najszybciej, wyznaczono numerycznie drugą pochodną d^2R/dT^2 dla wszystkich przebiegów eksperymentalnych o różnych szybkościach liniowego podwyższania temperatury. Do obliczenia drugiej pochodnej wykorzystano metodę liniowej regresji ważonej [4]. Wyznaczoną numerycznie drugą pochodną dla jednego z przebiegów eksperymentalnych przedstawia rys. 4. Do wyznaczenia dokładnych temperatur T_{pn} i T_{pm} dla danej szybkości liniowego podwyższania temperatury dopasowujemy do zaznaczonych minimów (rys.4) drugiej pochodnej, krzywą Gaussa. Wyznaczenie temperatur T_{pn} dla jednego z pomiarów przedstawia rys. 5. Wyznaczone w ten sposób temperatury T_{pn} i T_{pm} dla wszystkich wykonanych pomiarów przedstawiono w tab.1.

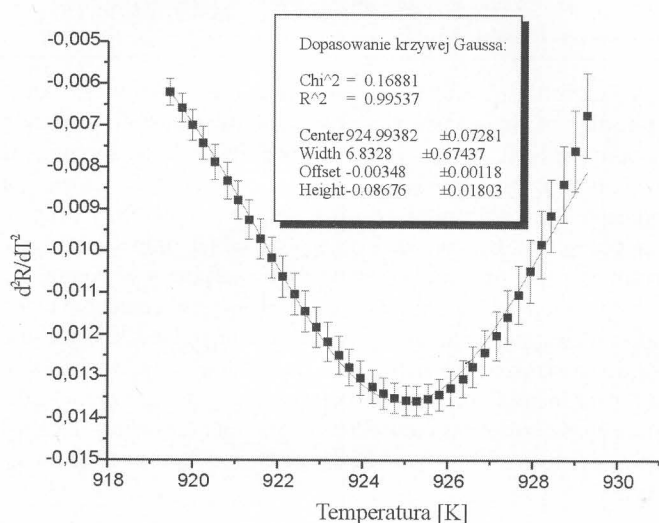


Rys. 3. Zależność oporu elektrycznego od temperatury próbki FePd podwyższaniu temperatury z szybkością 452,83 K/h.

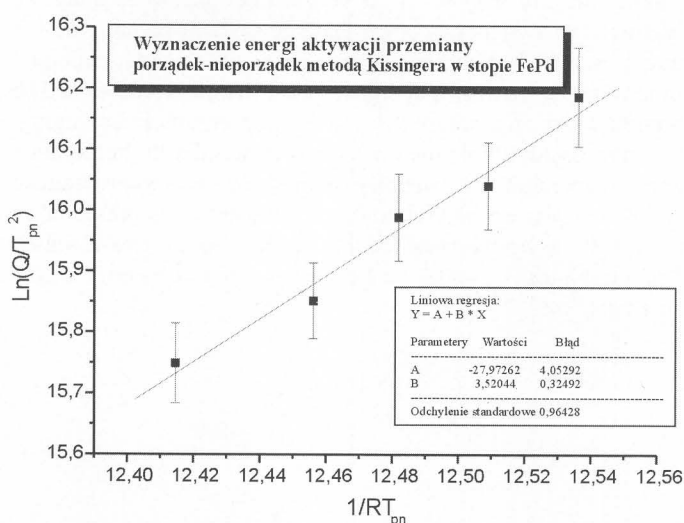
Mając wyznaczone temperatury T_{pn} i T_{pm} dla różnych szybkości liniowego podwyższania temperatury (tab. 1), możemy wyznaczyć diagramy Kissingera przemiany magnetycznej (rys. 6) i porządek-nieporządek. Do wykresu zależności $\ln(Q/(T_{pn})^2)$ w funkcji $1/RT_{pn}$ dla różnych Q została dopasowana linia prosta, z nachylenia której możemy wyznaczyć energię aktywacji porządek – nieporządek (podobnie dla przemiany przemiany magnetycznej). Wyznaczona energia aktywacji przemiany porządek – nieporządek $E_{pn} = 3,52 \text{ eV}$ z niepewnością rozszerzoną $0,32 \text{ eV}$ a przemiany magnetycznej wynosi $E_m = 0,51 \text{ eV}$ z niepewnością rozszerzoną $0,05 \text{ eV}$ układu FePd.



Rys. 4. Zależność drugiej pochodnej oporu po temperaturze od temperatury dla próbki FePd.



Rys. 5. Dopasowanie krzywej Gaussa.



Rys. 6. Zależność $\ln(Q/(T_{pm})^2)$ w funkcji $1/RT_{pm}$ dla przemiany magnetycznej próbki FePd.

Aby wyznaczyć temperatury obu przemian, dokonano ekstrapolacji szybkości liniowego podwyższania temperatury próbki do zera dla wyznaczonych wcześniej temperatur (tab. 1). Wyznaczone temperatury przemian to:

- 920 K z niepewnością rozszerzoną 4 K temperatura T_m przemiany porządek-nieporządek; zgadza się w granicach niepewności z wynikiem otrzymanym w niezależnych badaniach [5],
- 717 K z niepewnością rozszerzoną 3 K temperatura T_c przemiany magnetycznej.

Tab. 1. Wyznaczone temperatury T_{pn} i T_{pm} dla próbki FePd i dla liniowego podwyższania temperatury z szybkościami Q .

Szybkość grzania Q [K/h]	Temperatura przemiany porządek – nieporządek T_{pn} [K]	Temperatura przemiany magnetycznej T_{pm} [K]
40,67	919,12	717,02
62,46	921,13	717,15
171,42	923,61	719,28
452,83	924,99	721,01
800,11	928,60	724,21

Weryfikacja wyznaczonych energii aktywacji dla próbki FePd z innymi niezależnymi pomiarami była niemożliwa z powodu braku danych literaturowych na temat badanych przemian w tej próbce.

5. Analiza niepewności pomiarów

Uzyskane wyniki pomiarów obarczone były dwiema grupami niepewności: pomiarów bezpośrednich i rozszerzonych. Niepewności pomiarów bezpośrednich wynikały z dokładności pomiarowej dwóch urządzeń: termopary i multimetru *Keithley*. Niepewność pomiaru bezpośredniego przy użyciu termopary typu K wynosiła: 1,5 K w zakresie temperatur od 233 K do 648 K i 4 K w zakresie temperatur od 648 K do 1273 K, a niepewność bezpośredniego pomiaru oporu elektrycznego badanej próbki przy użyciu multimetru wynosiła $10^{-6}\Omega$.

Niepewności rozszerzone związane były z matematycznym opracowaniem wyników bezpośrednich pomiarów i obliczane były dla współczynnika rozszerzenia 2, określającego przedział o poziomie ufności 95%. [7]

6. Podsumowanie

Zastosowanie metody pomiaru oporu elektrycznego związane z uporządkowaniem atomowym jest dobrą, szybką i stosunkowo tanią techniką wyznaczania temperatur krytycznych przemian: porządek-nieporządek, porządek-porządek, magnetycznej oraz ich energii aktywacji. Przeprowadzone pomiary dowodzą wysokiej jakości i czułości stanowiska pomiarowego. Aparatura, której budowa, uruchomienie i testowanie były przedmiotem pracy charakteryzuje się dobrymi parametrami, a eksperymenty wykonane przy jej użyciu dają bardzo dobre i dokładne rezultaty. Wyniki uzyskane w dotychczasowych doświadczeniach doskonale zgadzają się z wynikami uzyskanymi przez niezależne placówki badawcze (temperatura przemiany porządek-nieporządek w związku FePd). Powyższe stanowisko jest aktualnie w pełni wykorzystywane w celach naukowo - dydaktycznych w II Pracowni Fizycznej Instytutu Fizyki Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie.

7. Literatura

- [1] A.Oleś: Metody doświadczalne fizyki ciała stałego. WNT, Warszawa 1998
- [2] H. E. Kissinger: J. Rev. NBS 1956 nr 57
- [3] W.A Johnson and K. F. Mehl: Trans. Am. Inst. Mining Met. Engins. 1981 nr 135
- [4] R. Respondowski: Opracowanie wyników pomiarów fizycznych. Katowice 1996
- [5] T. Ichitsubo: Effect of Applied Stress on fcc – L10 Transformation of FePd Single Crystal. Materials Transformations Jim 1998 nr 39
- [6] O. Kubaschewski: Iron Binary Phase Diagram. Berlin 1982
- [7] Główny Urząd Miar: Wyrażenie niepewności pomiaru: Przewodnik. Warszawa 1999

Title: Resistometric measurement stand.

Artykuł recenzowany