

Studijní obor
Chemie a technologie materiálů
Laboratoř oboru
Kalorimetrie



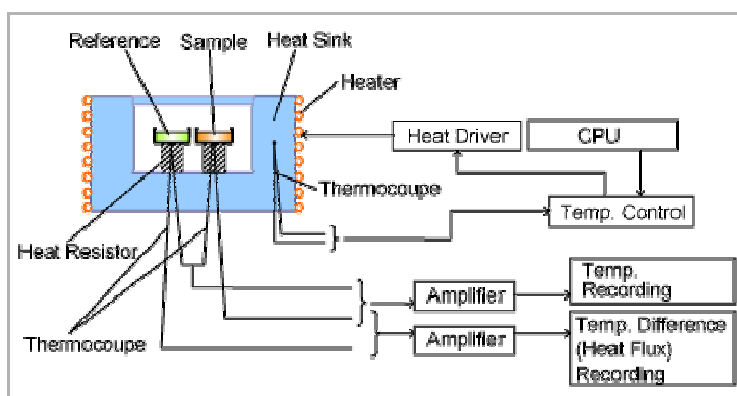
J. Leitner
Ústav inženýrství pevných látek
VŠCHT Praha

Praha 2014 (var. 01)

1. Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)

Metoda DSC - diferenční skenovací kalorimetrie (*Differential scanning calorimetry*) nachází velmi široké uplatnění v různých oblastech materiálového výzkumu, např. při stanovení termodynamických vlastností pevných látek (tepelné kapacity, teploty a entalpie fázových přeměn, ...), studiu fázových rovnováh (l)-(s) a (s)-(s) a konstrukci fázových diagramů nebo při sledování kinetiky chemických reakcí pevných látek.

Existují dvě základní konstrukční řešení kalorimetrů DSC¹: jsou to *heat flux* DSC a *power compensating* DSC. Kalorimetr *disk-type heat flux* DSC, jehož schéma je uvedeno na obrázku 1.1, je tvořen jednou pískou, ve které jsou na ploché desce symetricky umístěny dva kelímky. Jeden kelímek obsahuje měřený vzorek, druhý (referenční) kelímek bývá nejčastěji prázdný. Kalorimetrickým signálem je rozdíl mezi napětím termočlánků na kelímku se vzorkem a referenčním kelímek, který je úměrný rozdílu teplot. Kalorimetr *power compensating* DSC využívá dvě oddělená topení. Jedno topení je určeno pro kelímek se vzorkem, druhé pro referenční kelímek. Kalorimetrickým signálem je rozdíl příkonů jednotlivých topení potřebných k udržení stejné teploty vzorku a reference v průběhu měření.



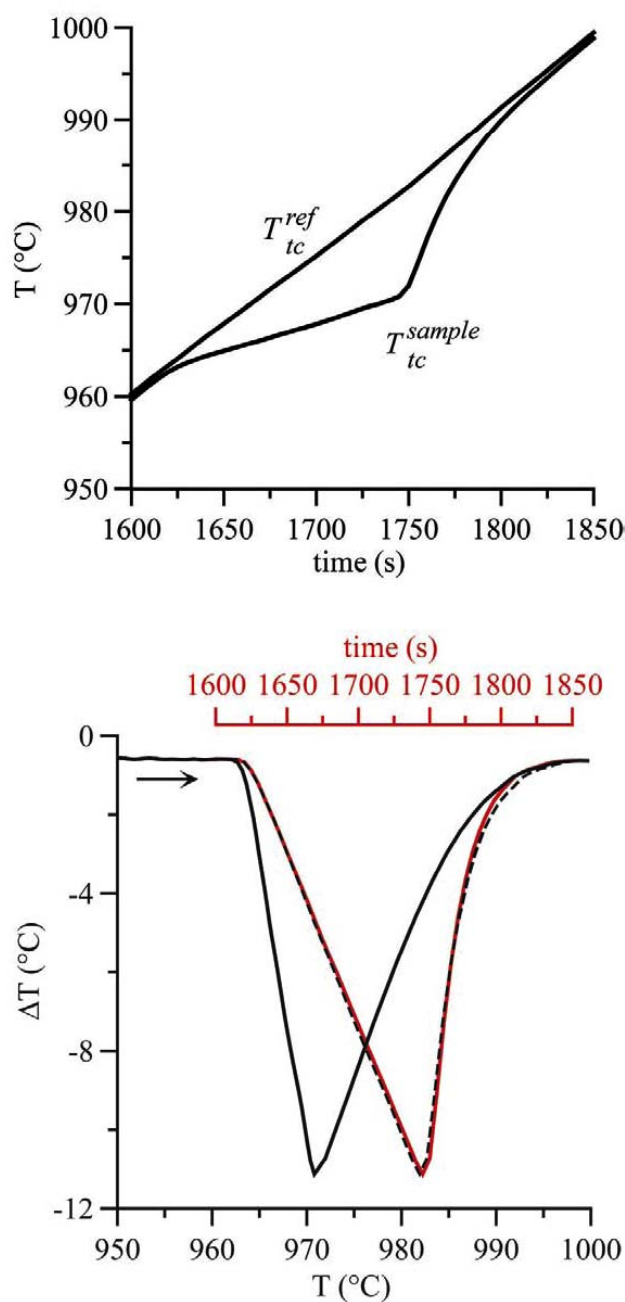
Obrázek 1.1

Blokové schéma kalorimetru *disk-type heat flux* DSC

http://www.siint.com/en/products/thermal/tec_descriptions/dsc.html

Typickou úlohou pro DSC kalorimetrii je stanovení teploty a entalpie tání čistých látek (resp. fázových transformací v pevném stavu, které jsou, stejně jako tání, fázovými přeměnami prvního řádu). Průběhy teplot referenčního kelímku a kelímku se vzorkem při DSC skenu tání čistého stříbra ($t_{\text{fus}} = 961,8\text{ °C}$) a jejich rozdíl ΔT jsou ukázány na obrázku 1.2. Teplota tání odpovídá zlomu na kalorimetrickém signálu (tzv. *onset point*) a entalpie tání je úměrná ploše píku ohraničené kalorimetrickým signálem a extrapolovanou základní linií (tzv. *base line*). Výsledek integrace píku pro tání čistého india ($t_{\text{fus}} = 156,6\text{ °C}$, $\Delta_{\text{fus}}H = 3283\text{ J mol}^{-1} = 28,59\text{ J g}^{-1}$) je ukázán na obrázku 1.3.

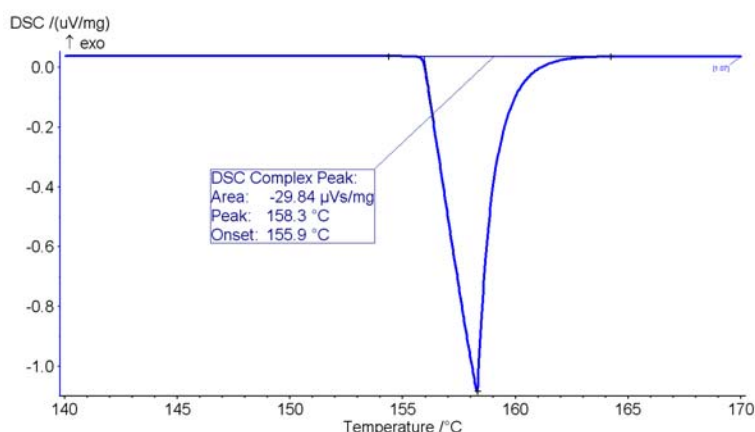
¹ G. Höhne, W. Hemminger, H.-J. Flammersheim: *Differential Scanning Calorimetry* (2nd Ed.), Springer 2003.



Obrázek 1.2

Teplota referenčního kelímku a kelímku se vzorkem (211,6 mg čistého Ag, $t_{\text{fus}} = 961,8\text{ °C}$) při zahřívání rychlostí 10 °C min^{-1} a rozdíl těchto teplot (vzorek – reference) vyneseny v závislosti na čase (červená křivka), teplotě kelímku se vzorkem (černá křivka) a teplotě referenčního kelímku (černá čárkovaná křivka)²

² W.J. Boettinger, U.R. Kattner, K.-W. Moon, J.H. Perepezko: *DTA and Heat-flux DSC Measurements of Alloy Melting and Freezing*, NIST Spec. Publ. 960-15, Washington 2006.



Obrázek 1.3

Integrace píku pro tání čistého In (12,7 mg čistého In,
 $t_{\text{fus,ref}} = 156,6\text{ °C}$, $\Delta_{\text{fus}}H = 28,6\text{ J g}^{-1}$, $\Delta_{\text{fus}}C_p = 1,3 \times 10^{-4}\text{ J K}^{-1}\text{ g}^{-1}$)
 Teplota tání $t_{\text{fus,exp}} = 155,9\text{ °C}$, vypočtená teplotní korekce $\Delta t = t_{\text{fus,exp}} - t_{\text{fus,ref}} = -0,7\text{ °C}$,
 plocha píku $A = 29,84\text{ μV.s mg}^{-1}$, vypočtená senzitivita $S = A/\Delta_{\text{fus}}H = 1,043\text{ mV.s J}^{-1}\text{ (μV mW}^{-1}\text{)}$

Abychom teplotu stanovili přesně a tepelný efekt mohli kvantifikovat, je třeba kalorimetr kalibrovat³, tj. stanovit teplotní korekci a senzitivitu kalorimetru. Kalibrace se provádí buď elektricky pomocí zabudovaného topení (pouze senzitivita) nebo použitím vhodných standardů. Při použití standardů (podle materiálu kelímků vybrané čisté kovy, anorganické sloučeniny, organické sloučeniny) získáme kalibrační údaje ze známých hodnot teplot a entalpií příslušných fázových přeměn (tání, fázové transformace v pevném stavu) – viz tab. I. Pro kalibrace hliníkových kelímků, které jsou povrchově zoxidované lze užít In, Sn, Pb, Zn, kyselinu benzoovou nebo RbNO_3 .

Tabulka I

Standardy pro teplotní a tepelnou kalibraci DSC

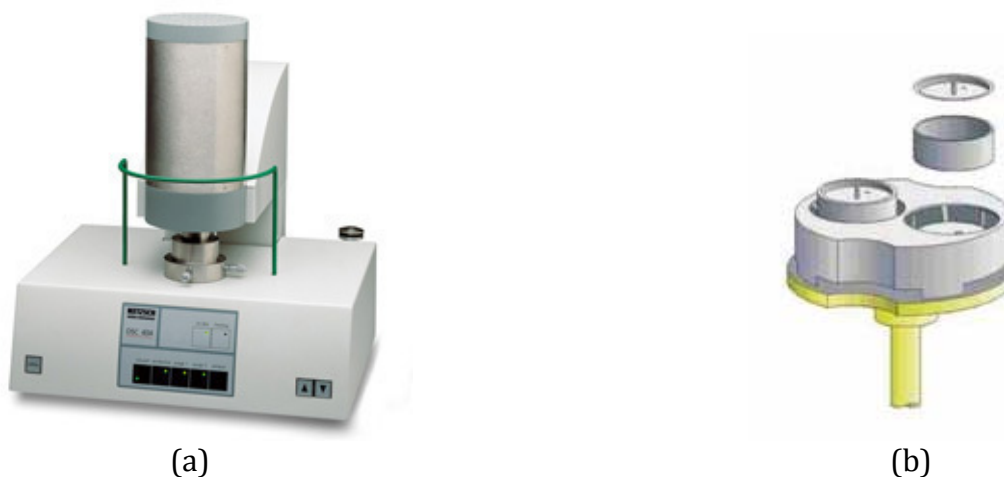
Korundové kelímky			Pt/Rh kelímky		
Látka	$t_{\text{fus,ref}}\text{ (°C)}$	$\Delta_{\text{fus}}H\text{ (J g}^{-1}\text{)}$	Látka	$t_{\text{tr,ref}}\text{ (°C)}$	$\Delta_{\text{tr}}H\text{ (J g}^{-1}\text{)}$
In	156,6	28,6	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	122,3 ^{#)}	147,3 ^{#)}
Sn	231,9	60,5	RbNO_3	164,2	26,6
Bi	271,4	53,3	RbNO_3	285,0	8,75
Pb	327,5	23,1	KClO_4	300,8	104,9
Zn	419,6	107,5	Ag_2SO_4	426,4	51,7
Al	660,3	397,0	CsCl	476,0	17,2
Ag	961,8	107,0	Li_2SO_4	578,3	228,1
Au	1064,2	63,7	K_2CrO_4	668	38,9
Ni	1455	299,8	BaCO_3	808	94,9

^{#)} Tání

³ G. Della Gatta, M.J. Richardson, S.M. Sarge, S. Stolen: *Standards, calibration, and guidelines in calorimetry, Part 2. Calibration standards for DSC*, Pure Appl. Chem. 78 (2006) 1455-1476.

3. Kalorimetr DSC 404C Pegasus (Netzsch)

Kalorimetr DSC 404C Pegasus (obrázek 2.1) je typu *heat-flux* s umístěním kelímků na plochém držáku (*plate-type* nebo *disk-type*)⁴. Vybrané technické parametry jsou shrnuty v tab. II.



Obrázek 2.1
DSC kalorimetr 404C Pegasus (Netzsch)
celkový pohled (a) a detail držáku kelímků (b)

Tabulka II
Technické parametry kalorimetru DSC 404C Pegasus (Netzsch)

DSC 404C Pegasus	
Parametr	Hodnoty
Obor teplot	RT – 1500 °C
Materiál termočlánků	(S) Pt/Pt-Rh(10) $S = 7 \mu\text{V} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ (při 100°C)
Rychlost ořevu	0,1 – 50 °C min ⁻¹
Citlivost	$\approx 1,2 \mu\text{V mW}^{-1}$
Rozlišení	1 μW
Nejistota T	$\pm 0,3 \text{ }^\circ\text{C}$
Nejistota ΔH	$\pm 3\%$
Nejistota C_p	$\pm 2,5\%$ (50 – 1400 °C) $\pm 4\%$ (1400 – 1500 °C)
Pracovní atmosféra	statická/dynamická vakuum (400 Pa, $p_{\text{rel}} = 4 \times 10^{-4}$) inertní/oxidační/redukční

⁴ J. Blumm, E. Kaisersberger: *Accurate measurement of transition energetics and specific heat by DSC in the high-temperature region*, J. Thermal Anal. Calorimetry 64 (2001) 385-391.

3. Teplotní a tepelná kalibrace kalorimetru DSC 404C

1. Cíl práce

Cílem práce je provést kalibrační měření se zadanými kalibračními látkami a stanovit teplotní korekci a senzitivitu kalorimetru. Používaný kelímek a kalibrační látky stejně jako parametry měření (přibližnou hmotnost vzorku, obor teplot, rychlost ohřevu, označení vzorku a název souboru pro uložení dat aj.) upřesní vedoucí práce. V dalším textu je jako vzor popsán postup pro měření s indiem v hliníkovém kelímku. **Při použití jiných kelímků (Pt, Al₂O₃) budou výsledky kalibračních měření jiné.**

2. Spuštění kalorimetru

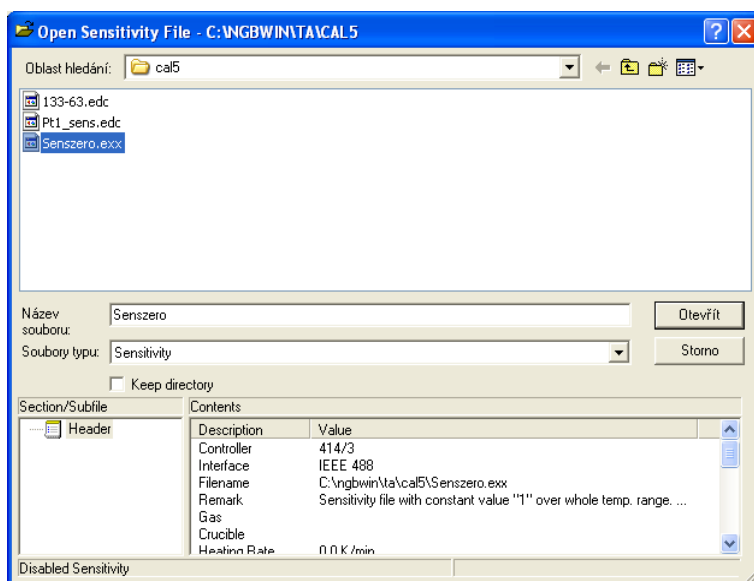
- Zapneme vnější okruh chlazení (chodba).
- Zapneme kalorimetr a regulátor teploty (cca 40 min před vlastním měřením).
- Zapneme chlazení (režim autostart, teplota nastavena na 24 °C), zapneme zdroj.
- Zvážíme referenční kelímek a kelímek pro vzorek (použijeme korundové kelímky).
- Připravíme vzorek (cca 20-30 mg kalibrační látky), vložíme jej do příslušného kelímku a zaklopíme víčkem.
- Zdvihneme pec (současným stisknutím tlačítek na boku a čelním panelu kalorimetru), umístíme referenční kelímek v zadní poloze a kelímek se vzorkem v přední poloze a následně pec spustíme do pracovní polohy.
- Otevřeme ventil na bombě (Ar 5.0) a příslušné ventily na rozvodu plynů do kalorimetru **(vedoucího práce upřesní případné použití deoxidační jednotky).**
- Na čelním panelu kalorimetru stiskneme tlačítko **purge 1**, otevřeme kohout na odvodu plynu z kalorimetru a ventilem **purge 1** nastavíme průtok cca 50 ml/min (levý průtokoměr).
- Zapneme počítač.
- Spustíme řídicí program DSC 404C on 18 TASC 414_4.
- V menu na horní liště zvolíme **File – New** a vyplníme údaje podle obrázku 3.1 (upřesní vedoucí práce). Pro jméno (*Name*) a identifikaci vzorku (*Ident*) uijeme stejné označení, např. In_XX, kde XX je vámi zvolený kód pro vaši pracovní skupinu (vyplníte jej v položce *Operator*). Stejně označení použijete i pro název souboru pro uložení výsledků (viz obrázek 3.5).

Obrázek 3.1

- Stiskneme tlačítko **Continue**.
- Otevře se okno **Open Temperature Recalibration** (obrázek 3.2), označíme **tcalzero.TMX** a stiskneme tlačítko **Otevřít**.

Obrázek 3.2

- Otevře se okno **Open Sensitivity File** (obrázek 3.3), označíme **Senszero.exx** a stiskneme tlačítko **Otevřít**.



Obrázek 3.3

- Teplotní program (obrázek 3.4)⁵.

Při měření volíme ve všech krocích teplotního programu zaškrtnutím příslušného políčka možnosti **STC** (upřesní vedoucí práce) a **Purge 1**. Jednotlivé kroky (step) jsou následující:

Initial (25 °C) - stisknout tlačítko Add.

Dynamic (ohřev na 220 °C, rychlost ohřevu 10 °C min⁻¹ – upřesní vedoucí práce, Acquisition rate 10 points/K, údaj Acquisition rate 100 points/min se automaticky dopočte) - stisknout tlačítko Add.

Dynamic (chlazení na 80 °C, rychlost chlazení 10 °C min⁻¹ – upřesní vedoucí práce, Acquisition rate 10 points/K, údaj Acquisition rate 100 points/min se automaticky dopočte) - stisknout tlačítko Add.

Dynamic (ohřev na 220 °C, rychlost ohřevu 10 °C min⁻¹ – upřesní vedoucí práce, Acquisition rate 10 points/K, údaj Acquisition rate 100 points/min se automaticky dopočte) - stisknout tlačítko Add.

Dynamic (chlazení na 80 °C, rychlost chlazení 10 °C min⁻¹ – upřesní vedoucí práce, Acquisition rate 10 points/K, údaj Acquisition rate 100 points/min se automaticky dopočte) - stisknout tlačítko Add.

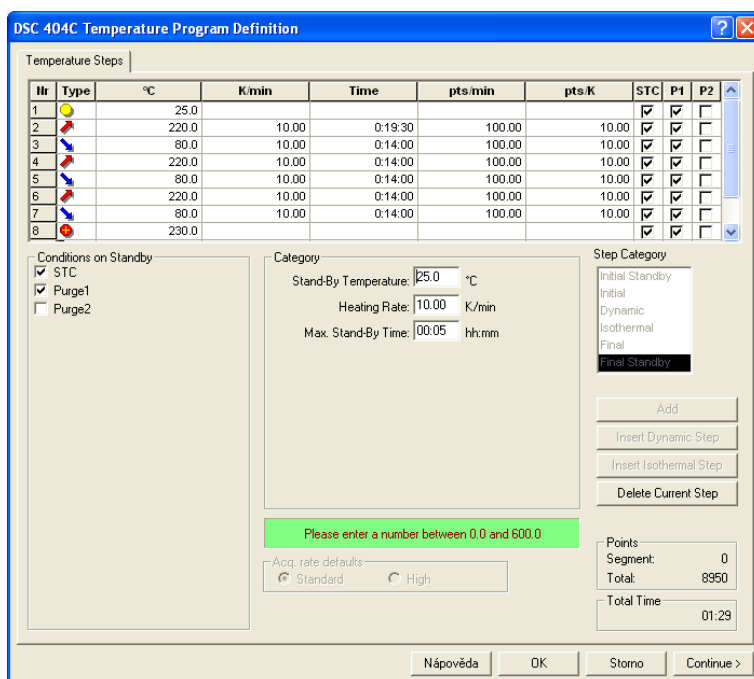
Dynamic (ohřev na 220 °C, rychlost ohřevu 10 °C min⁻¹ – upřesní vedoucí práce, Acquisition rate 10 points/K, údaj Acquisition rate 100 points/min se automaticky dopočte) - stisknout tlačítko Add.

Dynamic (chlazení na 80 °C, rychlost chlazení 10 °C min⁻¹ – upřesní vedoucí práce, Acquisition rate 10 points/K, údaj Acquisition rate 100 points/min se automaticky dopočte) - stisknout tlačítko Add.

Final (objeví se automaticky nastavená hodnota Emergency Reset Temp. 230 °C) - stisknout tlačítko Add.

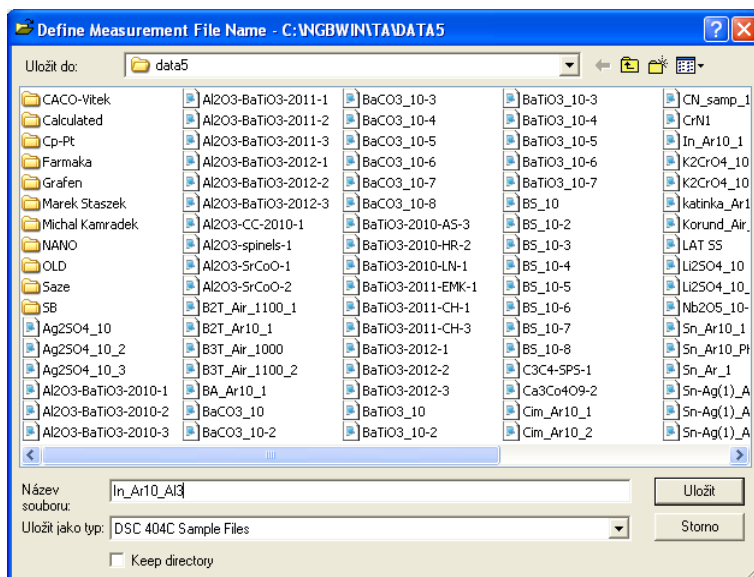
Final Stand by (25 °C, 10 °C min⁻¹, max. stand-by time 5 min).

⁵ Teplotní program pro měření s cínem se skládá ze stejných kroků a liší se pouze v konečné teplotě ohřevu 300 °C a chlazení 150 °C.



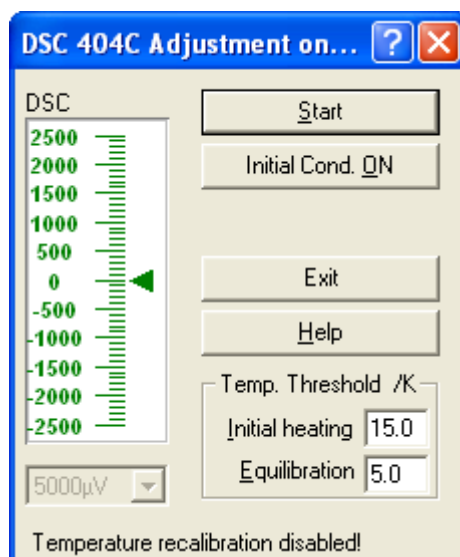
Obrázek 3.4

- Stiskneme tlačítko **Continue**.
- Otevře se okno **Define Measurement File Name** (obrázek 3.5), kde v adresáři LO-Bc-CHTM zadáme jméno souboru pro uložení výsledků: In_XX, kde XX je vámi zvolený kód pro vaši pracovní skupinu.



Obrázek 3.5

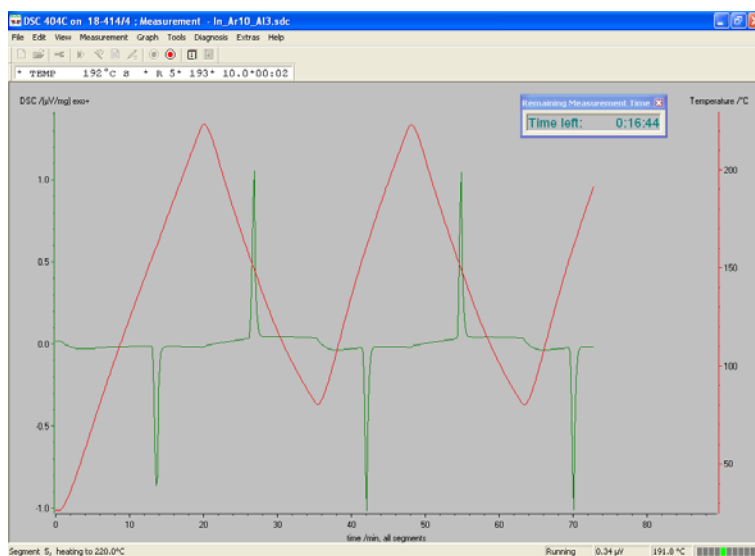
- Stiskneme tlačítko **Uložit**.
- Start (obrázek 3.6).
Po aktivaci tlačítka **Start** experiment spustíme. Celková doba experimentu je 89 minut (závisí na rychlosti ohřevu a chlazení; uvedená doba platí pro obvykle užívanou rychlost $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$).



Obrázek 3.6

3. Průběh experimentu

V průběhu experimentu je zaznamenávána teplota ($^{\circ}\text{C}$) a kalorimetrický (DSC) signál ($\mu\text{V}/\text{mg}$) v závislosti na čase. Současně je zobrazován zbývající čas do konce měření (obrázek 3.7).



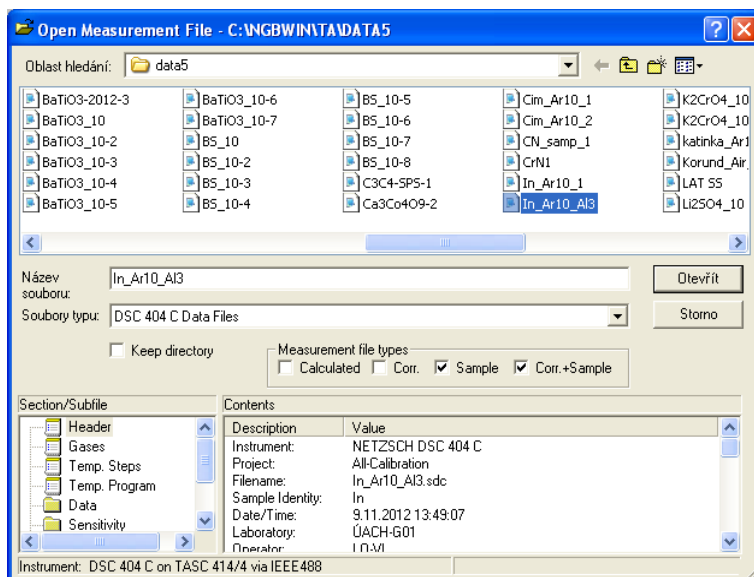
Obrázek 3.7

Po ukončení experimentu a vychladnutí kalorimetru (údaj o aktuální teplotě je zobrazen na spodní liště)

- Uzavřeme ventil na bombě (Ar 5.0).
- Zdvihneme pec (současným stisknutím tlačítek na boku a čelním panelu kalorimetru), vyjmeme kelímek se vzorkem a zvážíme, abychom určili případnou změnu hmotnosti vzorku při experimentu.

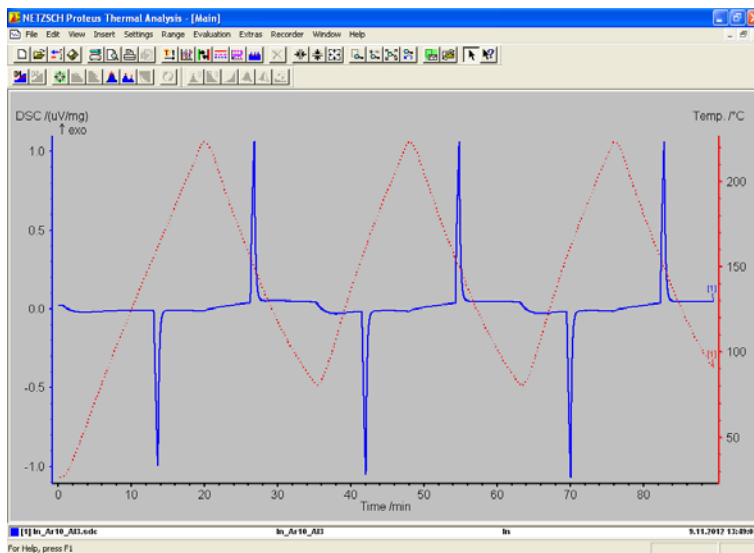
4. Vyhodnocení (postup upřesní vedoucí práce)

- Spustíme program pro analýzu dat NETZSCH Proteus Thermal Analysis.
- V menu na horní liště zvolíme **File – Open** (nebo kliknutím na příslušnou ikonu), v nabídce souborů označíme kurzorem požadovaný soubor s našimi výsledky a stiskneme tlačítko **Otevřít** (obrázek 3.8).



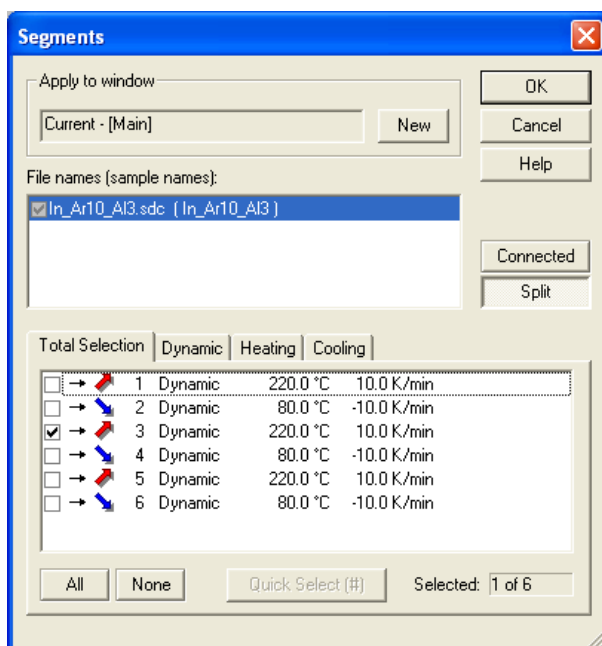
Obrázek 3.8

Otevře se okno (obrázek 3.9), ve kterém:



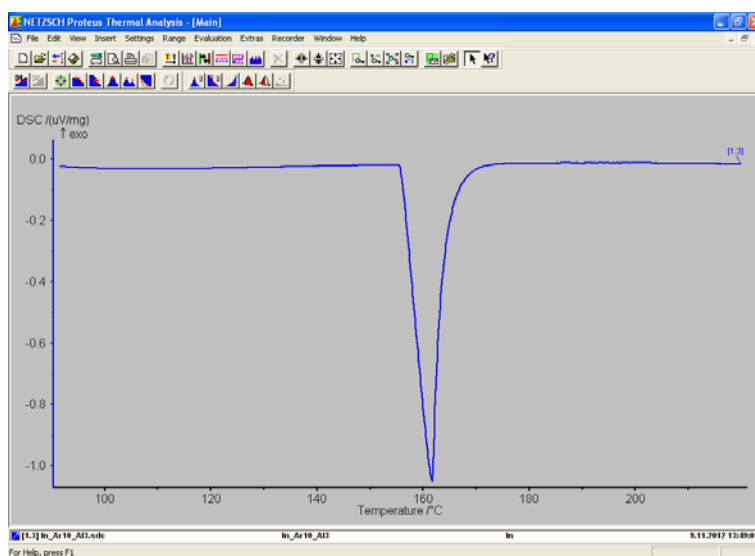
Obrázek 3.9

- V menu na horní liště zvolíme **Settings – Segments** (nebo kliknutím na příslušnou ikonu), vybereme příslušnou část záznamu kalorimetrického signálu (druhý resp. třetí ohřev) a stiskneme tlačítko **OK** (obrázek 3.10).



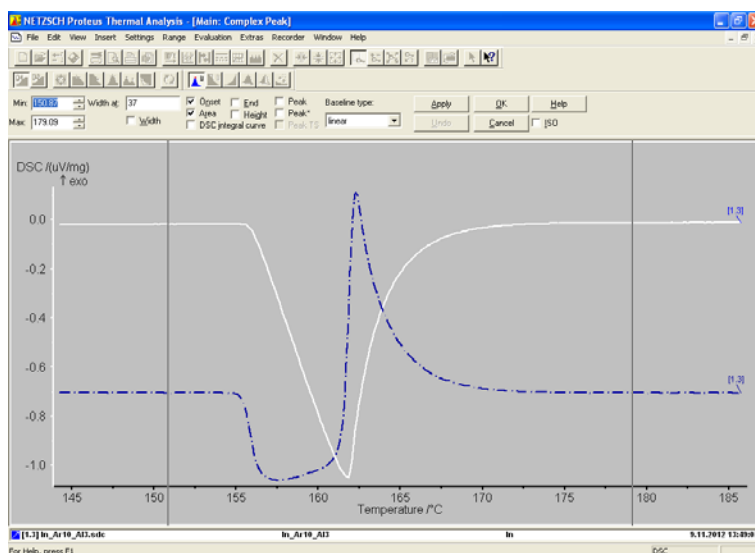
Obrázek 3.10

- V menu na horní liště zvolíme **Settings** a zaměníme časovou osu na teplotní (nebo kliknutím na tlačítko t-T) (obrázek 3.11).



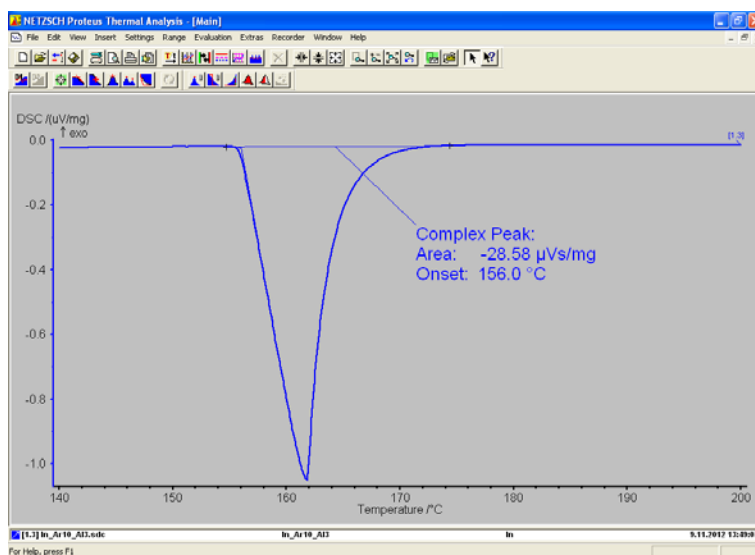
Obrázek 3.11

- Kliknutím na ikonu s lupou aktivujeme funkci **Zoom** a kurzorem ovládaným myší vyznačíme oblast okolo píku, který chceme vyhodnotit.
- Pro vyhodnocení zvolíme v menu **Evaluation** položku **Complex peak ...** (nebo kliknutím na příslušnou ikonu) (obrázek 3.12).



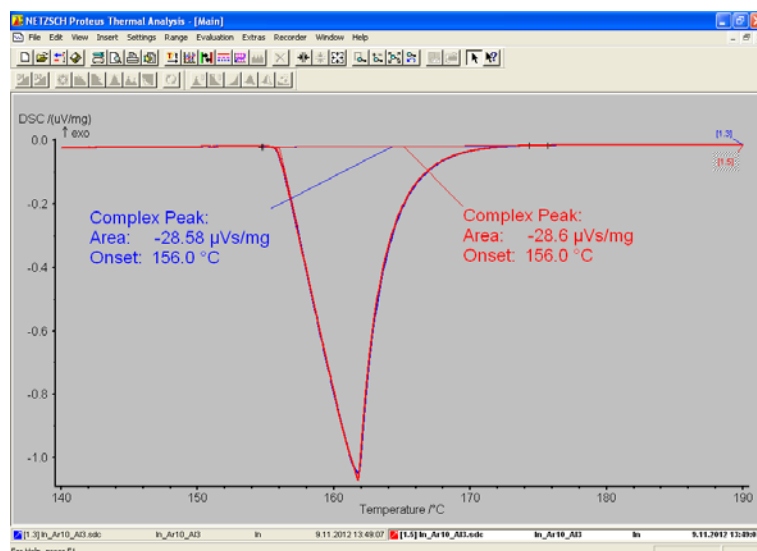
Obrázek 3.12

- Pohyblivými kurzory vymezíme počátek a konec pro integraci.
- Pokud není nastaveno, zvolíme **baseline type linear** a zaškrtneme položky **onset** (odpovídá teplotě tání) a **area**.
- Stiskneme tlačítko **Apply** (objeví se výsledek).
- Pokud nejsme s výsledky spokojeni, stiskneme tlačítko **Undo**, parametry integrace (tj. počáteční a konečný bod popř. typ **baseline**) upravíme a opětovně stiskneme tlačítko **Apply**.
- Stiskneme tlačítko **OK** (zmizí diferenciální DSC křivka a kurzory, textová pole lze v obrázku přemístit a editovat) (obrázek 3.13).



Obrázek 3.13

- Stejným způsobem provedeme integraci druhého píku (tání při třetím ohřevu).
- Oba výsledky spojíme do jednoho obrázku (obrázek 3.14) a vytiskneme (uložíme do pdf souboru). Před tiskem můžeme upravit rozsah na obou osách, změnit jednotky (např. °C ↔ K), změnit polohu popisek a formát písma.
- V menu na horní liště zvolíme **File – Print Analysis** (nebo **Ctrl+P**).



Obrázek 3.14

Teplotní kalibrace (postup upřesní vedoucí práce)

Z údajů v tabulce I vypočteme hodnoty teplotní korekce $\Delta t = t_{\text{fus,exp}} - t_{\text{fus,ref}}$. Máme-li k dispozici výsledky kalibračních měření pro další látky, vyjádříme Δt jako funkci t_{exp} (lze zpracovat v Excelu).

Tepelná kalibrace (postup upřesní vedoucí práce)

Z údajů v tabulce I (Standardy pro teplotní a tepelnou kalibraci DSC) vypočteme hodnoty senzitivity S , $S = A/Q$, kde A je integrovaná plocha píku ($\mu\text{V}\cdot\text{s}/\text{mg}$) a Q je příslušný tepelný efekt (mJ/mg). Máme-li k dispozici výsledky kalibračních měření pro další látky, vyjádříme S jako lineární funkci t_{exp} (lze zpracovat v Excelu). Rozměr senzitivity je ($\mu\text{V}/\text{mW}$).

5. Výsledky práce

Pokud provádíme kalibraci pouze s jedním standardem, jsou výsledkem práce:

1. Obrázek s vyhodnocenými parametry píků pro druhý a třetí ohřev.
2. Tabulka s vypočtenými daty

In	$t_{\text{fus,ref}} = 156,6 \text{ (}^\circ\text{C)}$		$\Delta H_{\text{fus}} = 28,6 \text{ J g}^{-1}$	
	$t_{\text{fus,exp}} \text{ (}^\circ\text{C)}$	$\Delta t \text{ (}^\circ\text{C)}$	$A \text{ (}\mu\text{Vs mg}^{-1}\text{)}$	$S \text{ (}\mu\text{V mW}^{-1}\text{)}$
2. ohřev	156,0	-0,6	28,58	0,999
3. ohřev	156,0	-0,6	28,60	1,000
Průměr	156,0	-0,6	28,59	1,000

Pokud provádíme kalibraci s více standardy (Sn, Bi, Al, ...) dále zpracujeme:

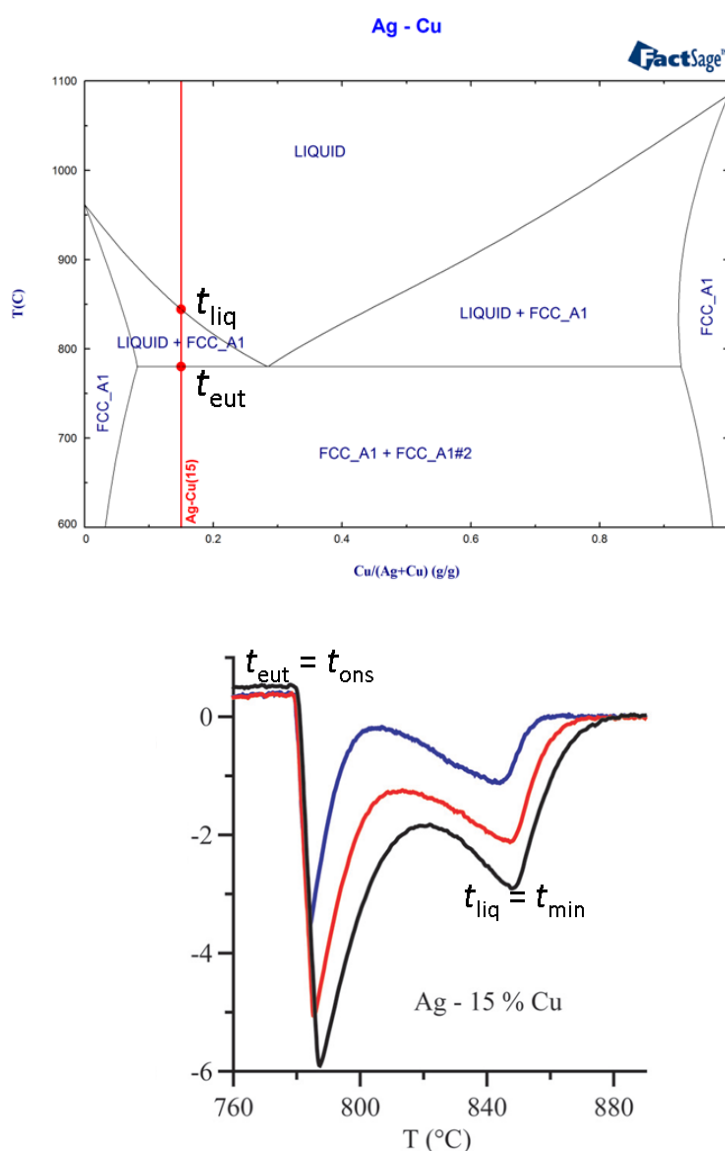
3. Teplotní kalibraci v podobě lineární závislosti teplotní difference $\Delta t = k_t \cdot t_{\text{exp}} + q_t$.
4. Tepelnou kalibraci v podobě lineární závislosti senzitivity $S = k_S \cdot t_{\text{exp}} + q_S$.

To vše doplněné **stručným, ale výstižným** textem s uvedením jména badatele a data jeho experimentu.

4. Stanovení eutektické teploty a teploty likvidu binární slitiny Sn-Bi

Využití metody DSC při studiu fázových rovnovah (s)-(l) a pro konstrukci fázových diagramů

Ačkoliv je metoda DSC velmi často užívána pro studium fázových rovnovah (s)-(l), je jednoznačná interpretace DSC křivek obvykle možná jen v případě jednoduchých binárních systémů. Na obrázku 4.1 je pro ilustraci ukázán fázový diagram systému Ag-Cu a záznam DSC signálu při zahřívání slitiny Ag-Cu(15) rychlostí 5, 10 a 15 °C min⁻¹.



Obrázek 4.1

Fázový diagram binárního systému Ag-Cu (složení je vyjádřeno hmotnostním zlomkem Cu) a záznam DSC křivek při zahřívání slitiny o obsahu 15 % hm. Cu rychlostí 5 °C min⁻¹ (modrá), 10 °C min⁻¹ (červená) a 15 °C min⁻¹ (černá)⁶

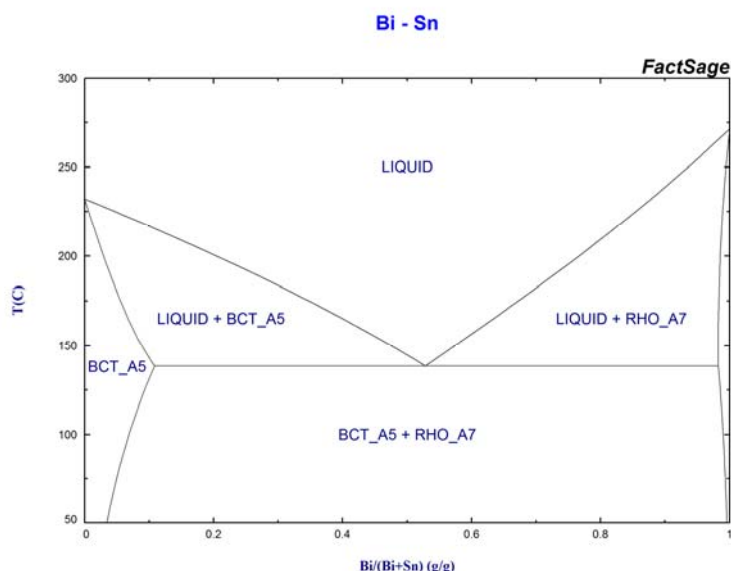
⁶ W.J. Boettinger, U.R. Kattner, K.-W. Moon, J.H. Perepezko: *DTA and Heat-flux DSC Measurements of Alloy Melting and Freezing*, NIST Spec. Publ. 960-15, Washington 2006.

Eutektickou teplotu určíme jako teplotu *onsetu* (stejně jako v případě tání čistých látek), teplotu likvidu jako teplotu minima píku v druhé části DSC křivky. Blíží-li se složení systému ke složení eutektické taveniny, tak se pík likvidu přibližuje k eutektickému píku a při eutektickém složení je na DSC křivce pouze jeden pík. Fázový diagram pak stanovíme z průběhů DSC křivek při ohřívání slitin o různém složení.

1. Cíl práce

Cílem práce je stanovit eutektickou teplotu a teplotu na křivce likvidu pro vybrané slitiny v binárním systému Bi-Sn.

Čistý bismut krystaluje ve struktuře romboedrické (strukturní typ A7) a taje při teplotě 271,4 °C (544,55 K). Při teplotách nad 13,2 °C (286,35 K) se čistý cín (modifikace β -Sn) vyskytuje v tetragonální prostorově centrované struktuře (strukturní typ A5) s teplotou tání 231,9 °C (505,05 K). Fázový diagram systému Bi-Sn (viz obrázek 4.2) je eutektického typu, eutektická teplota je 138,3 °C (411,45 K), obsah Bi v eutektické tavenině je 52,9 % hm. a maximální rozpustnost Bi v Sn je 10,4 % hm.



Obrázek 4.2

Fázový diagram binárního systému Bi-Sn (složení je vyjádřeno hmotnostním zlomkem Bi)

2. Spuštění kalorimetru

- Zapneme vnější okruh chlazení (chodba).
- Zapneme kalorimetr a regulátor teploty (cca 40 min před vlastním měřením).
- Zapneme chlazení (režim autostart, teplota nastavena na 24 °C), zapneme zdroj.
- Zvážíme referenční kelímek a kelímek pro vzorek (použijeme korundové kelímky).
- Připravíme vzorek (cca 20-30 mg slitiny požadovaného složení), vložíme jej do příslušného kelímku a zaklopíme víčkem.
- Zdvihneme pec (současným stisknutím tlačítek na boku a čelním panelu kalorimetru), umístíme referenční kelímek v zadní poloze a kelímek se vzorkem v přední poloze a následně pec spustíme do pracovní polohy.

- Otevřeme ventil na bombě (Ar 5.0) a příslušné ventily na rozvodu plynů do kalorimetru **(vedoucí práce upřesní případné použití deoxidační jednotky)**.
- Na čelním panelu kalorimetru stiskneme tlačítko **purge 1**, otevřeme kohout na odvodu plynu z kalorimetru a ventilem **purge 1** nastavíme průtok cca 50 ml/min (levý průtokoměr).
- Zapneme počítač.
- Spustíme řídicí program DSC 404C on 18 TASC 414_4.
- V menu na horní liště zvolíme **File – New** a v otevřeném okně vyplníme údaje podle obrázku 4.3 (upřesní vedoucí práce). Pro jméno (*Name*) a identifikaci vzorku (*Ident*) použijeme stejné označení Bi-Sn_XX, kde XX je vámi zvolený kód pro vaši pracovní skupinu (vyplníte jej v položce *Operator*). Stejně označení použijete i pro název souboru pro uložení výsledků (viz obrázek 4.7).

DSC 404C Measurement Header

Measurement Type: ☐ Correction ☐ Sample+Correction ☒ Sample

Laboratory: ÚACH-G01
Project: LO Sn-Bi
Operator: JL
Date: 07/09/14; 09:31:51
Material: Bi-Sn(20)

Instrument Setup Information
Crucible Type: DTA/TG crucible Al2O3
Sample Carrier: DSC(TG) HIGH RG 4
Sample Carrier TC: S
Furnace: STD Pt-Rh
Furnace TC: S
Measurement Mode: DSC
Temp. limit: Cp crucible temp. limit 1400

Sample
Ident: Bi-Sn(20)_2
Name: Bi-Sn(20)_2
Sample Mass: 21.610 mg
Crucible Mass: 247.820 mg

Reference
Name: blank
Reference Mass: 0.000 mg
Crucible Mass: 245.910 mg

Remark:

Purge Gas 1: Ar+SP
Flow Rate: 50 ml/min
Purge Gas 2:
Flow Rate:

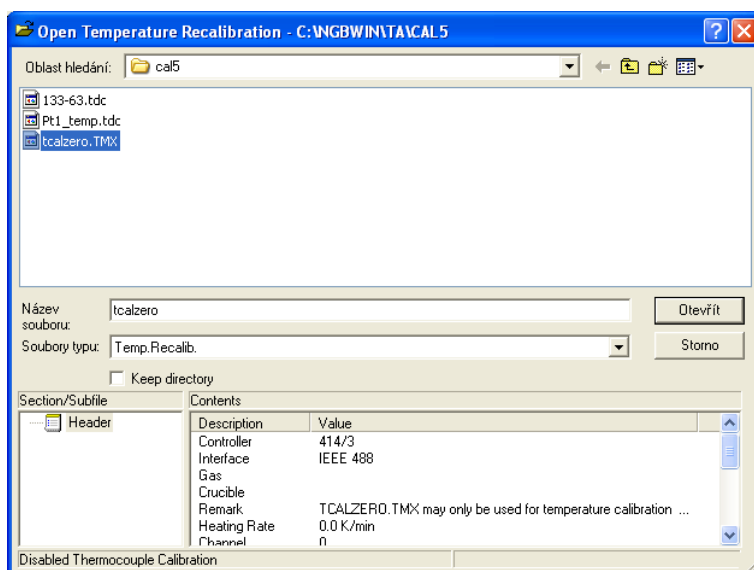
Help on Crucible Selection

Current hardware temperature range is from 0 °C to 1400 °C

Help CANCEL OK Continue ->

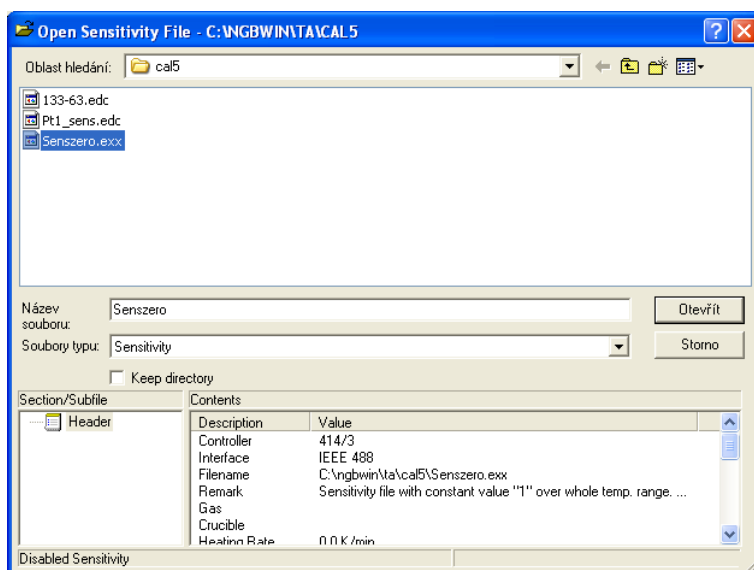
Obrázek 4.3

- Stiskneme tlačítko **Continue**.
- Otevře se okno **Open Temperature Recalibration** (obrázek 4.4), označíme **tcalzero.TMX** a stiskneme tlačítko **Otevřít**.



Obrázek 4.4

- Otevře se okno **Open Sensitivity File** (obrázek 4.5), označíme **Senszero.exx** a stiskneme tlačítko **Otevřít**.



Obrázek 4.5

- Teplotní program (obrázek 4.6).

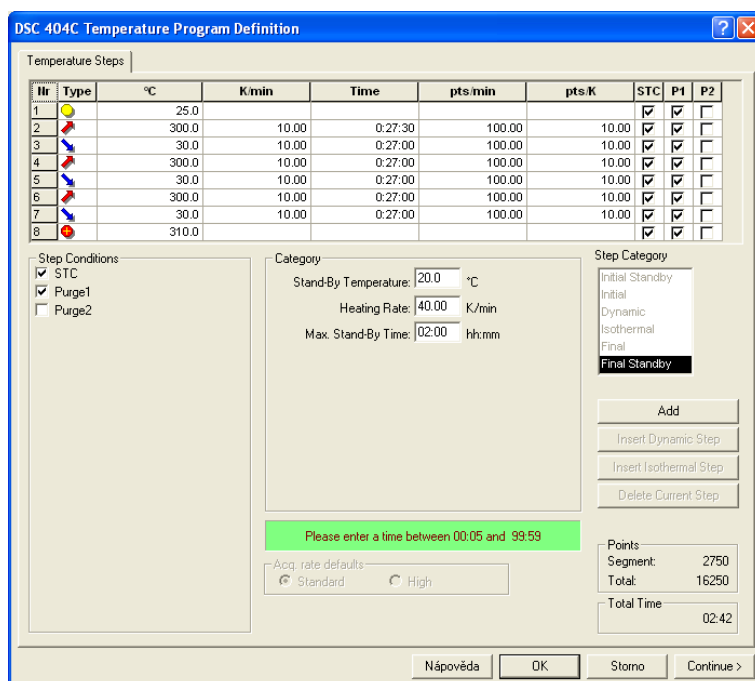
Při měření volíme ve všech krocích teplotního programu zaškrtnutím příslušného políčka možnosti **STC** (upřesní vedoucí práce) a **Purge 1**. Jednotlivé kroky (step) jsou následující:

Initial (25 °C) - stisknout tlačítko Add.

Dynamic (ohřev na 300 °C, rychlost ohřevu 10 °C min⁻¹ – upřesní vedoucí práce, Acquisition rate 10 points/K, údaj Acquisition rate 100 points/min se automaticky dopočte) - stisknout tlačítko Add.

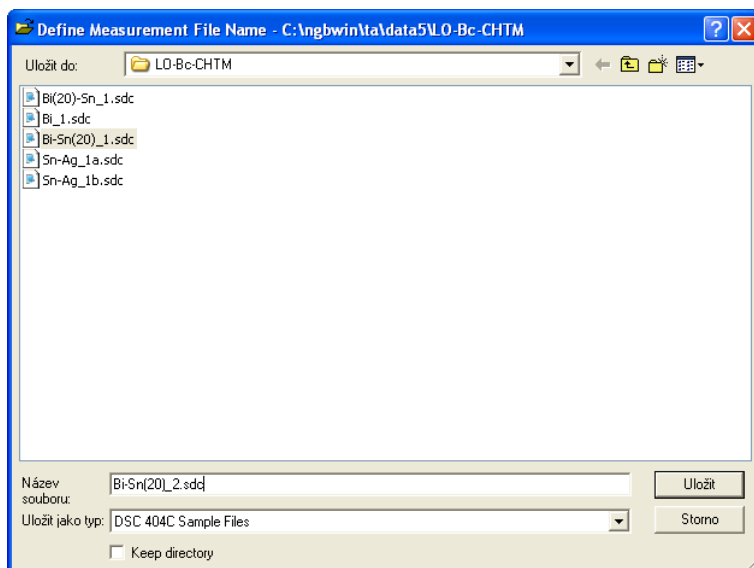
Dynamic (chlazení na 30 °C, rychlost chlazení 10 °C min⁻¹ – upřesní vedoucí práce, Acquisition rate 10 points/K, údaj Acquisition rate 100 points/min se automaticky dopočte) - stisknout tlačítko Add.

- Dynamic** (ohřev na 300 °C, rychlost ohřevu 10 °C min⁻¹ – upřesní vedoucí práce, Acquisition rate 10 points/K, údaj Acquisition rate 100 points/min se automaticky dopočte) - stisknout tlačítko Add.
- Dynamic** (chlazení na 30 °C, rychlost chlazení 10 °C min⁻¹ – upřesní vedoucí práce, Acquisition rate 10 points/K, údaj Acquisition rate 100 points/min se automaticky dopočte) - stisknout tlačítko Add.
- Dynamic** (ohřev na 300 °C, rychlost ohřevu 10 °C min⁻¹ – upřesní vedoucí práce, Acquisition rate 10 points/K, údaj Acquisition rate 100 points/min se automaticky dopočte) - stisknout tlačítko Add.
- Dynamic** (chlazení na 30 °C, rychlost chlazení 10 °C min⁻¹ – upřesní vedoucí práce, Acquisition rate 10 points/K, údaj Acquisition rate 100 points/min se automaticky dopočte) - stisknout tlačítko Add.
- Final** (objeví se automaticky nastavená hodnota Emergency Reset Temp. 310 °C) - stisknout tlačítko Add.
- Final Stand by** (25 °C, 10 °C min⁻¹, max. stand-by time 5 min).



Obrázek 4.6

- Stiskneme tlačítko **Continue**.
- Otevře se okno **Define Measurement File Name** (obrázek 4.7), kde v adresáři LO-Bc-CHTM zadáme jméno souboru pro uložení výsledků: Bi-Sn_XX, kde XX je vámi zvolený kód pro vaší pracovní skupinu.

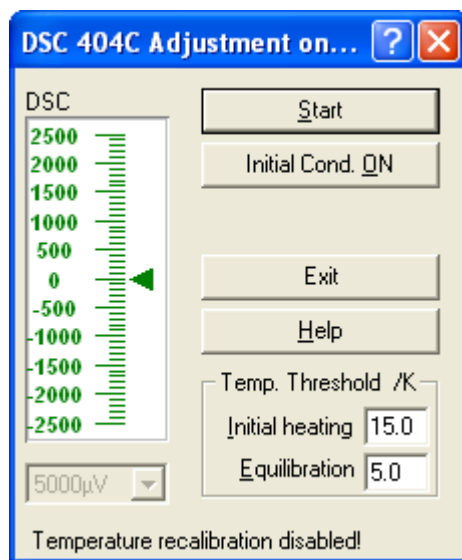


Obrázek 4.7

- Stiskneme tlačítko **Uložit**.

- Start (obrázek 4.8).

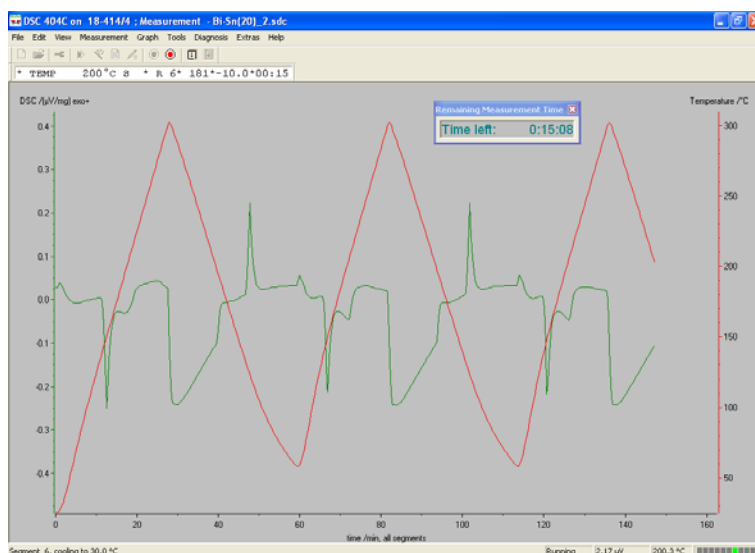
Po aktivaci tlačítka **Start** experiment spustíme. Celková doba experimentu je 115 minut (závisí na rychlosti ohřevu a chlazení; uvedená doba platí pro obvykle užívanou rychlost 10 °C/min).



Obrázek 4.8

3. Průběh experimentu

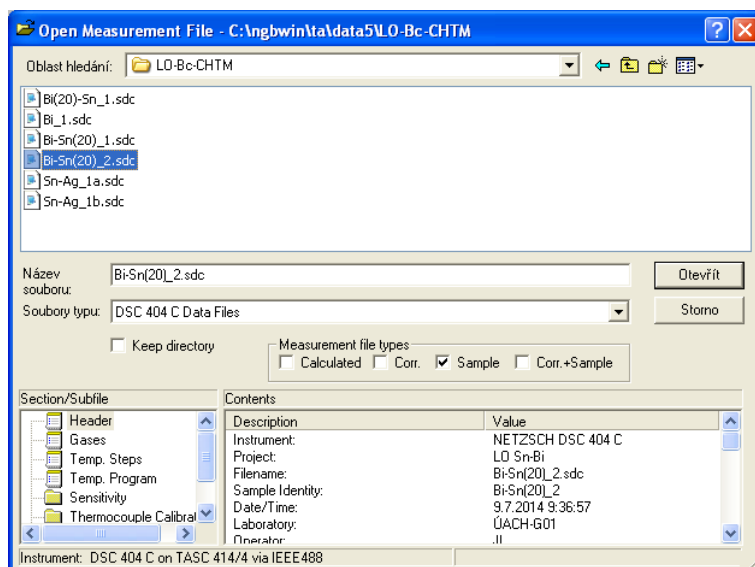
V průběhu experimentu je zaznamenávána teplota (°C) a kalorimetrický (DSC) signál ($\mu\text{V}/\text{mg}$) v závislosti na čase. Současně je zobrazován zbývajících čas do konce měření (obrázek 4.9).



Obrázek 4.9

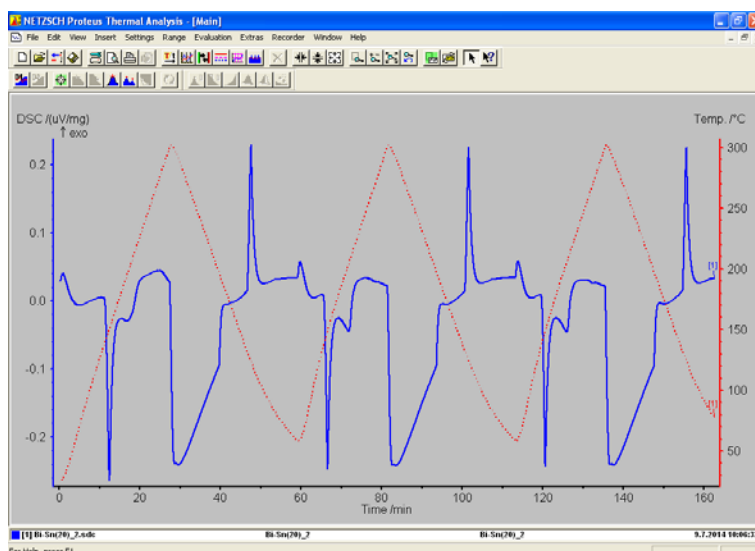
4. Vyhodnocení (postup upřesní vedoucí práce)

- Spustíme program pro analýzu dat NETZSCH Proteus Thermal Analysis.
- V menu na horní liště zvolíme **File – Open** (nebo kliknutím na příslušnou ikonu), v nabídce souborů označíme kurzorem požadované soubory s našimi výsledky a stiskneme tlačítko **Otevřít** (obrázek 4.10).



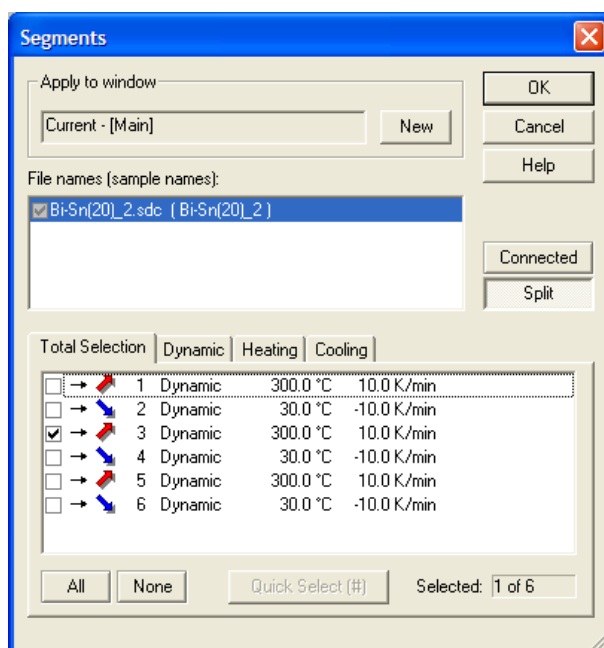
Obrázek 4.10

Otevře se okno (obrázek 4.11), ve kterém:



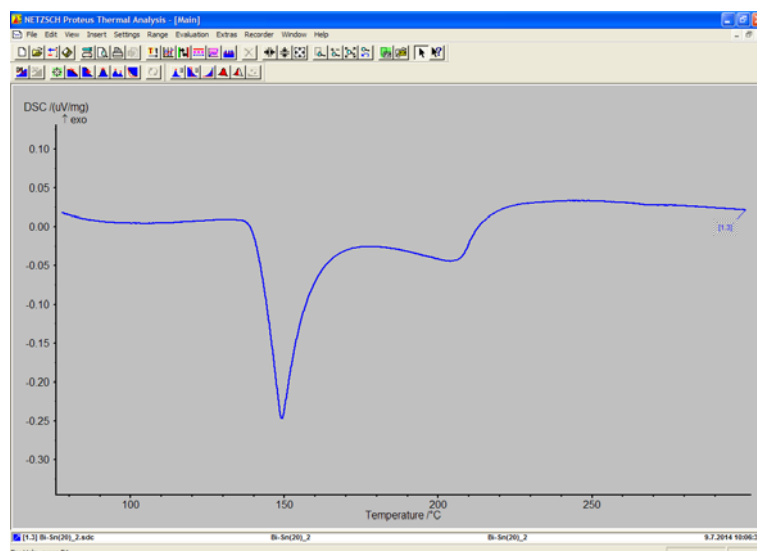
Obrázek 4.11

- V menu na horní liště zvolíme **Settings – Segments** (nebo kliknutím na příslušnou ikonu), vybereme příslušnou část záznamu kalorimetrického signálu (druhý resp. třetí ohřev) a stiskneme tlačítko **OK** (obrázek 4.12).



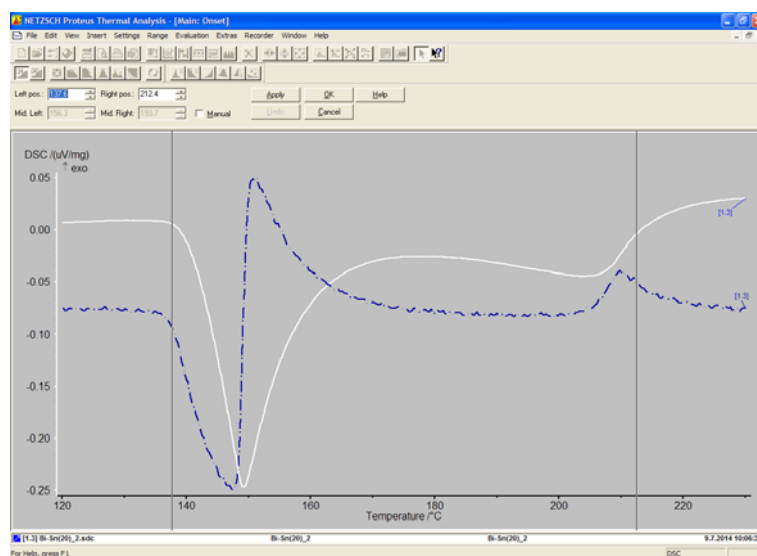
Obrázek 4.12

- V menu na horní liště zvolíme **Settings** a zaměníme časovou osu na teplotní (nebo kliknutím na tlačítko t-T) (obrázek 4.13).



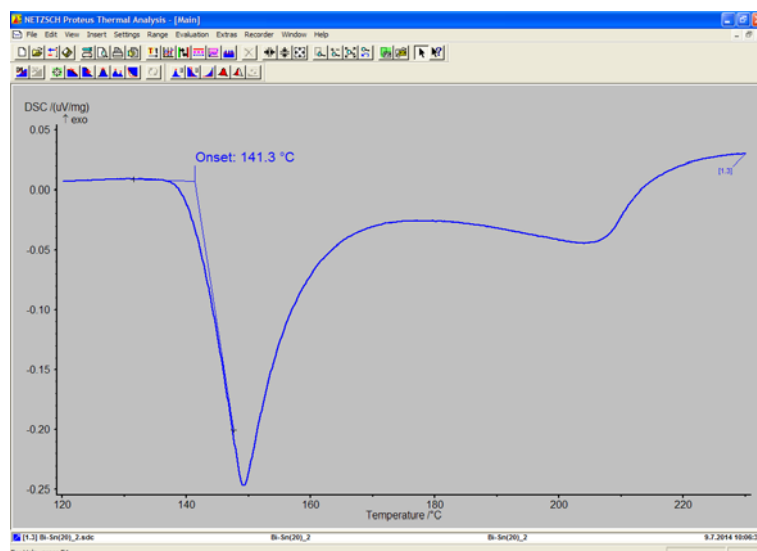
Obrázek 4.13

- Kliknutím na ikonu s lupou aktivujeme funkci **Zoom** a kurzorem ovládaným myší vyznačíme oblast kalorimetrického signálu, který chceme vyhodnotit.
- Při vyhodnocení nejprve určíme teplotu *onsetu* prvního píku (eutektická teplota). V menu **Evaluation** zvolíme položku **Onset ...** (nebo kliknutím na příslušnou ikonu) (obrázek 4.14).



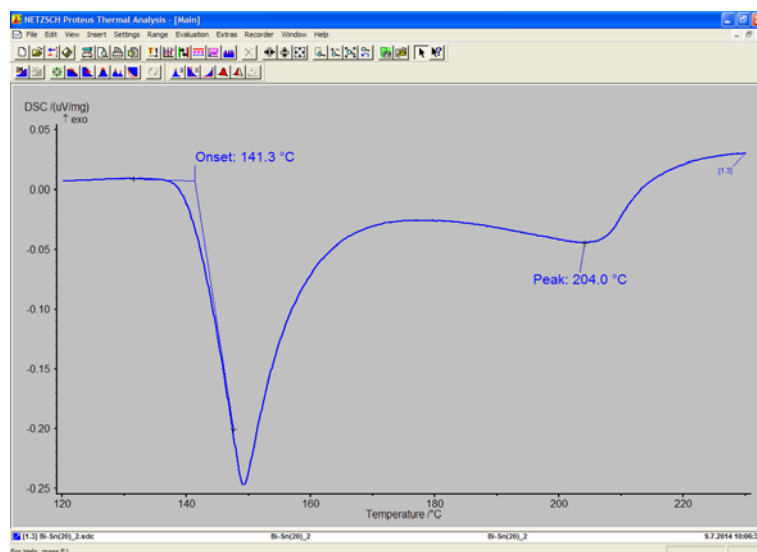
Obrázek 4.14

- Pohyblivé kurzory nastavíme před a za příslušný pík.
- Stiskneme tlačítko **Apply** (objeví se výsledek).
- Stiskneme tlačítko **OK** (zmizí diferenciální DSC křivka a kurzory, textová pole lze v obrázku přemístit a editovat) (obrázek 4.15).



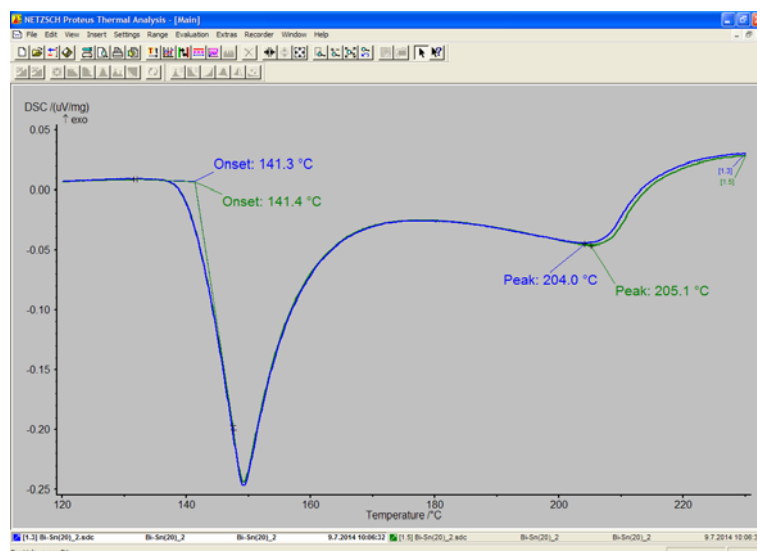
Obrázek 4.15

- Dále určíme teplotu minima píku v druhé části DSC křivky (teplota likvidu). V menu **Evaluation** zvolíme položku **Peak ...** (nebo kliknutím na příslušnou ikonu).
- Pohyblivé kurzory nastavíme před a za příslušný pík.
- Stiskneme tlačítko **Apply** (objeví se výsledek).
- Stiskneme tlačítko **OK** (textová pole lze v obrázku přemístit a editovat) (obrázek 4.16).



Obrázek 4.16

- Stejným způsobem vyhodnotíme kalorimetrický signál při třetím ohřevu.
- Oba výsledky spojíme do jednoho obrázku (obrázek 4.17) a vytiskneme (uložíme do pdf souboru). V menu na horní liště zvolíme **File – Print Analysis** (nebo **Ctrl+P**). Před tiskem můžeme upravit rozsah na obou osách, změnit jednotky (např. °C ↔ K), změnit polohu popisek a formát písma.



Obrázek 4.17

Získané experimentální hodnoty teplot *onsetů* a teplot minim nyní zkorigujeme pomocí vztahu $t = t_{\text{exp}} - \Delta t$ ($t = t_{\text{ons}}$ resp. t_{min}) a vypočteme průměry.

5. Výsledky práce

Výsledkem práce jsou:

1. Eutektická teplota $t_{\text{eut}} = t_{\text{ons}}$. Získanou hodnotu porovnejte s referenční hodnotou 140,4 °C.
2. Teplota likvidu $t_{\text{liq}} = t_{\text{min}}$. Na základě aproximativního vztahu $x_{\text{Bi}} = 0,0034t + 0,0803$ ($x_{\text{Bi}} > 0,545$) odhadněte složení studované slitiny.

To vše doplněné **stručným, ale výstižným** textem s uvedením jména badatele a data jeho experimentu.

***Cena kalorimetru, na kterém svá měření provádíte,
je přibližně stejná, jako cena tohoto úžasného auta ...***



Mnoho úspěchů a radosti z poznávání přeje
J. Leitner