
Kalorimetria

Korszerű vizsgálati módszerek

jegyzőkönyvet készítette:

Asztalos Bogdán

mérés időpontja: 2019. 04. 04.

mérőtársak: Boldizsár Bálint, Molnár Janka

mérésvezető: Groma István, Kovács Alajos

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	2
2. Mérés leírása	2
3. Indium olvadása	2
4. SnPb ötvözet olvadása	3
5. Fémüveg átkristályosodása	5
6. Nikkel fajhője és Curie-pontja	8

1. Bevezetés

A mérés során az anyagtudományban igen elterjedt, és széles körben alkalmazott vizsgálati módszert, a kalorimetriát ismerhettük meg közelebbről. Kalorimetriai vizsgálatok során az anyag különböző hőeffektussal járó folyamatok paramétereit mérhetjük meg, amely az anyag későbbi tanulmányozása és felhasználása során is rendkívül hasznos lesz.

2. Mérés leírása

A laborgyakorlat során az ún. *Differential Scanning Calorimeter* (rövidítve *DSC*) módszert használtuk, amelynek lényege, hogy a vizsgálandó mintát és egy referenciamintát egyszerre fűtünk úgy, hogy a hőmérsékleteik átlaga lineárisan változzon. A minták hőmérsékletét folyamatosan mérve, programozható, hogy milyen módon fűtsük őket, így a mérhető mennyiségek a minták hőmérséklete és a hőközlési teljesítmény lesz. Ezekből, a minták különböző hőváltozással járó effektus tulajdonsága kimérhető.

A mérésünk során 4 effektust vizsgáltunk: indium (tiszta anyag) minta olvadását, SnPb ötvözet (összetett anyag) olvadását, fémüveg átkristályosodását és a nikkel minta irreverzibilis viselkedését. Ezek pontos részletei, és elméleti háttere megtalálható a mérésleírásban [1], ebben a jegyzőkönyvben az adott jelenség vizsgálatánál csupán a legfontosabb eredményeket használjuk fel.

3. Indium olvadása

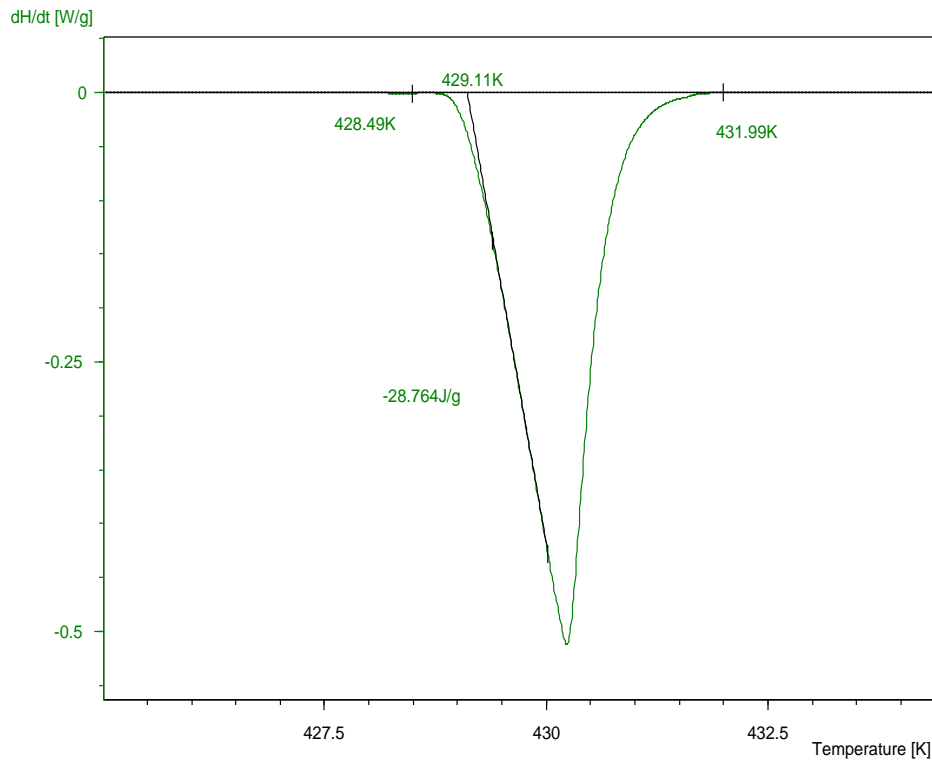
A mérés első részében egy 23,44 mg tömegű indiumminta olvadását vizsgáltuk. A kaloriméter hőmérséklete 425 K-ről 435 K-re melegedett 1 K/min sebességgel. Az 1. ábrán ábrázoltuk a folyamat mért termogramját, alapvonal korrekcióval. A minta olvadásának véges ideje miatt a kapott csúcsnak is lesz véges szélessége, viszont a felfutó élre egyenes illeszthető:

$$w = -\frac{1}{R_{r.*}}(T - T_m) + w_{bas} \quad (1)$$

egyenlettel. Elméleti megfontolások szerint az illesztett egyenes az alapvonalat a minta olvadáshőjénél metszi, míg a görbe és az alapvonal által bezárt terület (a minta tömegével normálva) az olvadáshő. A laborban használt gépen lévő szoftver segítségével kiértékelve a grafikont, az alábbi értékeket kaptuk:

$$T_{\text{In olv}} = 429,11 \text{ K} \quad (2)$$

$$Q_{\text{In olv}} = 28,764 \frac{\text{J}}{\text{g}} \quad (3)$$



1. ábra. Az In minta olvadásának termogramja

Az irodalmi értékek: $T_{\text{In olv}}^{\text{irod}} = 429,8 \text{ K}$ és $Q_{\text{In olv}}^{\text{irod}} = 28,47 \frac{\text{J}}{\text{g}}$ [2], amikkel elég nagy pontossággal megegyeznek.

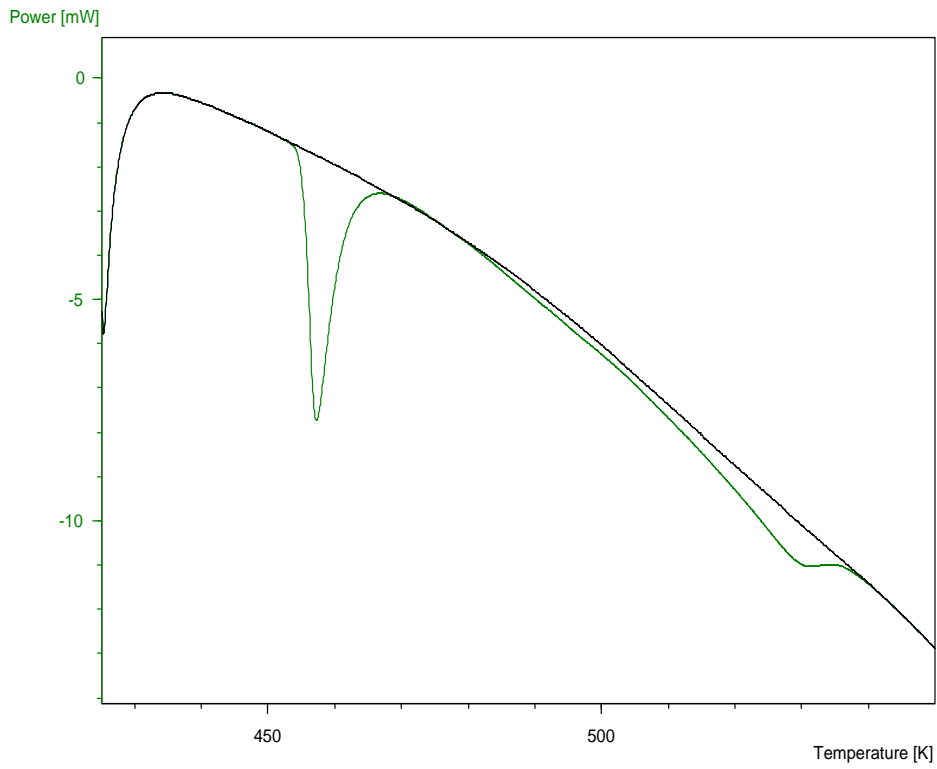
4. SnPb ötvözet olvadása

Az indium után egy 12,58 mg tömegű SnPb ötvözet olvadását is megvizsgáltuk. Mivel ez nem egyféle anyag, hanem ötvözet, ezért az olvadás effektus is bonyolultabb, mint az ötvözet esetében. A melegítést ebben az esetben 425 K-től 550 K-ig végeztük 10 K/min sebességgel, és az effektus termogramját a 2. ábrán ábrázoltuk, majd a 3. ábrán az alapvonal-korrekciót is elvégeztük.

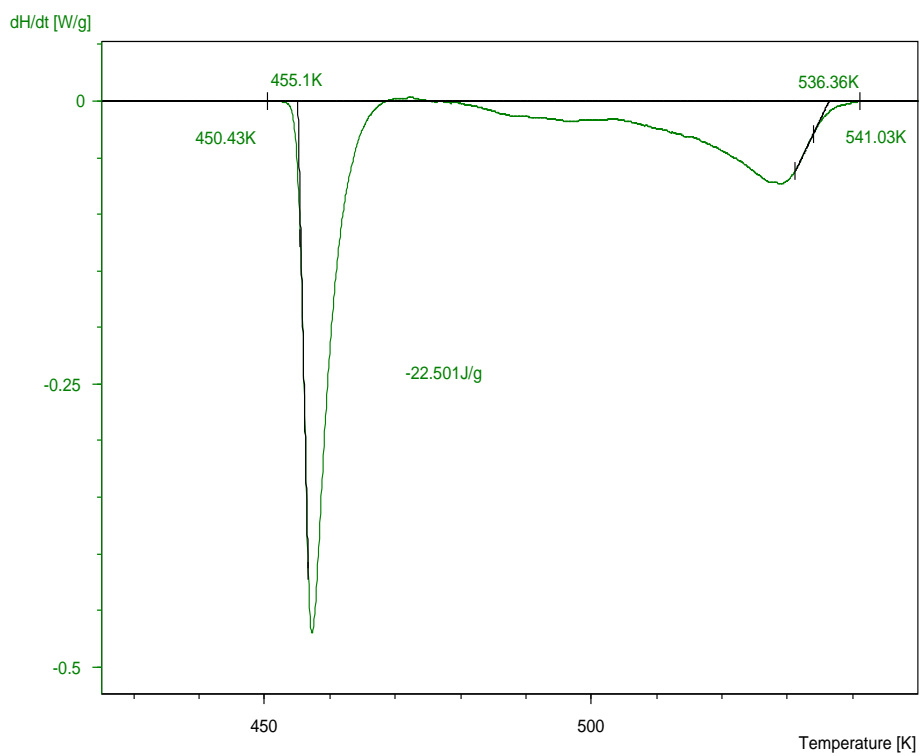
Az olvadás termogramja a várakozásnak megfelelően egy ötvözet termogramjának felel meg, tehát nincsen egy egyértelmű olvadási hőmérséklet, hanem bizonyos hőmérsékleti tartományon az egyik összetevő folyadék, míg a másik szilárd állapotban van jelen. A két határhőmérsékleti pont a szolidusz és likvidusz hőmérséklet. A kiértékelő szoftver segítségével ezúttal is egyenesillesztéssel meghatároztuk az olvadáshoz tartozó hőmérsékleteket, de ezúttal a termogram mindkét felfutására egyenest kellett illeszteni. A kapott értékek:

$$T_{\text{SnPb}}^{\text{szol}} = 455,1 \text{ K} \quad (4)$$

$$T_{\text{SnPb}}^{\text{lik}} = 536,4 \text{ K} \quad (5)$$



2. ábra. Az SnPb minta olvadásának termogramja



3. ábra. Az SnPb minta olvadásának termogramja az alapvonal-korrekció után

mérés	m_{minta} [mg]	v [K/min]
1	3,83	40
2	3,86	20
3	3,71	10

1. táblázat. A fémüveggel végzett mérések paraméterei

Az teljes folyamatra vett olvadáshő is meghatározható a görbe alatti területből:

$$Q_{\text{In olv}} = 22,501 \frac{\text{J}}{\text{g}} \quad (6)$$

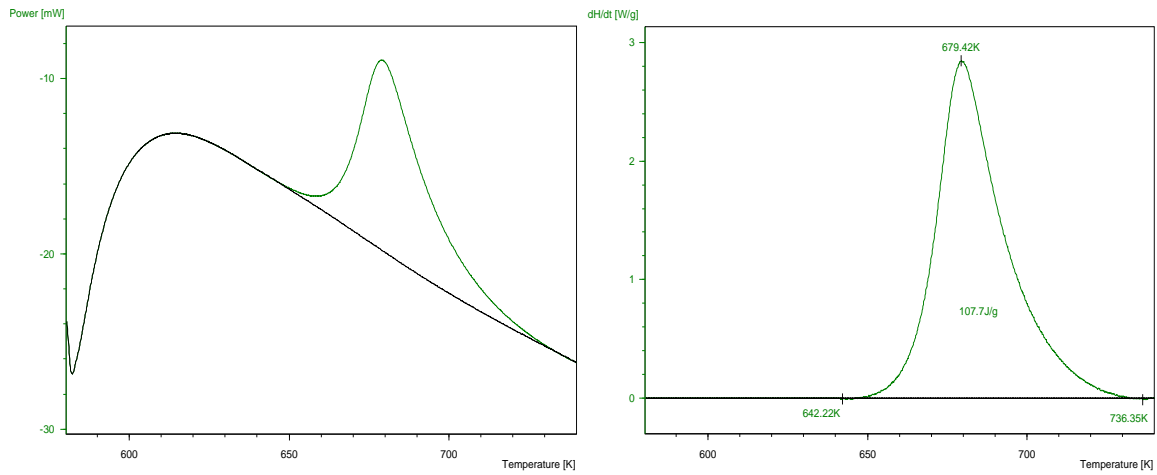
Mivel a szolidusz és likvidusz hőmérsékletek pontos értéke az ötvözet pontos összetételétől függ, ezért ez a termodinamikai vizsgálat alkalmas arra, hogy a minta összetételét is megkapjuk. Egy SnPb olvadási adatait tartalmazó táblázat alapján [3], a kapott hőmérséklet értékek akkor jellemzik az ötvözetet, ha az ón-ólom arány benne 25%-75% és 30%-70% között van. Mivel a mért likvidusz hőmérséklet pontosan a két arány esetén lévő irodalmi érték között van, ezért közelítőleg azt mondhatjuk, hogy a vizsgált minta ón-ólom aránya 27,5%-72,5%. Ennél pontosabb meghatározás pontosabb mérést, és részletesebb adattáblázatot igényelne.

5. Fémüveg átkristályosodása

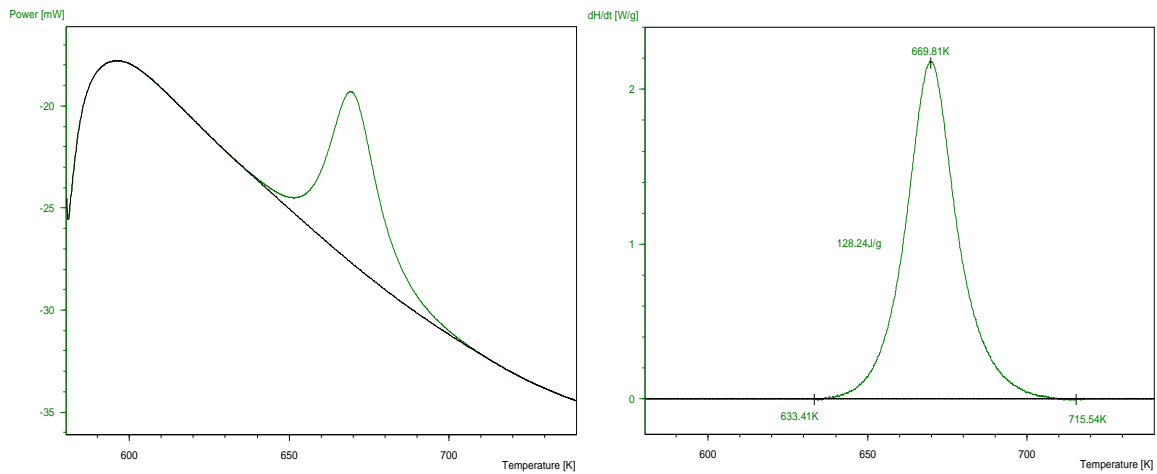
A fémüveg olyan anyag, amit a gyártás során felmelegítenek, majd gyorsan lehűtenek, így benne az atomok nem tudnak szabályos rácsba rendeződni, hanem amorf szerkezet alakul ki. (Neve onnan származik, hogy az üveg szintén ilyen okok miatt hasonlóan amorf szerkezetűnek alakul ki.) Ezek az anyagok átkristályosíthatók, de ez energiabefektetéssel jár. Az átkristályosításhoz szükséges energiát hívjuk aktivációs energiának.

A mérésünk során három különböző mintát melegítettünk föl kétszer 580 K-ről 740 K-re, különböző sebességekkel. Az adott minta első felmelegítésekor megtörténik az átkristályosodás, majd mivel ez a folyamat irreverzibilis, a második mérés melegítése során a termogram alapvonalát kapjuk. Mivel a különböző mérések esetében különböző melegítési sebességeket alkalmaztunk, a termogramok is máshogy fognak kinézni: az entalpiasebesség maximuma más hőmérséklet esetén lesz. A különböző mérések paramétereit az 1. táblázat tartalmazza, míg a mérésekhez tartozó termogramokat a 4-6 ábrákon ábráztuk.

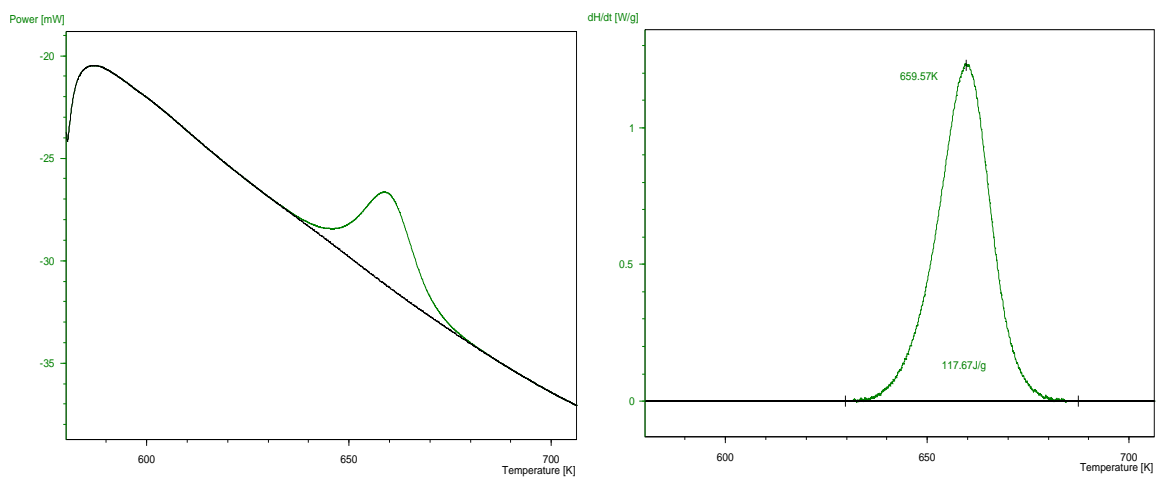
A termogramok alapján ismét feldolgozó szoftver számolta ki a számunkra érdekes információkat: az entalpiaváltozás maximumához tartozó hőmérsékletet, és a görbe alatti területet. Ezeket a 2. táblázat tartalmazza. A mérésleírásban bemutatott elmélet alapján



4. ábra. A fémüveggel végzett első mérés eredeti termogramja, illetve az alapvonal-korrektió utáni termogramja



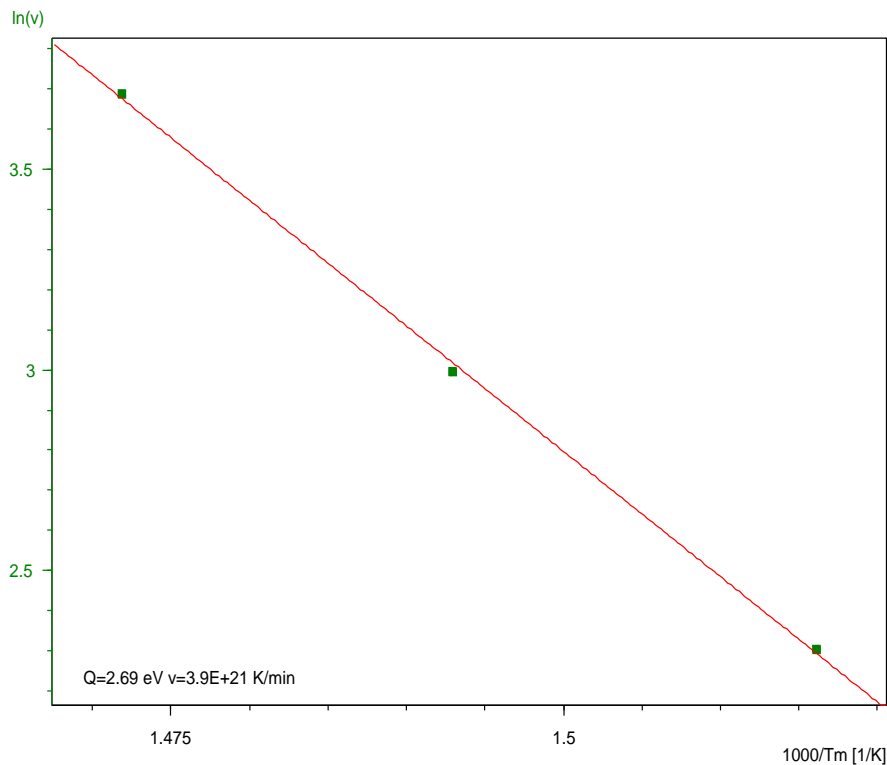
5. ábra. A fémüveggel végzett második mérés eredeti termogramja, illetve az alapvonal-korrektió utáni termogramja



6. ábra. A fémüveggel végzett harmadik mérés eredeti termogramja, illetve az alapvonal-korrektió utáni termogramja

mérés	T_{\max} [K]	Q [J/g]
1	679,42	107,7
2	669,81	128,24
3	659,57	117,67

2. táblázat. A fémüveggel végzett mérések során megmért adatok



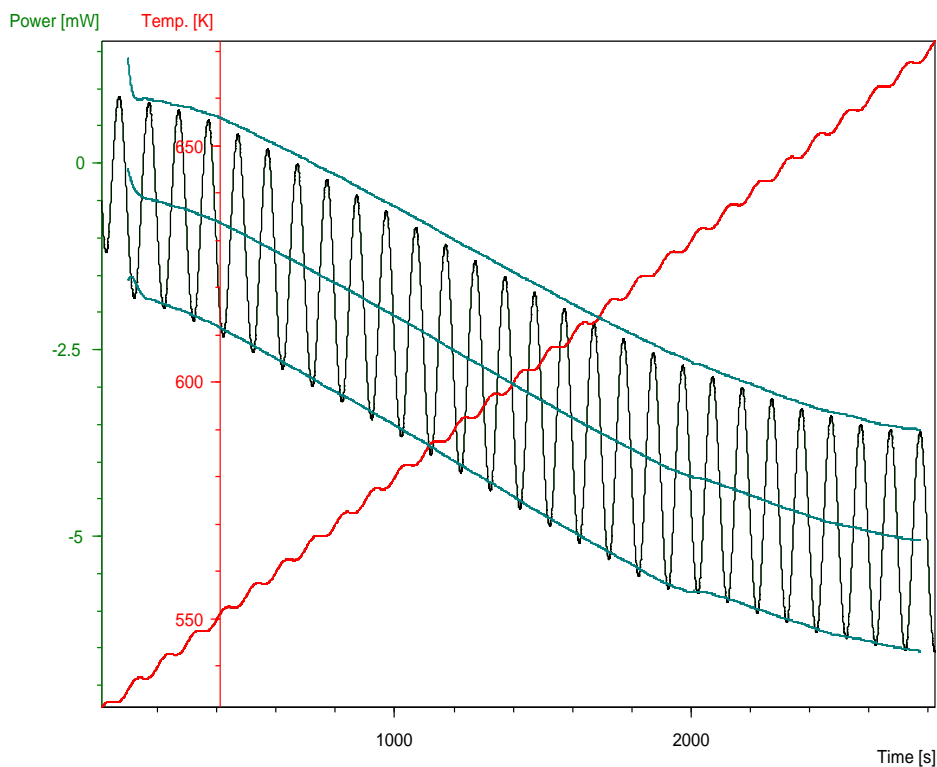
7. ábra. A fémüveg aktivációs energiájának meghatározása egyenesillesztéssel

a melegítési sebesség és a maximumhoz tartozó hőmérséklet között

$$\ln v = \alpha - 1,052 \frac{E_{\text{akt}}}{R} \frac{1}{T_{\max}} \quad (7)$$

összefüggés áll fenn, vagyis az $\ln v - 1/T_{\max}$ adatsorra egyenest illesztve, a kapott meredekségből kiszámolható az aktivációs energia. Az adatsor a 7. ábra ábrázolja. Az illesztett egyenes alapján a kapott aktivációs energia nagysága:

$$E_{\text{akt}} = 2,69 \text{ eV} \quad (8)$$



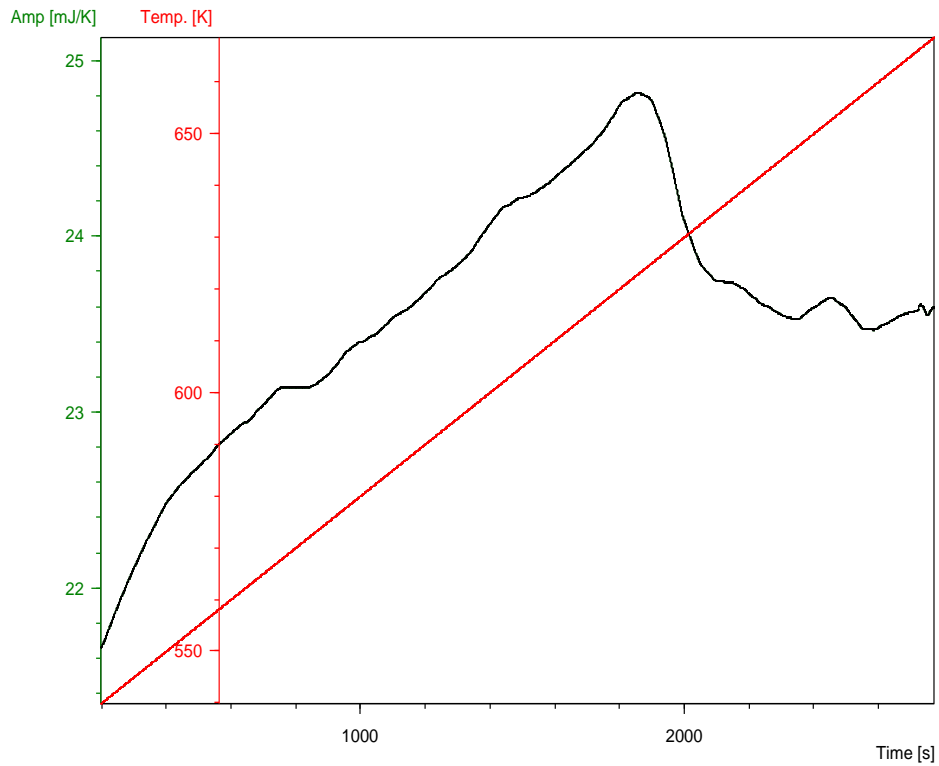
8. ábra. A nikkelt mintán végzett modulált mérés termogramja

6. Nikkel fajhője és Curie-pontja

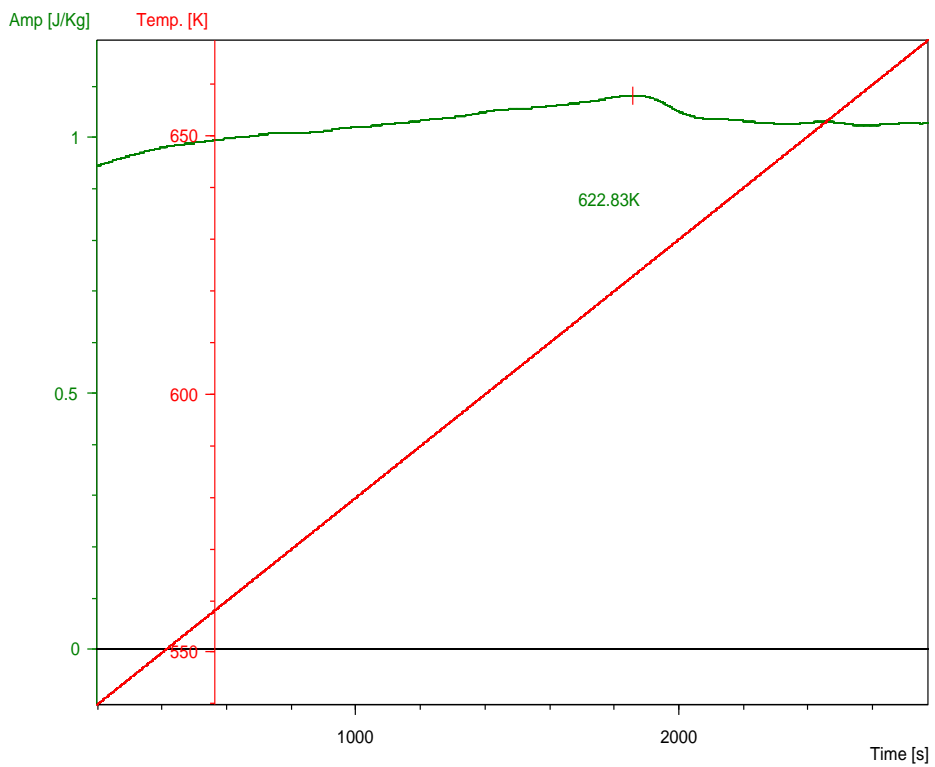
Az utolsó mérésünkben nikkelt mintán végeztünk mérést modulált mérésvezérléssel. Ez azt jelenti, hogy a lineáris hőmérsékletfüggést ω körfrekvenciával moduláltuk, így el tudjuk egymástól különíteni a melegítés során a reverzibilis és irreverzibilis effektusokat. A mérés során a hőmérséklet 530 K-ről 680 K-re nőtt, a moduláció nélküli sebesség 3 K/min volt, a modulálás frekvenciája pedig 0,01 1/s. A vizsgált nikkelt minta tömege 22,93 mg volt.

A modulált mérés során kapott termogramot a 8. ábrán ábrázoltuk. Ebből kiértékelő program feldolgozása után, ebből az adatsorból felrajzolható a minta fajhőfüggése a Curie-pont környezetében. Ezt a 9. ábra ábrázolja. Végül pedig a 10. ábra segítségével, megállapítottuk a minta Curie-pontját is:

$$T_{\text{Curie}} = 622,83 \text{ K} \quad (9)$$



9. ábra. A nikkell minta fajhőfüggése a Curie-pont környezetében



10. ábra. A nikkell minta Curie-pontjának meghatározása

Hivatkozások

- [1] Groma István. *Kalorimetria* Havancsák Károly. *Fizikai mérések* 2013. pp. 59-78 [link](#)
- [2] Indium Corporation. *Physical Constants of Pure Indium*. [link](#)
- [3] Technic Inc. *Solder Alloy Melting Temperature*. [link](#)