Korszerű mérési módszerek laboratórium

Kalorimetria

Mérési jegyzőkönyv

Rudolf Ádám

Fizika BSc., Fizikus szakirány

Mérőtársak: Kozics György, Májer Imre

Mérésvezető: Ö. Kovács Alajos, Groma István

Mérés időpontja: 2011. március 8.

Leadás időpontja: 2011. március 23.

1. Bevezetés

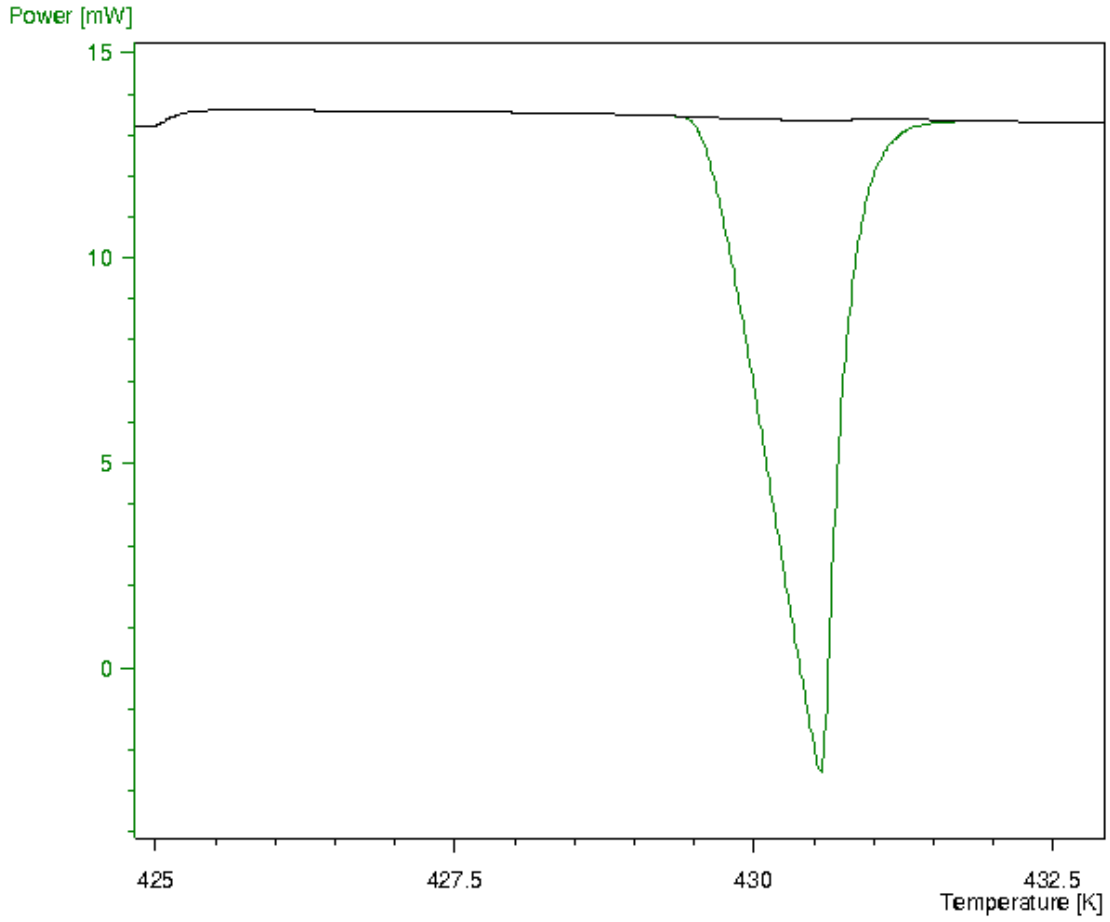
A mérés során PERKIN-ELMER 2 típusú Differential Scanning Calorimetert (DSC) használtunk különböző minták termodinamikai tulajdonságainak vizsgálatára. A mérés lényege röviden a következő. Egy - környezettől jól elkülönített - mérőfejben két mindta foglal helyet: egy mérendő, és egy referencia. A műszer két visszacsatolással rendelkezik: az egyik a pontos felfűtésről gondoskodik: a két minta átlaghőmérsékletét figyeli, és ezt időben lineárisan növeli. A másik, negatív visszacsatolás a minták hőmérsékletének különbségét hivatott csökkenteni. A mérést vezérlő számítógép regisztrálja az ehhez szükséges teljesítményt, ami arányos a hőmérsékletkülönbséggel. Ez a teljesítménykompenzációs eljárás. A mérést vezérlő számítógépen Real Time Linux futott, amit kifejezetten mérések vezérlésére találtak ki, és lényege, hogy nagyfrekvenciával mintavételez, és ennek a preferenciája más programoknál előbbre való. A mérőprogram egy ehhez a méréshez írt célprogram volt.

2. Indium minta olvadásának vizsgálata

Elsőként indium mintát olvasztottunk. A minta adatai:

Tömeg	23,44 mg
Fűtési tartomány	425 K - 435 K
Fűtési sebesség	1 K/min

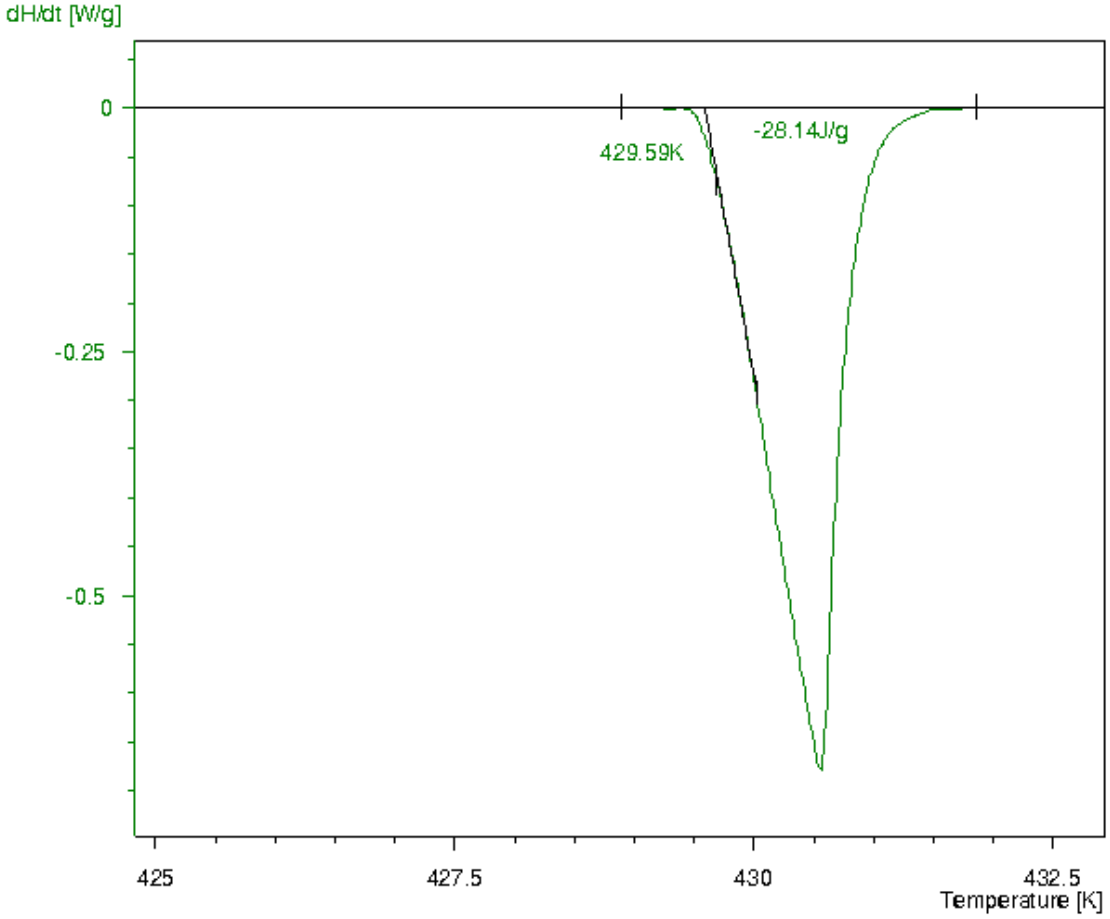
Felvettük a teljesítményt az átlaghőmérséklet függvényében. A kapott ábra a következő oldalon látható, az *1. ábrán*.



1. ábra. Indium olvadásának teljesítménygörbéje

A görbének van egy alapvonala, ami közel konstans. Ideális esetben ez nulla lenne, de a két minta a valóságban nem egyenlő hőmérsékletű. Amikor az indium minta olvadni kezd, a hőmérséklete egy darabig állandó lesz, míg a referenciaminta tovább melegszik lineárisan. Ez a görbe lineárisan csökkenő szakasza. Mikor a minta teljesen megolvadt, exponenciálisan visszaáll a közös hőmérsékletre, pontosabban az alapvonalra.

A mérőprogram képes arra, hogy az alapvonalat kivonja a mért görbéből, és az így kapott hőmérsékletkülönbségeket a jegyzetből megismert módon entalpiaváltozássá átszámolja. Ezt megtettük, a kapott görbe:



2. ábra. Indium minta entalpiaváltozása a hőmérséklet függvényében

A minta olvadáspontja elméletileg az, ahol a görbe 0-ból lineárisan levág, de mivel ez nem jól definiált hely, így a lineáris szakaszra illesztett egyenes zérushelyét tekintjük olvadáspontnak. Az olvadáshő pedig a görbe alatti terület az egész folyamatra. Az illesztést, és az integrálást is elvégezte a program, az eredmények az ábrán is fel vannak tüntetve, és ki is írtam őket:

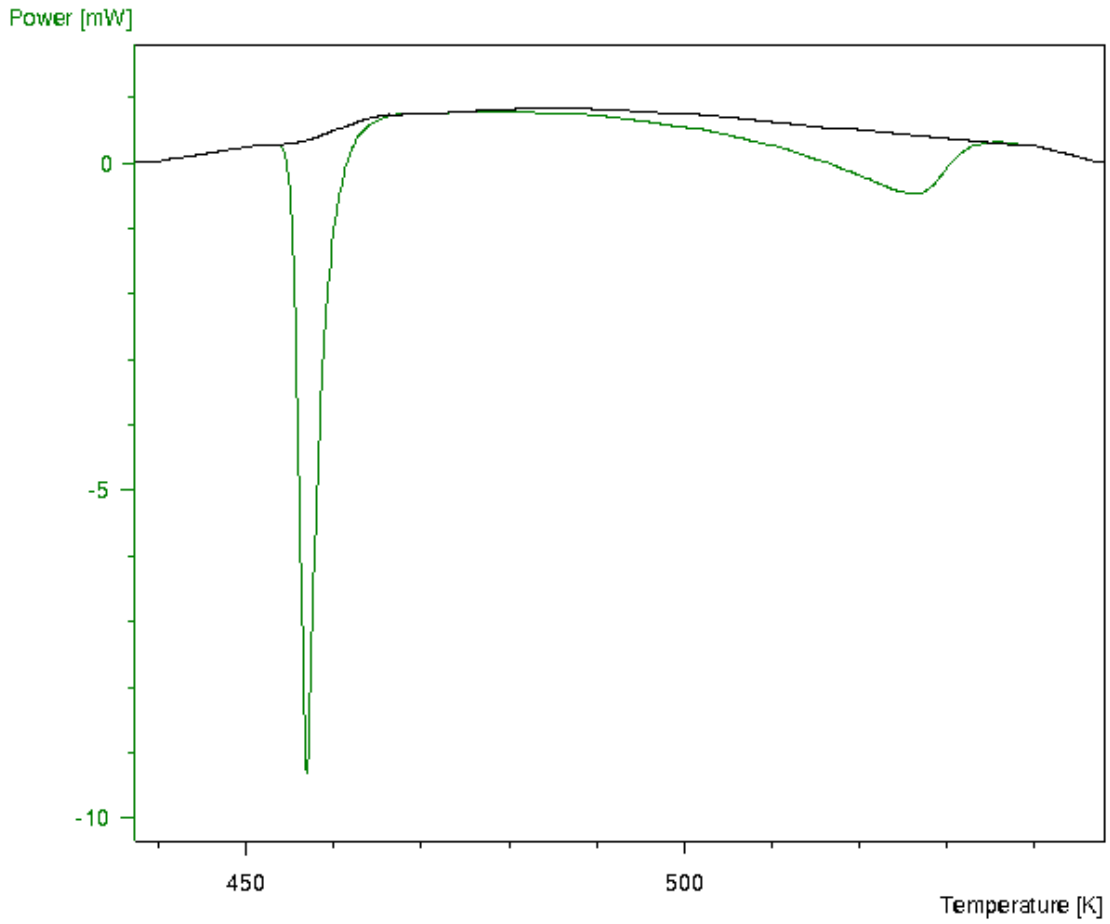
T_{olv}	429,59 K
L_{olv}	28,14 J/g

3. Ólom-ón ötvözet olvadásának vizsgálata

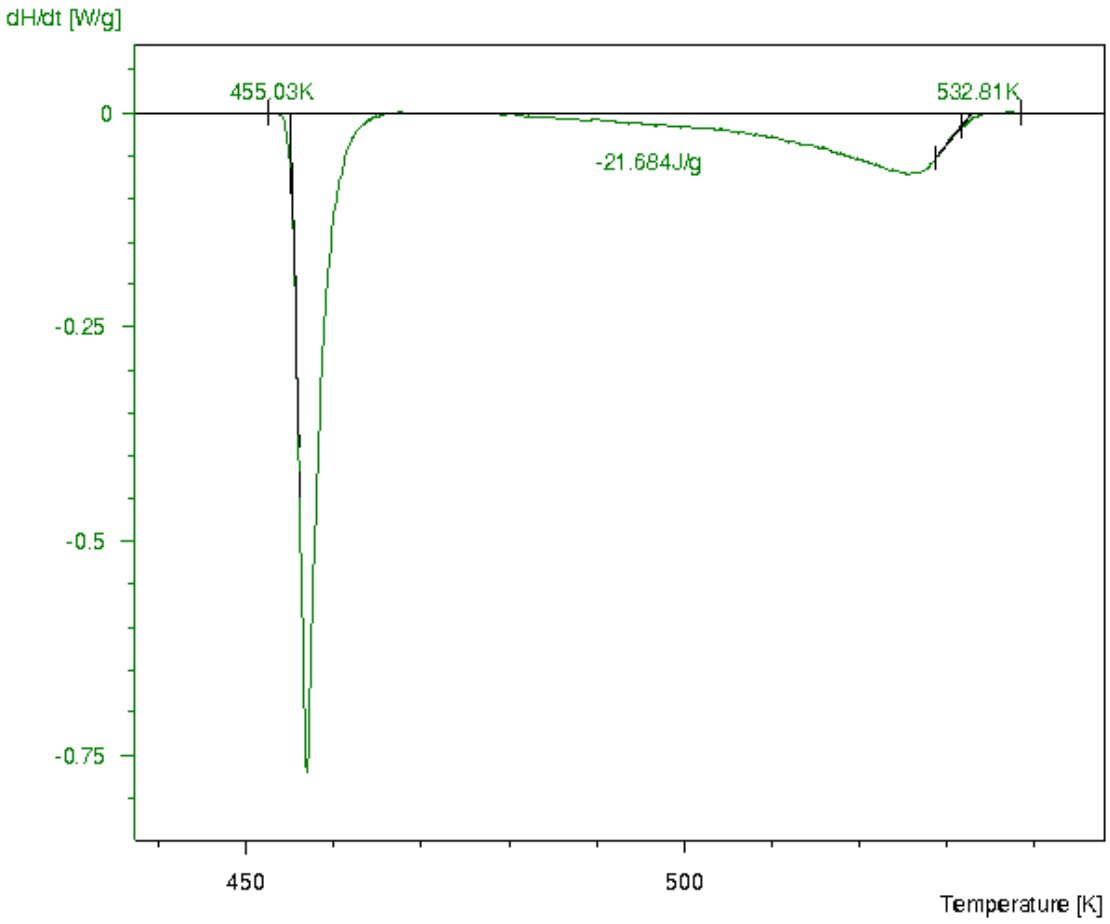
A mérés és a kiértékelés módszere az előző pontbelivel megegyezik, viszont a folyamat eltér az előzőektől: az ötvözetek ugyanis nem egy adott hőmérsékleten, hanem egy hőmérséklettartományban olvadnak meg, ebben a tartományban pedig egyensúlyban van a szilárd és az olvadék fázis. A minta adatai:

Tömeg	12,58 mg
Fűtési tartomány	425 K - 550 K
Fűtési sebesség	10 K/min

A termogramok:



3. ábra. Ólom-ón ötvözet teljesítménygörbéje



4. ábra. Ólom-ón ötvözet entalpiaváltozása

Ez esetben az olvadáspont helyett a szolidusz és likvidusz hőmérsékleteket határoztuk meg, amik az olvadás megkezdődésének, illetve befejeződésének hőmérsékletei. Ezeket ugyanolyan egyenesillesztéses módszerrel határoztuk meg, mint az előző pontban az olvadáspontot. A kapott értékek:

$T_{szolidusz}$	455,03 K
$T_{likvidusz}$	532,81 K
L_{olv}	21,684 J/g

4. Fémüveg átkristályosodása

Ebben a mérésben amorf fém (vagyis fémüveg) átkristályosodását vizsgáltuk, ami termikusan aktivált folyamat, vagyis adott energiát be kell fektetni, hogy meginduljon. Elméleti megfontolások alapján a termikusan aktivált folyamatokra a következő összefüggés érvényes:

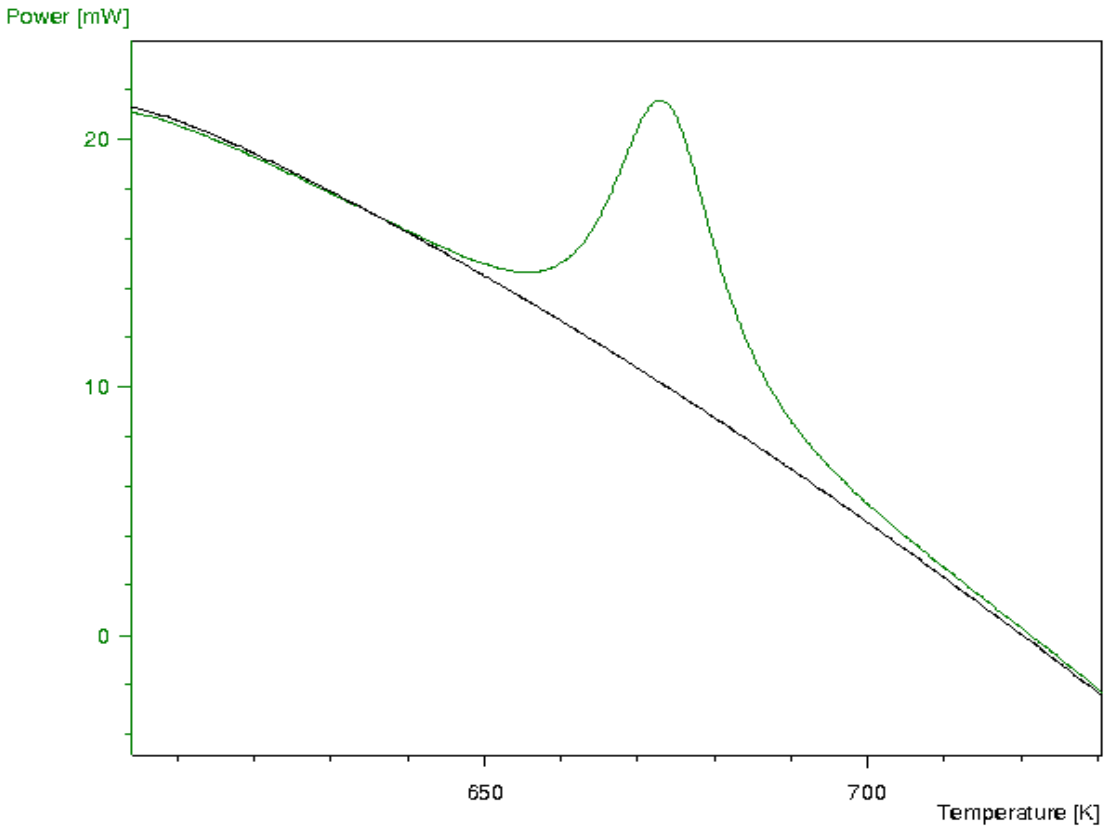
$$\ln \nu = a - 1{,}052 \frac{Q}{R} \frac{1}{T_{max}}$$

, ahol ν a fűtés sebessége, Q az aktivációs energia, R az egyetemes gázállandó, és T_{max} az entalpiaváltozási görbe maximumának helye. Célunk Q meghatározása. Ezt úgy tesszük meg, hogy különböző fűtési sebességeknél kimérjük T_{max}-ot, és $1/T_{max}$ függvényében ln ν-re egyenest illesztünk. Az egyenes meredekségéből kiszámolhatjuk Q-t.

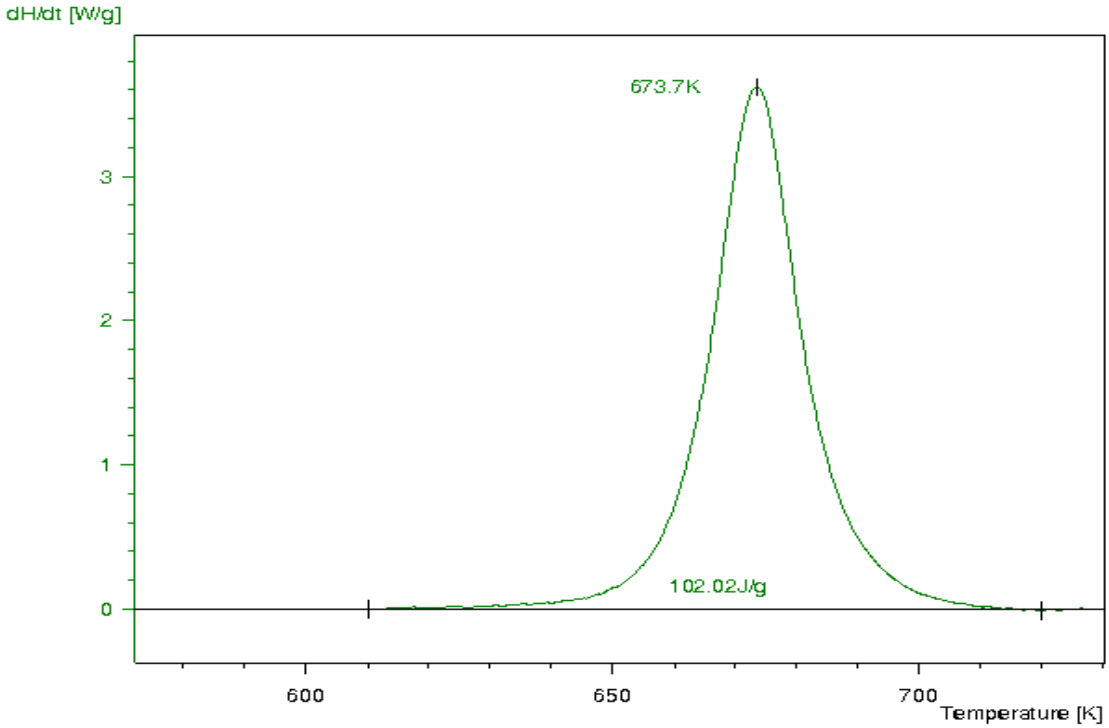
Mivel az átkristályosodási folyamat irreverzibilis, vagyis a minta visszahűtésével a minta nem alakul vissza amorffá, a mérést három különböző mintán végeztük el. A minták adatai:

Fűtési tartomány	580 K - 740 K
1. minta tömege	3,07 mg
1. minta fűtési sebessége	40 K/min
2. minta tömege	3,11 mg
2. minta fűtési sebessége	20 K/min
3. minta tömege	3,15 mg
3. minta fűtési sebessége	10 K/min

A kapott termogramokból az első kettőt ábrázoltam az *5. és 6. ábrákon:* az első minta két görbéjét, a már ismert módon. A 2. és 3. minta görbéi csak kvantitatív adatokban térnek el ezektől.

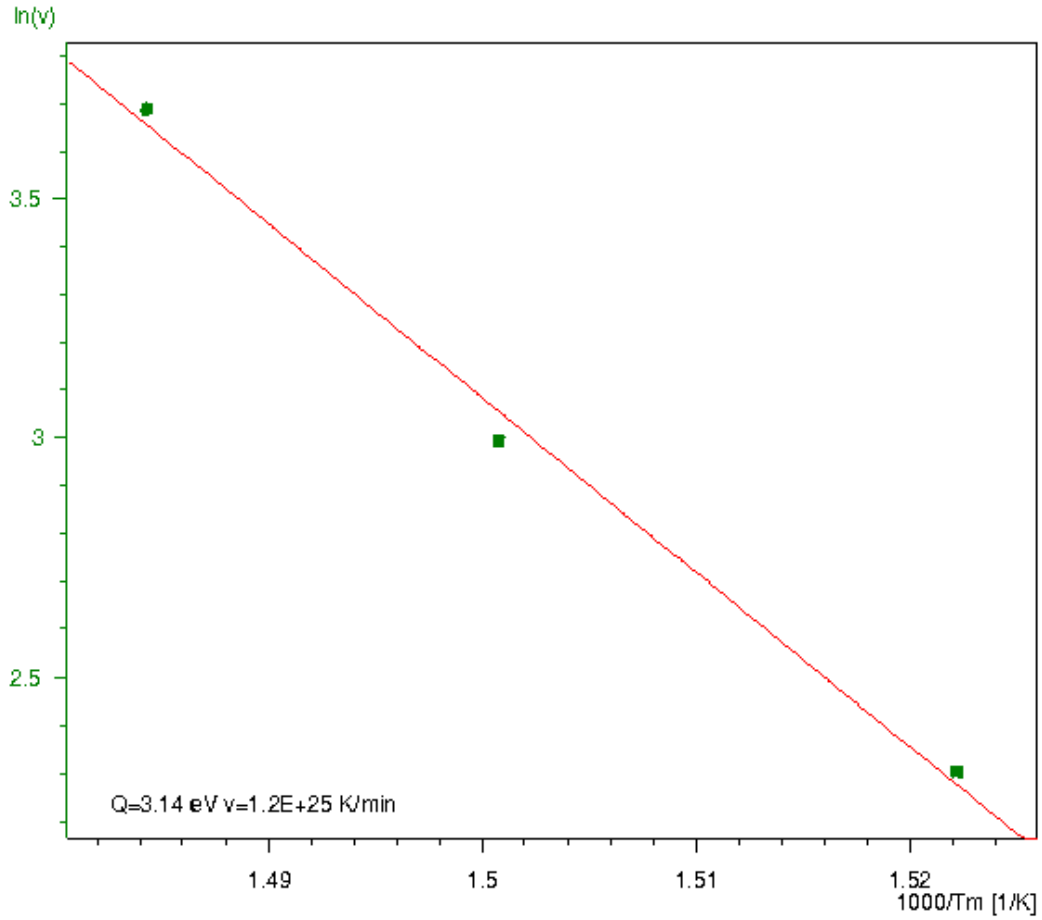


5. ábra. Az 1. fémüveg minta teljesítménygötbéje



6. ábra. Az 1. fémüvegminta entalpiaváltozási görbéje. Jelölve van rajta a maximum, a hozzá tartozó hőmérséklettel.

Az említett adatpontok az illetsztett egyenessel:



7. ábra. A fűtési sebességek logaritmusa a maximumhelyek reciprokának függvényében. A görbe meredeksége megadja az aktiválási energiát.

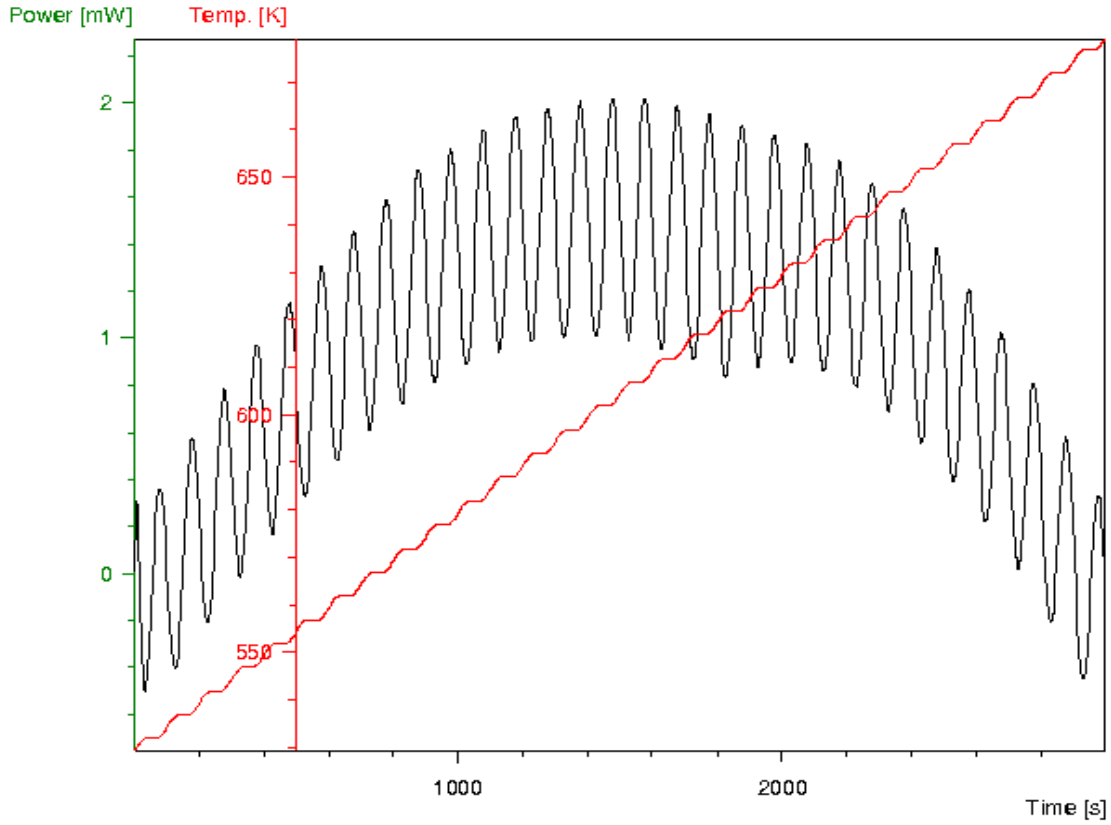
A kapott aktiválási energia:

Q = 3,14 eV

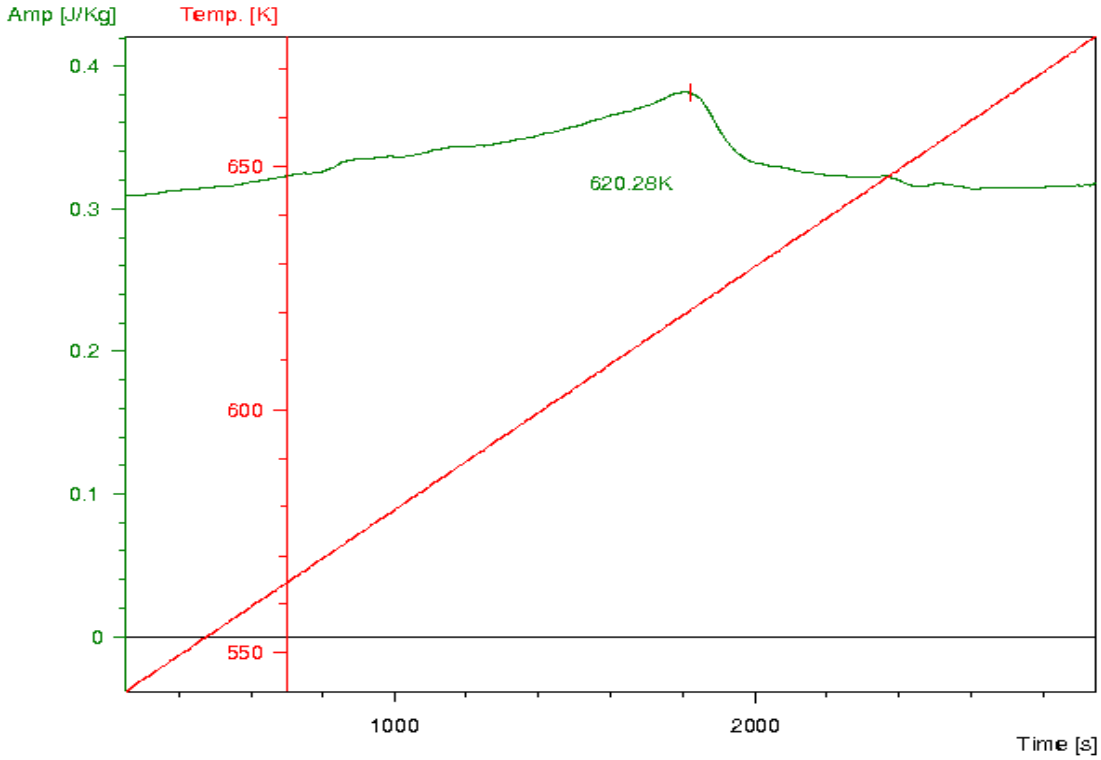
5. A nikkel fajhője

Fajhő mérés során a mintában nem történik fázisátalakulás. Ilyenkor a kimenő jel és az alapvonal különbsége arányos a két minta fajhőjének különbségével. Hogy a referencia mintát kiküszöböljük, kettő mérést kell végeznünk: egyet az említett módon, a referencia, és a mérendő minta jelenlétével, a másikat pedig úgy, hogy csak a referenciaminta van bent. A kettő mérés különbsége megadja a mérendő minta fajhőjét.

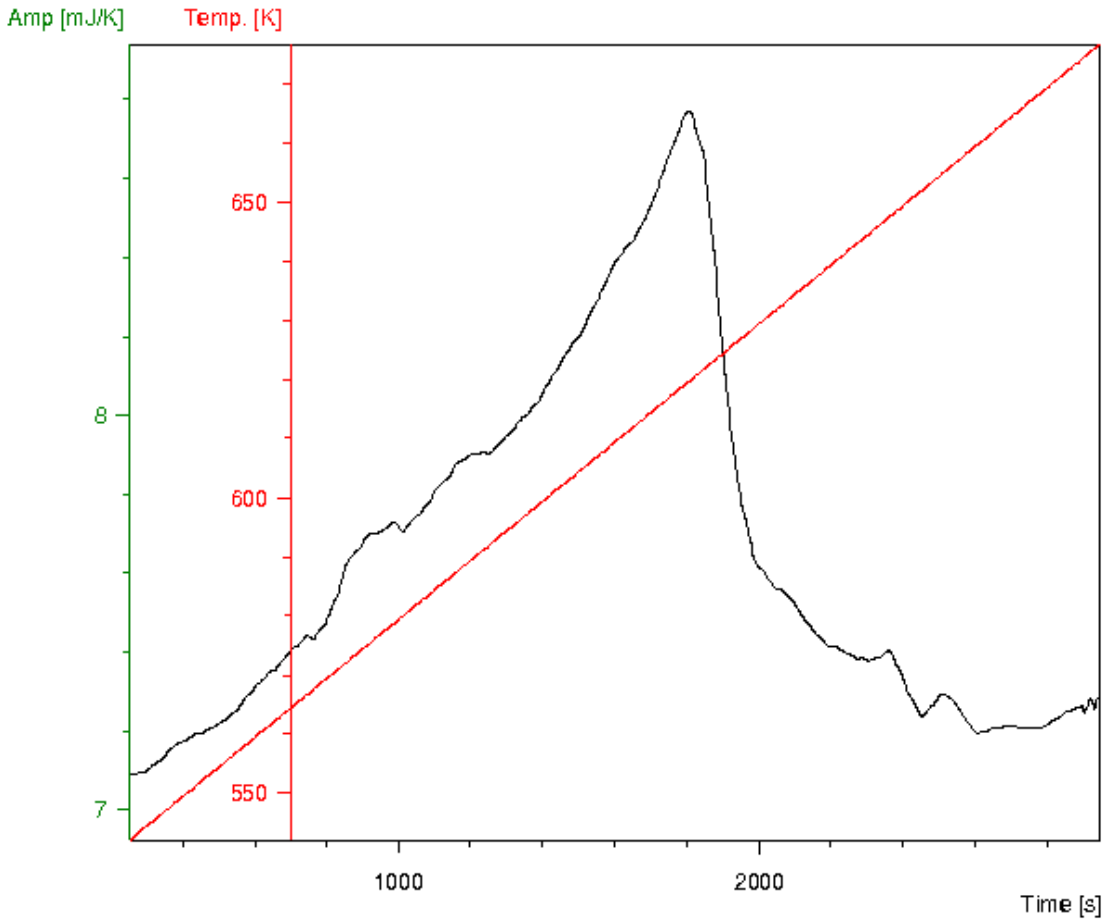
Mivel az alapvonal nem egyezik meg a két mérés esetében, pontosabb eredményhez jutunk, ha a lineáris felfűtés helyett egy lineáris, és egy sinusos függvény összegével fűtjük a mintánkat, így a kapott jel is valamilyen kváziperiodikus jel lesz, aminek amplitúdója aráyos a fajhőkülönbséggel.



8. ábra. A két modulált termogram különbsége



9. ábra. A 8. ábra amplitúdójának változása



10. ábra. Nikkel fajhője az idő függvényében

A nikkel Curie pontja, ahol megszűnik ferromágnesesnek lenni, 620,28 K-nél van. Ez az átmenet megfigyelhető a grafikonon.