



# KORSZERŰ VIZSGÁLATI MÓDSZEREK LABORATÓRIUM

## Kalorimetria

*Katona Dávid*

*Mérőtársak: Máthé Marcell, Olar Alex*

MÉRÉS DÁTUMA: 2018. 05. 03.

2018. 05. 04.

# Tartalomjegyzék

<b>1. A mérés célja</b>	<b>2</b>
<b>2. A mérés elve</b>	<b>2</b>
<b>3. Eredmények</b>	<b>3</b>
3.1. In olvasztása . . . . .	3
3.2. Sn-Pb-ötvözet vizsgálata . . . . .	4
3.3. Fémüveg átkristályosodása . . . . .	5
3.4. Ni ferromágneses-paramágneses fázisátalakulása . . . . .	6

# 1. A mérés célja

A mérés célja megismerkedés a digitális kaloriméterek működésével. A mérés során ún. Differential Scanning Calorimeter (DSC) típusú kaloriméterrel vizsgáljuk In és Sn-Pb-ötvözet olvadását, fémüveg kristályosodását, valamint Ni paramágneses/ferromágneses fázisátalakulását.

# 2. A mérés elve

A DSC típusú kaloriméter esetén két közel azonos, külön fűthető mintatartók egyikében a vizsgálandó minta, a másikban pedig egy referenciaminta található. A két tartót egy előre megadott program szerint fűtjük úgy, hogy a kettejük hőmérsékletének átlaga a program szerint változzon, a hőmérséklet-különbséget power-compensated DSC esetén (amilyen a laborban használt is) egy visszacsatoló-rendszerrel a fűtési teljesítmény változtatásával kompenzáljuk. Megfelelő elhanyagolásokkal a mért teljesítmény ( $w$ ) az 1. egyenlet szerint áll elő, ahol  $c_m$  és  $c_r$  rendre a minta és a referenciaanyag fajhője,  $v$  a fűtés sebessége,  $dh/dt$  az entalpiaváltozás sebessége,  $w_{\text{bas}}$  pedig a hőmérsékletfüggő alapvonal.

$$w(T) = (c_m - c_r)v + \frac{dh}{dt} + w_{\text{bas}}(T) \quad (1)$$

Olvasás esetén az olvadáshőt a görbe és az alapvonal közti területből kapjuk, az olvadáspontot pedig a felfutó szárra illesztett egyenes és az alapvonal metszéspontjaként. A módszer legjelentősebb hibaforrása, hogy  $w_{\text{bas}}$  ismeretlen függvény, amelyről csupán azt tudjuk, hogy sima. Általánosan elfogadott módszer a "laza csuklóval" való behúzése. Ez a görbe alatti területben (pl. olvadáshő esetén) pár százalékos hibát eredményez.

Többkomponensű rendszereknél, mint például a vizsgált Sn-Pb ötvözet esetén is, a tiszta anyagokkal ellentétben nem egy olvadáspontot kapunk, hanem egy véges hőmérséklet-tartományon belül egyensúlyban van a szilárd és a folyadék fázis. Ennek a hőmérséklettartománynak a határait a komponensek arányának függvényében leíró görbékét szolidusz és likvidusz görbéknek hívjuk.

Harmadik mérésként fémüveg átkristályosodását vizsgáljuk. A fémüveg amorf fém, melynek lassú átkristályosodása termikusan aktivált folyamat. Ennek aktiválási energiája meghatározható, ha a mintát különböző sebességgel fűtjük fel. Ekkor ugyanis a maximális entalpiaváltozáshoz tartozó hőmérséklet ( $T_{\text{max}}$ ) reciproka és a fűtés sebességének logaritmusa közt lineáris kapcsolat áll fenn a 2. egyenlet szerint (ahol  $R$  az univerzális gázállandó). Az egyenes meredekségéből megkapható az aktiválási energia ( $Q$ ).

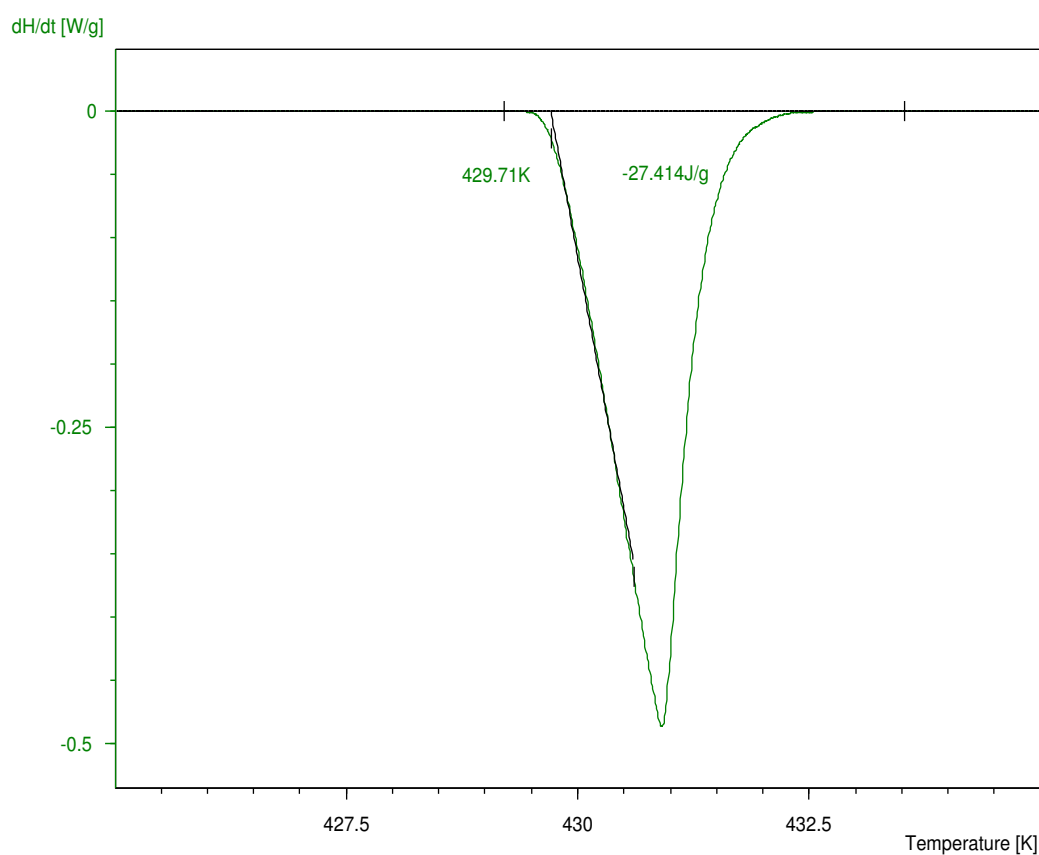
$$\ln v = \text{konst.} - 1.052 \frac{Q}{RT_{\text{max}}} \quad (2)$$

Végül Ni ferromágneses-paramágneses fázisátalakulását vizsgáljuk. Másodrendű fázisátalakulás révén a  $T_c$  Curie-pontnál a fajhő divergál, melyet mi itt véges csúcsként látunk. Megjegyzendő, hogy a mérés során a referencia és a Ni-minta fajhőkülönbségét mérjük, tehát nem közvetlen a Ni fajhőjét.

### 3. Eredmények

#### 3.1. In olvasztása

Indium minta olvasztása során készült regisztrátumot mutat az 1. ábra. Az ábrán az felfutó szakaszra illesztett egyenes, a behúzott alapvonal is látható. A minta tömegét előzetesen táramérleggel határoztuk meg, melynek segítségével számolt olvadáshő:  $L = 27.4 \text{ J/g}$ , az irodalmi érték  $28.6 \text{ J/g}$ <sup>1</sup>. Az olvadáspont:  $T = 429.5 \text{ K}$ , ami jó közelítéssel megfelel az irodalmi értéknek ( $429.7 \text{ K}$ ).

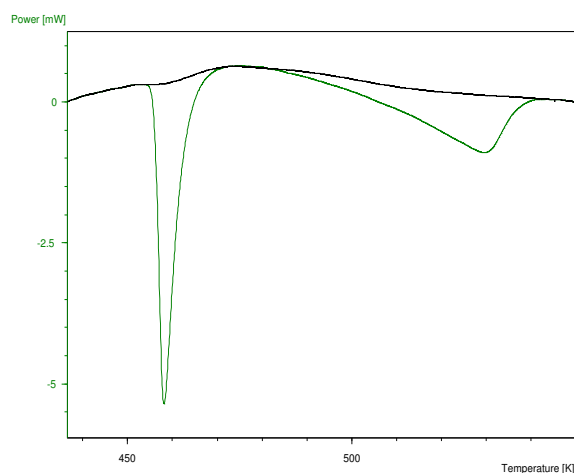


1. ábra. Indium olvasztása

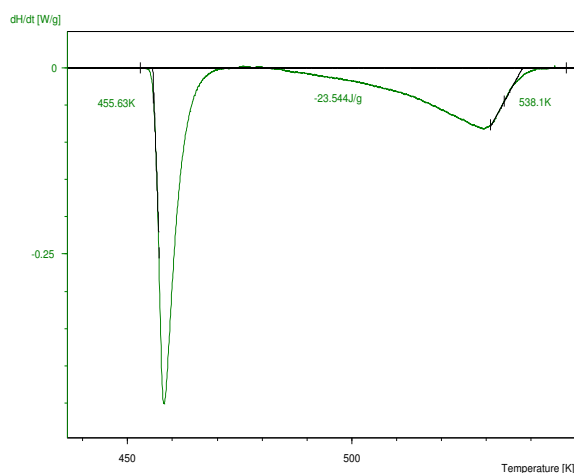
<sup>1</sup><https://en.wikipedia.org/wiki/Indium>

### 3.2. Sn-Pb-ötvözet vizsgálata

Sn-Pb-ötvözet eutektikus ötvözet, azaz létezik olyan elegye, mely egy meghatározott olvadásponttal rendelkezik. Ettől a koncentrációtól némileg eltérő arányú ötvözetet vizsgáltunk. Ennek regisztrátuma látható a 2. ábrán. Erre két különböző alapvonalat kellett behúzni, mely a különböző fázisok eltérő fajhője miatt törvényszerűen nem egyenes. Az alapvonal(ak) kiegyenesítése után kaptuk a 3. ábrát. A kapott hőmérsékletek:  $T_{\text{sol}} = 455.6 \text{ K}$ ,  $T_{\text{likv}} = 538.1 \text{ K}$ . A kapott olvadáshő:  $L = 25.5 \text{ J/g}$ . Az általam elérhető fázisdiagramról<sup>2</sup> leolvasva ez kb. 74m/m% Pb-t tartalmazó ötvözetnek felel meg.



2. ábra. Sn-Pb-ötvözet olvasztása



3. ábra. Sn-Pb-ötvözet olvasztása, kiegyenesített alapvonalal

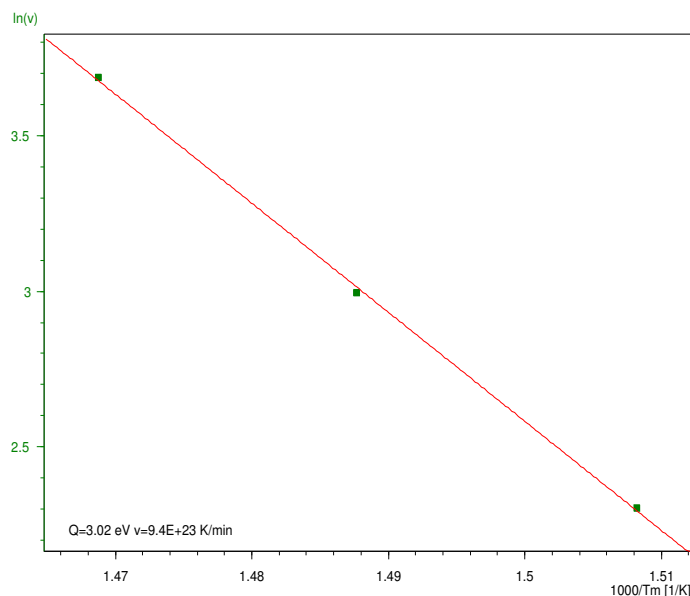
<sup>2</sup>[https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/d/d6/Diagramme\\_binaire\\_Pb\\_Sn.svg](https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/d/d6/Diagramme_binaire_Pb_Sn.svg)

### 3.3. Fémüveg átkristályosodása

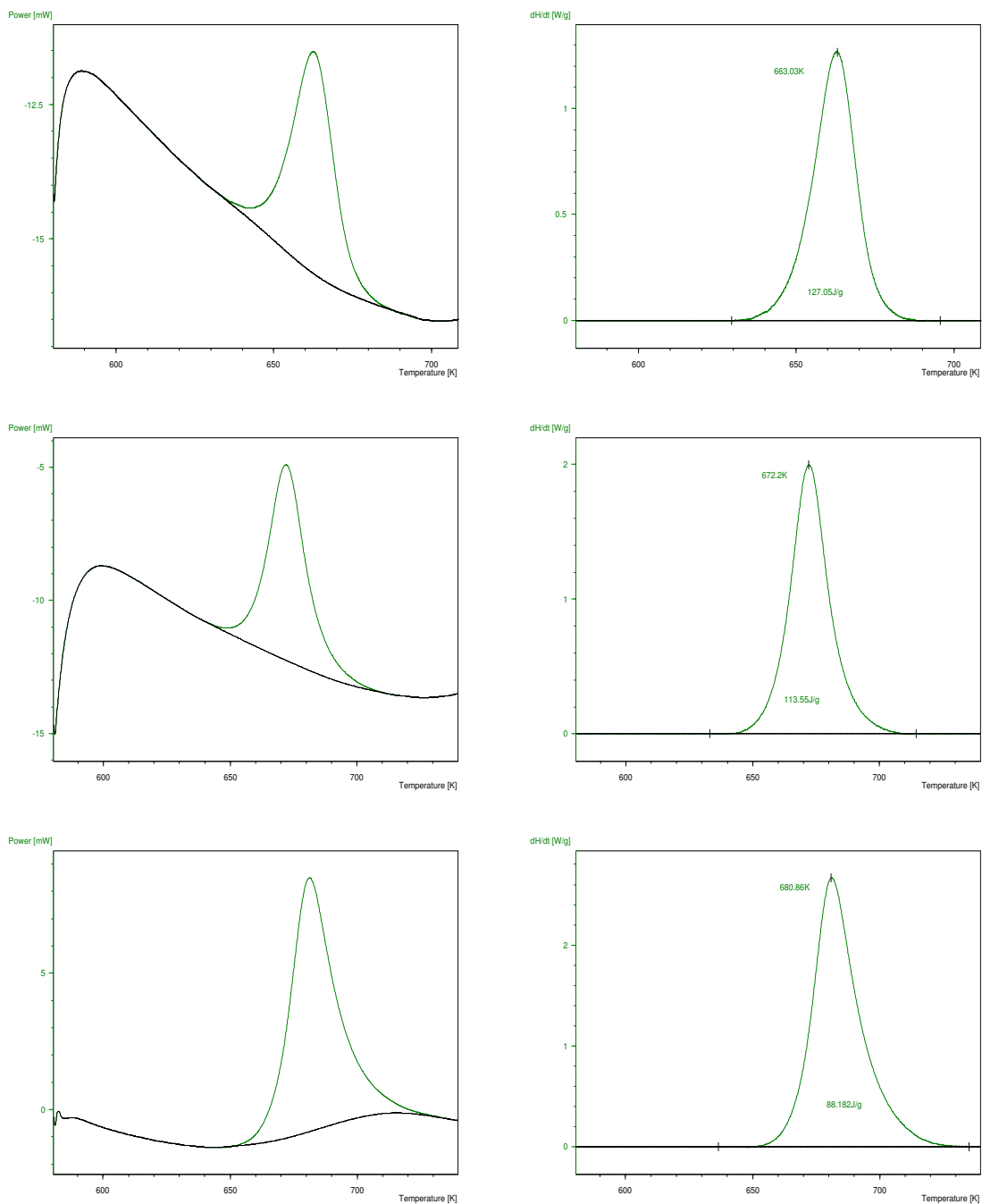
Fémüveg átkristályosodásához szükséges aktiválási energia meghatározása érdekében három különböző fűtési sebességgel ( $10\text{ K/min}$ ,  $20\text{ K/min}$  és  $40\text{ K/min}$ ) végeztünk méréseket. Mivel az átkristályosodás irreverzibilis folyamat, ezért a mintákat kétszer fűtöttük fel, a második felfűtéskor mért görbét tekintve alapvonalnak. A termogrammat az 5. ábra mutatja. Az fűtési sebességet ábrázolva  $1/T_{\max}$  függvényében az egyenes meredekségéből megkapható az aktiválási energia (4. ábra), amely  $Q = 3.02\text{ eV}$ -nak adódott.

fűtési sebesség [ $K/min$ ]	$T_{\max}$ [K]
10	663.03
20	672.2
40	680.86

1. táblázat.  $T_{\max}$  fémüveg átkristályosodása során különböző sebességgel növelt hőmérséklet esetén



4. ábra.  $\ln v(1/T_{\max})$  összefüggés és az illesztett egyenes.

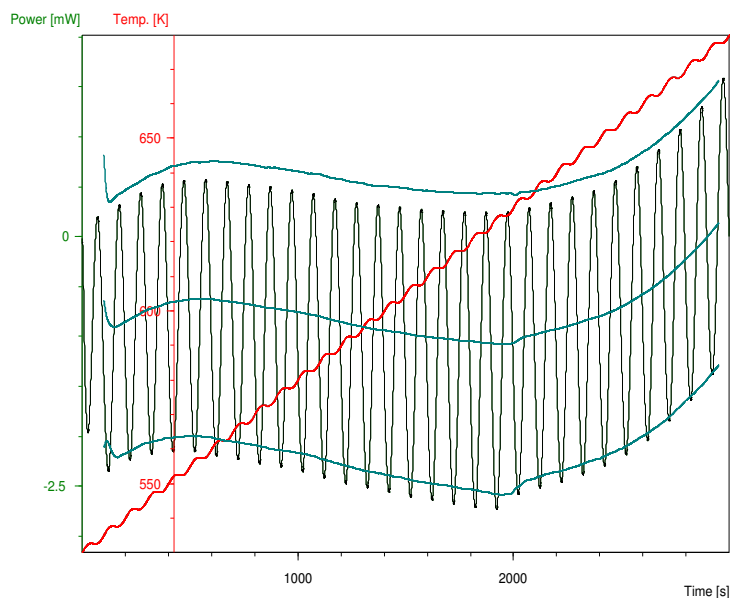


5. ábra. rendre  $10\text{ K/min}$ ,  $20\text{ K/min}$  és  $40\text{ K/min}$  fűtési sebességnél mért teljesítménykülönbségek (bal) és a kiegyenesített alapvonal fölött mért entalpiaváltozások és  $T_{\max}$  hőmérsékletek (jobb)

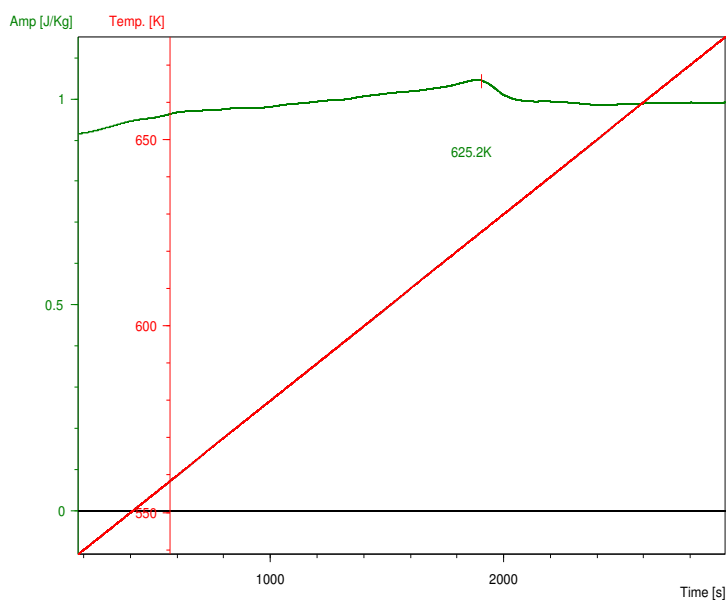
### 3.4. Ni ferromágneses-paramágneses fázisátalakulása

A modulált kalorimetria lényege, hogy a lineáris hőmérséklet-idő függést moduláljuk egy szinuszos jellel, ezáltal elkülöníthetővé válnak a reverzibilis és irreverzibilis folyamatok. A kapott jel átlaga jó közelítéssel az irreverzibilis folyamatok, míg a modulációra

kapott amplitúdó a reverzibilis folyamatokat tükrözi. Ni mintáról ezzel a módszerrel mért adatsor látható a 6. ábrán. Az amplitúdó, amely a fajhővel arányos látható a 7. ábrán. Ebben a fázisátalakulás csúcsként jelenik meg, melyből meghatározható, hogy  $T_c = 625.2\text{ K}$ , az irodalmi adat  $631\text{ K}$ <sup>3</sup>.



6. ábra. Ni mintán végzett modulált mérés



7. ábra. Fajhő változása és a hőmérséklet az idő függvényében Ni minta esetén

<sup>3</sup><https://hypertextbook.com/facts/2005/StephanieMa.shtml>