

Mérési jegyzőkönyv:

Kalorimetria

Rakya Péter

mérőtársak: Mezei Márk és Pósfai Márton

mérés időpontja: 2007. március 8.
leadás időpontja: 2007. március 22.

Mérésvezető:
Groma István

1. Bevezetés

A kalorimetria az anyagban lezajló termodinamikai folyamatok nagyon hatékony vizsgálati módszere. A mérés alapelve, hogy egy programozhatóan változtatható hőmérsékletű kályhában két mintát helyezünk el, majd a kályhát programozott módon fűtjük és mérjük a két minta közötti hőmérsékletkülönbséget. A minták közül az egyik a vizsgálandó anyag, a másik pedig egy ismert termikus tulajdonságú referencia-minta. Megmutatható, hogy amennyiben a hőmérsékletkülönbség kicsi, addig az jó közelítéssel arányos a két minta fűtési teljesítményének különbségével. Megfelelő visszacsatolással a két minta között a kicsi hőmérsékletkülönbség fenntartható. A modern kaloriméterekben ezt általában két módon érik el. Az egyik megoldás az, hogy a mintákat összekötik egy jó hővezetővel. Ezt szokásos „heat flow” kaloriméternek nevezni, mivel a két minta közötti természetes hőáram biztosítja a hőmérsékletkülönbség csökkentését. A másik módszer az, hogy a két mintát kívülről különbözőképpen fűtjük úgy, hogy elektronikus (esetleg szoftveres) negatív visszacsatolással biztosítjuk a hőmérsékletkülönbség csökkentését. Ezt „power compensated” kaloriméternek nevezzük.

A laboratóriumban egy „power compensated” elven működő kaloriméterrel dolgoztunk. A berendezés vezérlése és az adatgyűjtés számítógépen keresztül történt egy Real-Time Linux operációs rendszeren keresztül. Ez az operációs rendszer lehetővé teszi mintegy 10 kHz frekvenciával történő adatgyűjtést és vezérlést.

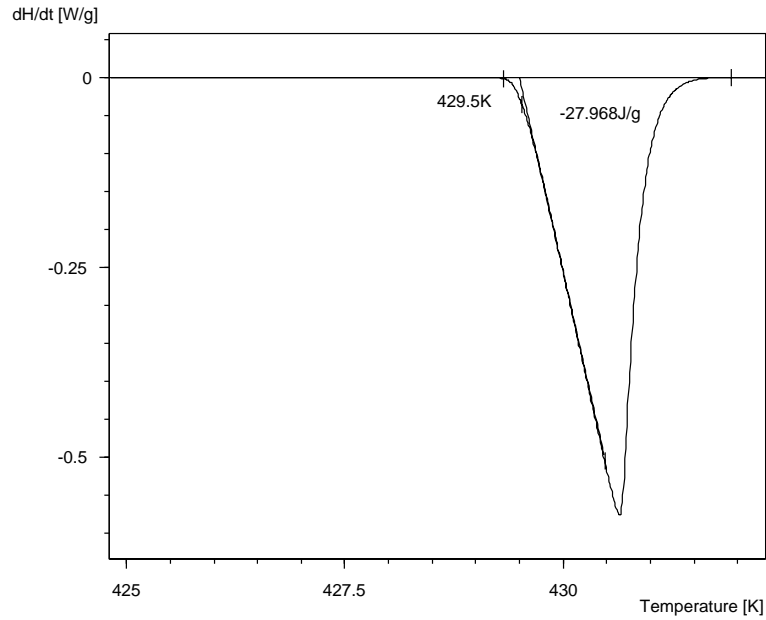
2. Mérési feladatok

2.1. *In* olvadáspontjának mérése

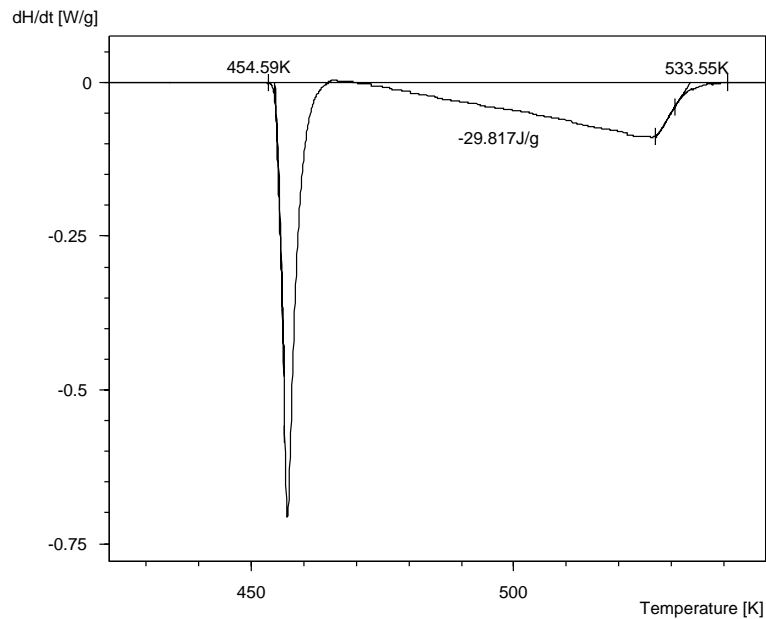
Az első feladatunk az *In* olvadáspontjának a meghatározása volt. A mintára és a fűtésre vonatkozó adatok az alábbiak voltak:

A minta anyaga:	<i>In</i>
A minta tömege:	23.44 mg
Fűtési tartomány:	(425 – 435) K
Fűtési sebesség:	1 K/min
Olvadáspont:	429.5 K
Olvadáshő:	27.968 J/g

A kimenő jel a minta entalpiájának változásával (időderiváltjával) arányos. Az *In* olvadását szemléltető függvénygrafikon az 1. ábrán látható. Az olvadáspontot a felfutó szakaszra illesztett egyenes és az alapvonal metszéspontja határozza meg, míg az olvadáshőt az alapvonal és a jel közé eső területből, integrálással számítottuk ki. A kiértékelő program lehetőséget nyújt megfelelő simaságú alapvonal illesztésére (méréseink csak annyira pontosak, amennyire az alapvonal egyértelmű), így a jelből levonva az alapvonalat pontosan integrálhatunk. Megjegyezzük, hogy tiszta anyag olvadáspontjának és olvadáshőjének meghatározása a kaloriméter hőmérséklet- és a mért jelhez tartozó teljesítmény kalibrációjának szempontjából is lényeges.



1. ábra. *In* kimenő jele a kályha hőmérsékletének függvényében az illesztett adatokkal



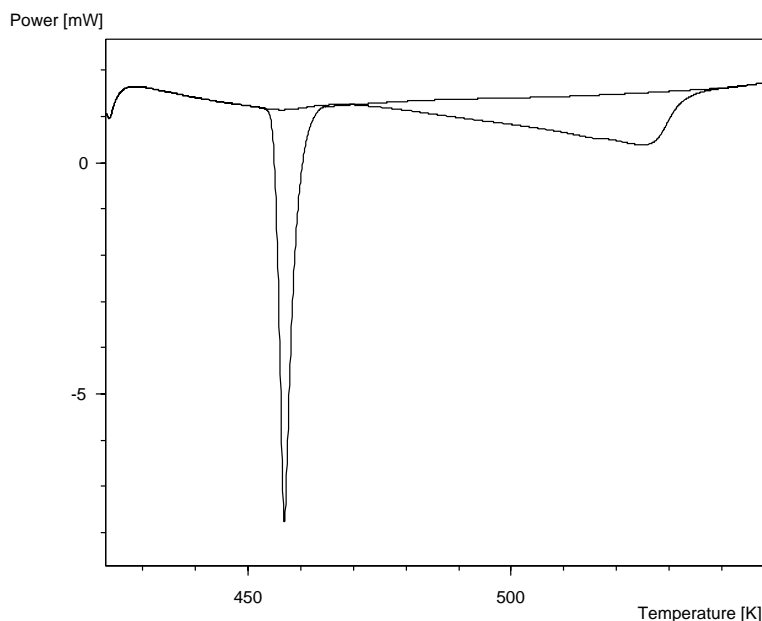
2. ábra. *Sn – Pb* ötvözet olvadása során létrejövő entalpiaváltozás a kályha hőmérsékletének függvényében.

2.2. *Sn – Pb* ötvözet oladásának vizsgálata

Ebben a mérési feladatban az *Sn – Pb* ötvözet oladását figyeltük meg. Ötvözetek esetében az olvasztási görbe különbözik a tiszta anyagokétól. A mintára és a fűtésre vonatkozó adatok az alábbiak voltak:

A minta anyaga:	<i>Sn – Pb</i> ötvözet
A minta tömege:	12,58 mg
Fűtési tartomány:	425 – 550 K
Fűtési sebesség:	10 K/min
Szolidusz hőmérséklet:	454,59 K
Likvidusz hőmérséklet:	533,55 K
Olvadáshő:	29,817 J/g

A méréshez tartozó grafikont a 2. ábra szemlélteti. Érdekesnek találtuk itt a teljesítménykülönbség ábrázolását is, ugyanis a 3. ábrán kitűnően látszik, hogy két külön alapvonalat kellett illeszteni.



3. ábra. *Sn – Pb* ötvözet olvadása során létrejövő teljesítménykülönbség a kályha hőmérsékletének függvényében.

2.3. Fémüveg átkristályosítása

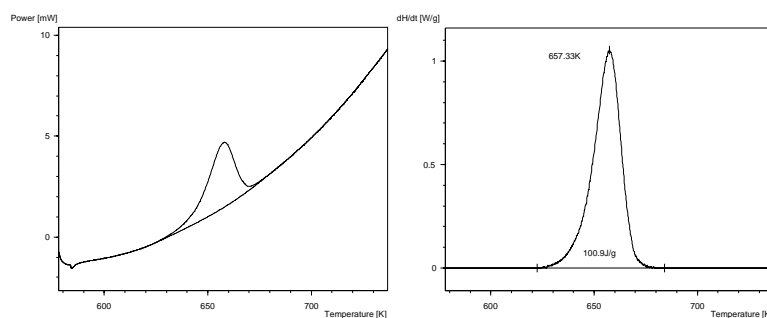
A fémüveg amorf szerkezetű fém. Többek között előállíthatóak a kristályos szerkezetű fémek megolvasztott állapotából hirtelen hűtéssel. A fémüveg jól használható transzformátormagokban, valamint olyan nagyon erős alkatrészek kialakításában (porkohászati eljárással), mint pl. a fogaskerekek.

A rendelkezésünkre bocsátott fémüveg minta szobahőmérsékleten amorf szerkezetű, melyet ha melegíteni kezdünk, átkristályosodik. Ez a folyamat termikusan aktivált folyamatként írható le. A kialakuló szemcsék méretnövekedését Johnson, Mehl, Avrami és Kolmogorov írta le az ún. kiterjesztett térfogat hipotézissel. A JMAK kinetikának nevezett leírás szigorúan csak izoterm

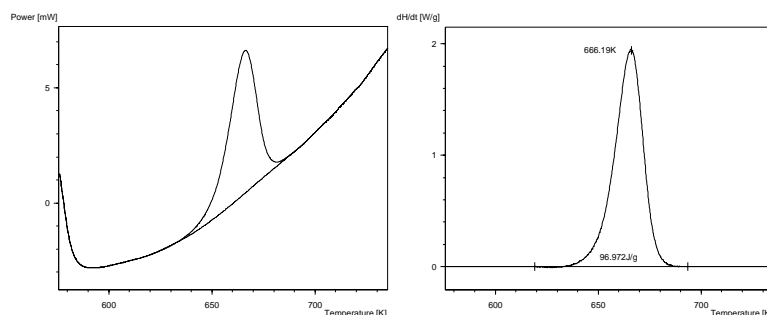
esetre vonatkozik, a kaloriméteres alkalmazásokhoz megfelelő általánosítást Kemény végezte el. A kapott elméleti függvény paramétereit közül az aktivációs energia igen pontosan meghatározható, ha az alábbi módon transzformált változókra egyenest illesztünk:

$$\ln v = a - 1,052 \frac{Q}{R T_{max}} \quad (1)$$

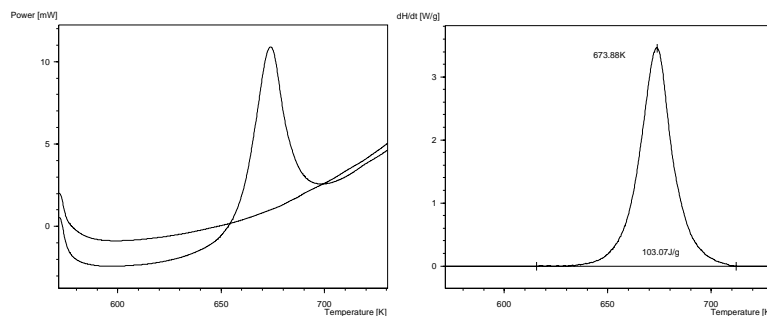
A fémüveg átkristályosodását különböző v fűtési sebességek mellett megmérve különböző T_{max} értékeket kaptunk, amelyekből egyenes illesztésével meg tudtuk határozni Q értékét. A módszer használhatósága azon múlik, hogy a mindegyik vizsgált minta hasonló szerkezetű legyen. Ezt a görbék alatti területek összehasonlításával ellenőriztük, és kielégítő egyezést kaptunk. A harmadik mérésnél a már átkristályosodott mintát újra felfűtöttük, és a várakozásnak megfelelően sima görbét kaptunk. A fűtésekhez tartozó grafikonok a 4. ábrán láthatóak.



(a) 1. minta, teljesítménykülönbség (b) 1. minta, entalpiaváltozás



(c) 2. minta, teljesítménykülönbség (d) 2. minta, entalpiaváltozás

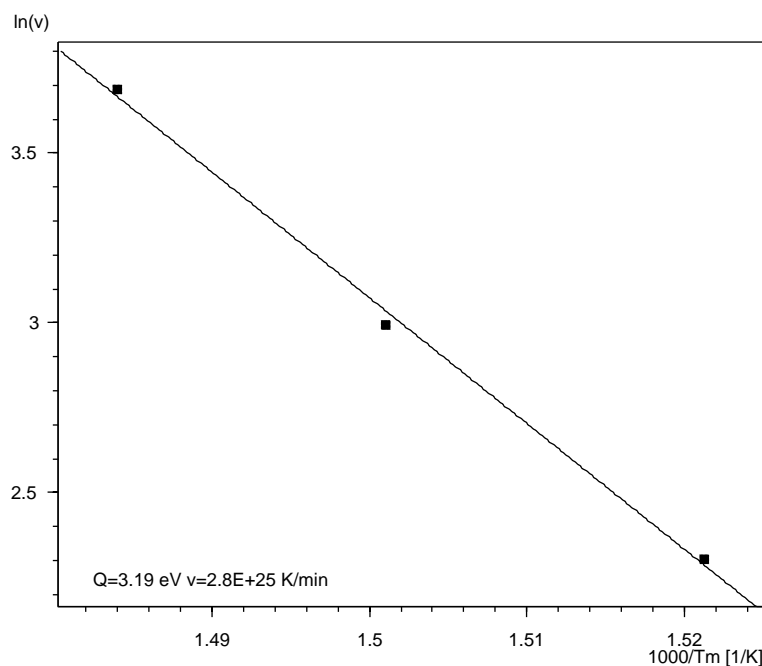


(e) 3. minta, teljesítménykülönbség kétszeri felfűtés (f) 3. minta, entalpiaváltozás

4. ábra. A három minta kimenő jelei

A fémüveg átkristályosítása 570 – 730 K tarományban				
Minta sorszám	Tömeg m [mg]	Fűtési sebesség ν [K/min]	\widehat{Q} [J/g]	T_{max} [K]
1	3,08	10	100,9	657,33
2	3,18	20	96,972	666,19
3	3,08	40	103,07	673,88

Az (1) egyenlet alapján illesztett egyenes az 5. ábrán látható. Az aktivációs energiára kapott



5. ábra. Az illesztett egyenes

érték pedig:

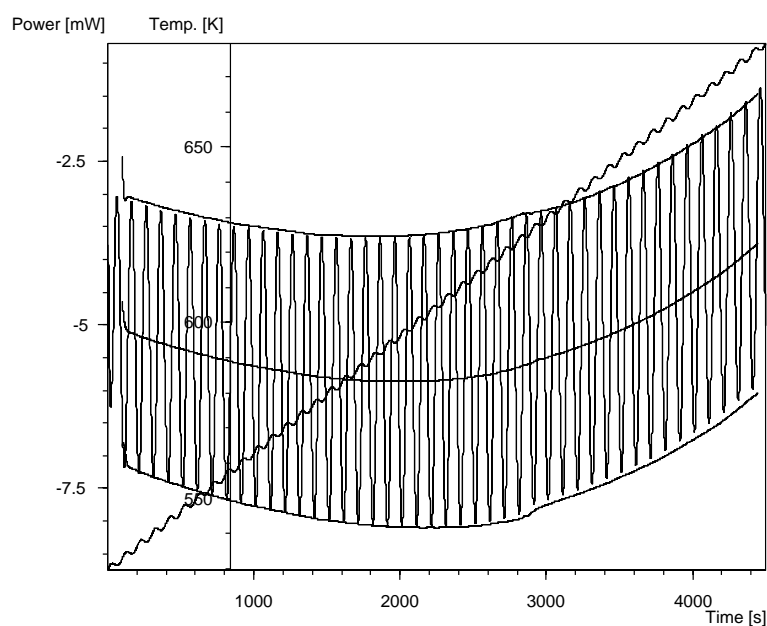
$$Q = 3.19 \text{ eV} .$$

2.4. *Cu* fajhőjének mérése

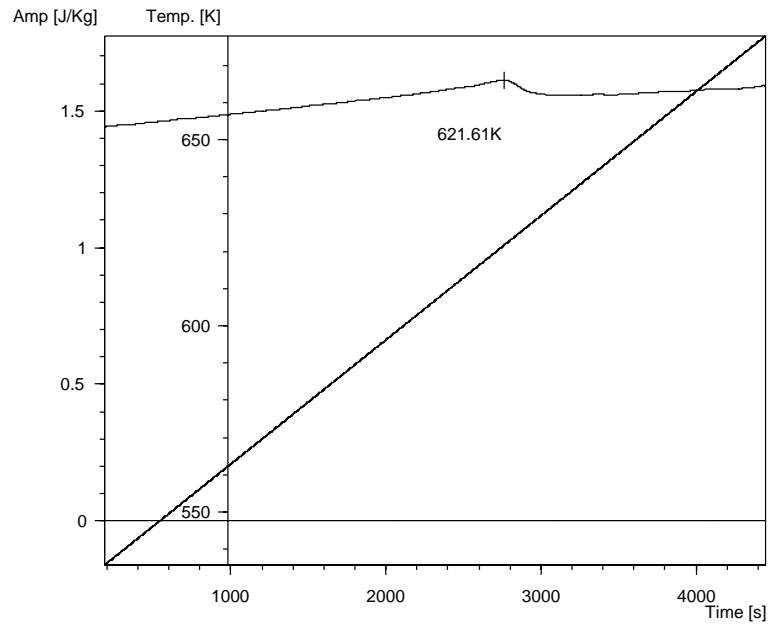
Ebben a mérésrészben csak az egyik mintatartóba helyeztünk el mintát. Amennyiben a mintában nem történik fázisátalakulás, a kimenő jel a minta fajhőkülönbségével hozható lineáris kapcsolatba. Tehát üres és teli mintatartónál felvéve a termogramot a különbségből meghatározható a fajhő, ha azzal a feltevéssel élünk, hogy az alapvonal a két mérés esetén megegyezik. Ez igen durva hipotézis, az ebből fakadó hibát küszöböli ki a modulált DSC metodika. A módszer lényege, hogy a lineárisan növekedő hőmérséklethez egy 0.01 Hz frekvenciájú, ~ 1 K amplitudójú szinuszjelet adunk. Ekkor a kimeneten a lassan változó válaszjel mellett megjelenik egy modulált komponens is (6. ábra). A modulált komponens amplitudója arányos a referencia oldal és a minta fajhőkülönbségével, így az átlagolt jel és az amplitudó különbségképzésével szétválasztottuk a reverzibilis és az irreverzibilis folyamatokat. Az így meghatározott *Cu* fajhőjét a 7.

és 8. ábrák szemléltetik. (A 8. ábrán jól megfigyelhető a Cu λ -pontja is.) A mintára és a fűtésre vonatkozó adatok az alábbiak voltak:

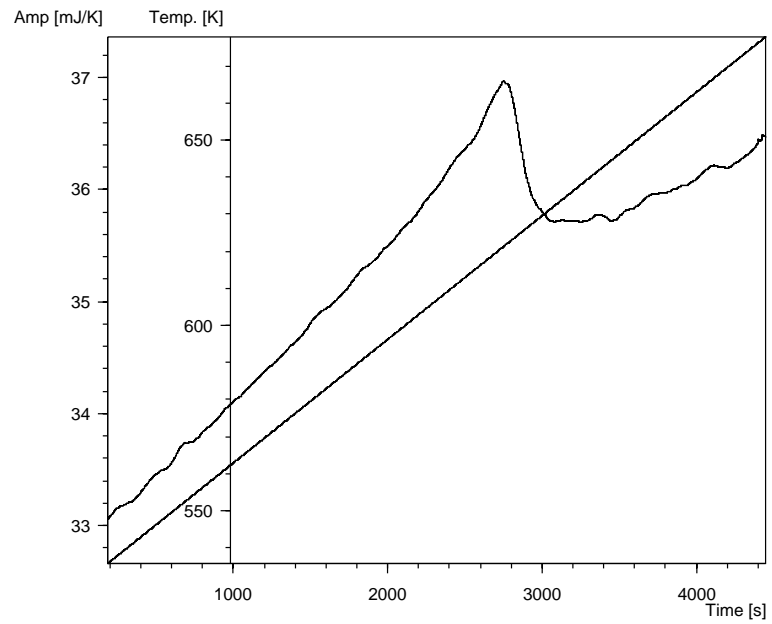
A minta anyaga:	Cu
A minta tömege:	22.93 mg
Fűtési tartomány:	530 – 680 K
Fűtési sebesség:	2 K/min
A moduláció frekvenciája:	0.01 Hz
A moduláció amplitudója:	1 K
Curie pont hőmérséklete:	621.61 K



6. ábra. A kimenő jel burkolóval az idő függvényében.



7. ábra. A *Cu* fajhője a Curie-ponttal az idő függvényében.



8. ábra. A *Cu* fajhőjének változása (nagyított grafikon) az idő függvényében.