

C5060 Metody chemického výzkumu

Audio test:



P01 Termická analýza

Start



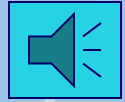
Přednášející: Doc. Jiří Sopoušek

Moderátor: Doc. Pavel Brož

Operátor STA: Bc. Ondřej Zobač



Organizace přednášky

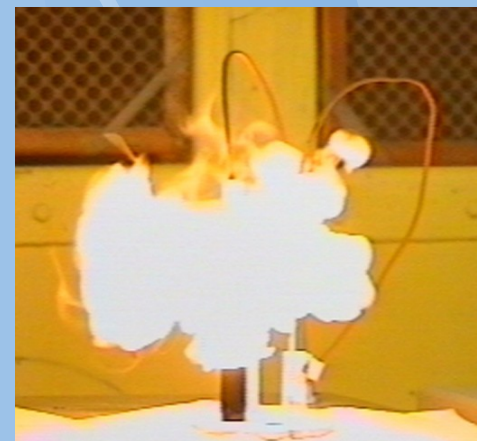


- **Audiovizuální přednáška** 45min (přednášející)
- **Diskuse a dotazy** 5min (moderátor)
- **Přestávka** spojená s přesunem do laboratoří
- **Materiálové praktikum A8M111** (měření křivek chladnutí) (moderátor)
- **Laboratoř termické analýzy A12M1S08** (STA409QMS) (Operátor STA)
- **Materiálová laboratoř A12M111** (STA449FTIR) (Operátor STA)
- **Dotazy** (viz konzultační hodiny přednášejícího)



Obsah audiovizuální přednášky

- Úvod do termické analýzy
- Křivky chladnutí
- Metody termické analýzy: DTA, DSC a další
- Rozšířená termická analýza: doplňková detekce
- Vyhodnocení experimentálních dat
- Kontrolní otázky



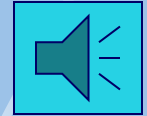
Historický úvod



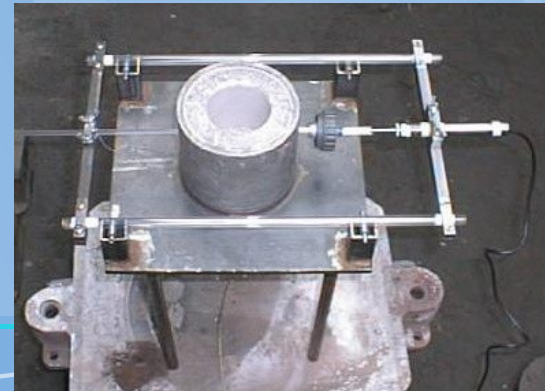
- Experimentální metalurgie
- Průmyslová revoluce
- Moderní technologie
- Kontrola technologie – nutnost zavedení termické analýzy
- Rozšíření TA na další obory



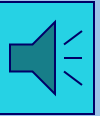
Termická analýza



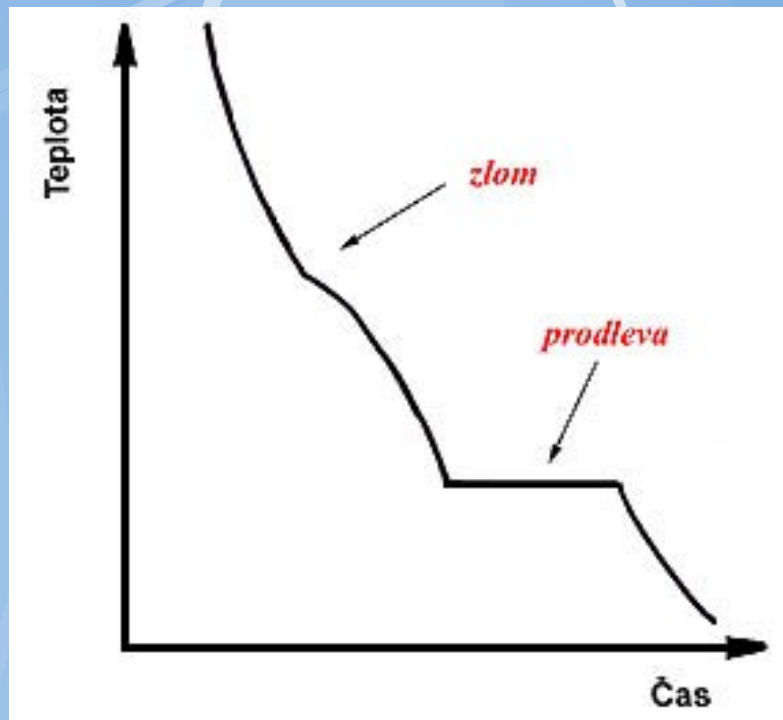
- a) metody studia krystalizace
- b) metody studia fázových přeměn v tuhém stavu
- c) speciální metody (např. metody studia rozkladných reakcí tuhých látek za vývinu plynné fáze, metody studia fázových přeměn pomocí studia difúze, atd.)



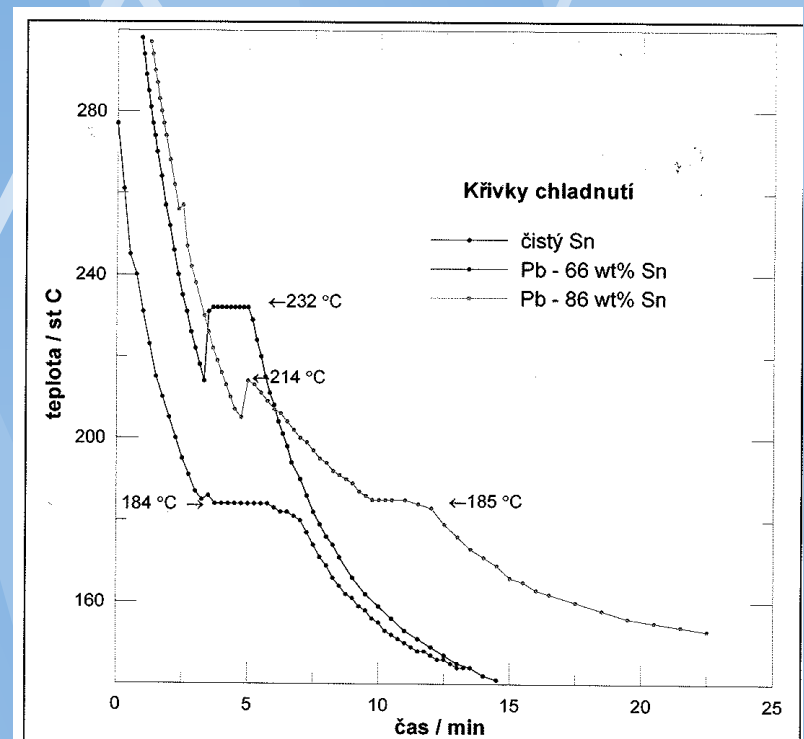
KLASICKÁ TERMICKÁ ANALÝZA (TA)



Jednoduchá instrumentace (pec, kelímek, termočlánek, záznam teploty) k sledování procesu chladnutí.



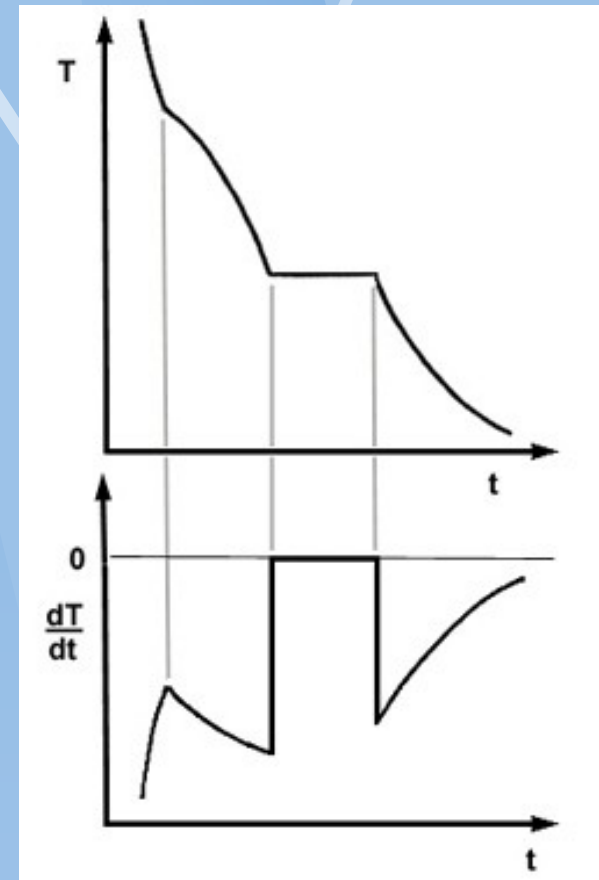
Obr.1: křivka chladnutí



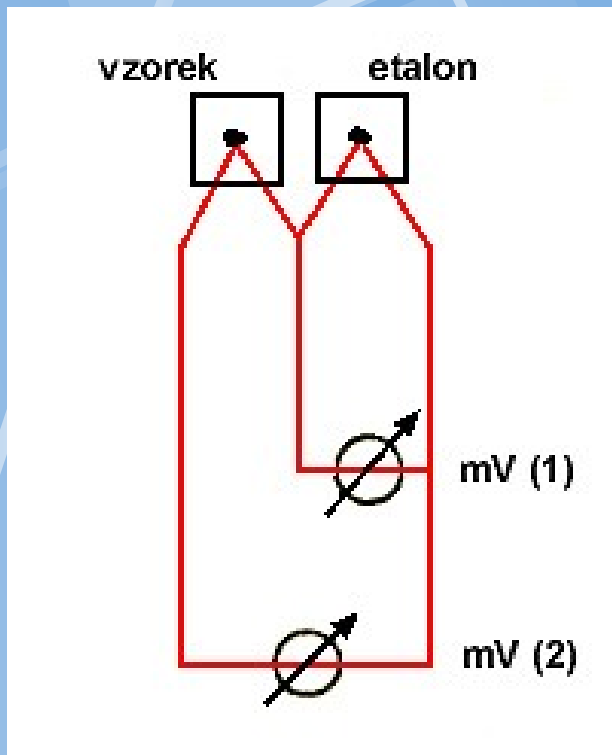
Obr. 2 : Experimentální křivka chladnutí čistého olova, eutektika Sn-Pb a slitiny Sn-20Sn.

Zvýšení přesnosti měření klasické TA

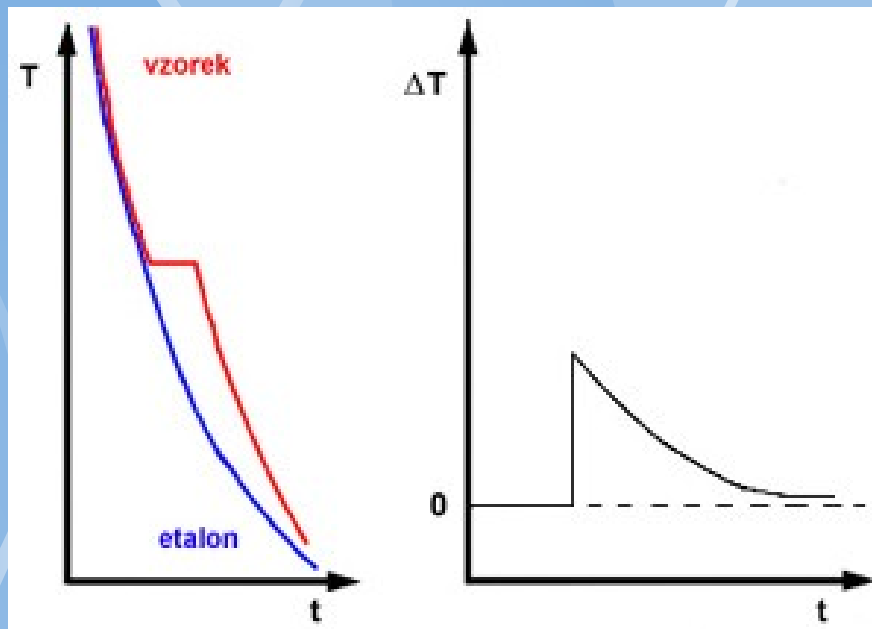
- **Kvalitnější experiment**
(lepší termočlánek, přestup tepla, eliminace okolí, vhodná rychlost chladnutí, inertní atmosféra, ...)
- **Interpretace dat** – derivace signálu (diferenciální termická analýza dTA)
- **Změna způsobu měření**



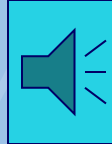
Diferenční termická analýza (DTA)



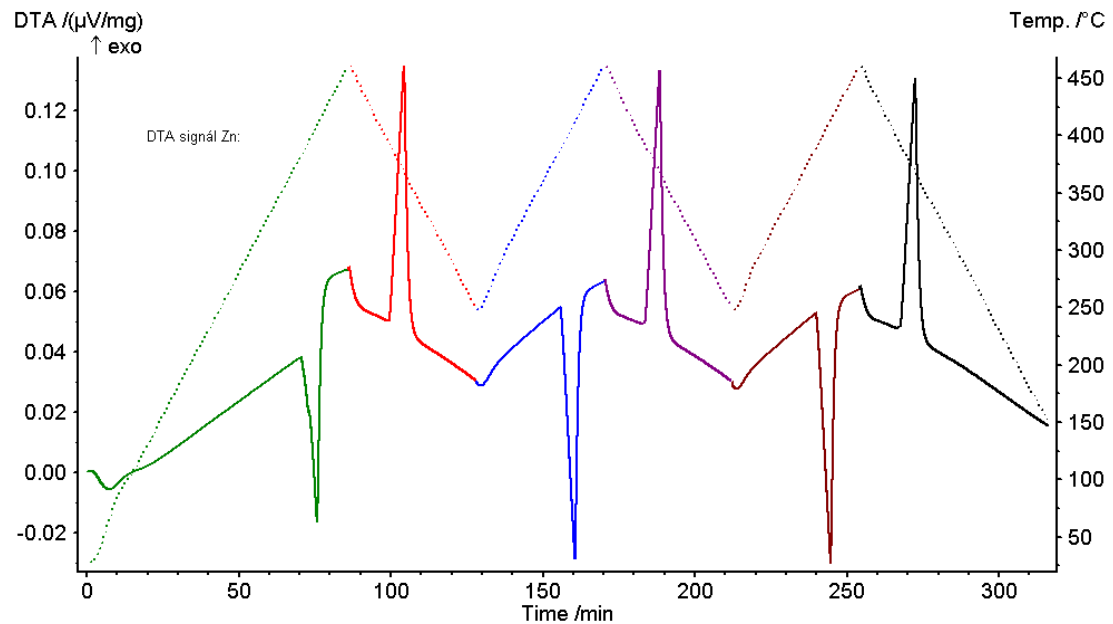
Obr.3: Schéma zapojení termočlánků u DTA



Obr.4: Odvození vzniku signálu DTA

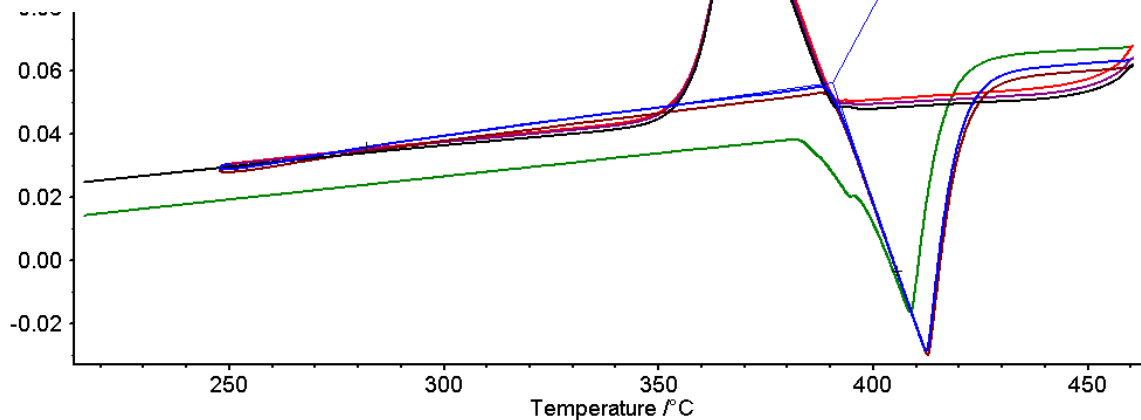


Reálný signál DTA



Obr. 5: Závislost teploty pece a signálu DTA na čase pro čistý kov.

Obr. 6: Signál DTA čistého kovu pro čistý kov v závislosti na teplotě.



Vlastnosti DTA



● Obvyklé parametry:

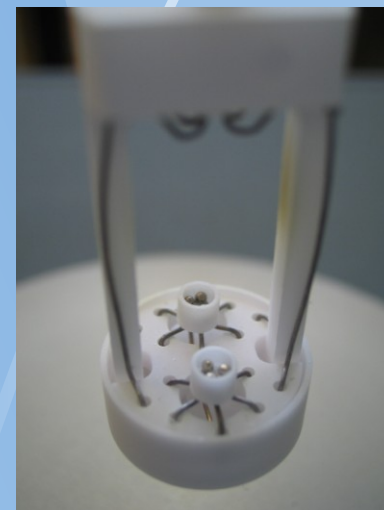
- Programovatelný teplotní režim 0,1-20Kmin, 0-300ml IG/min
- 25-1500stC, různé kelímky na vzorky

● Výhody 😊

- Vysoká přesnost stanovení teploty (tání, fázové transformace, ...)
- Sledování agresivních vzorků (ampule)

● Nevýhody ☹️

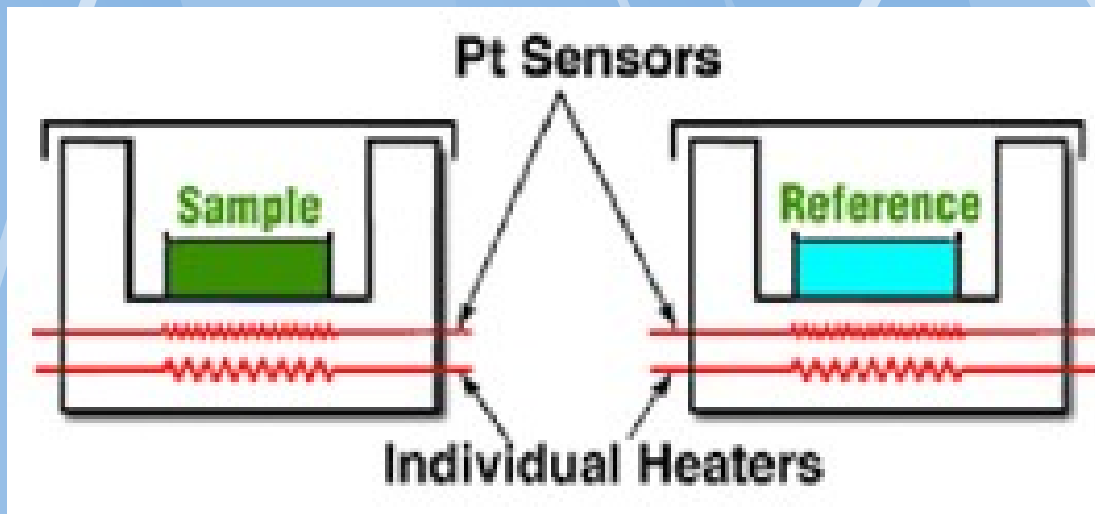
- Malá citlivost pro stanovení tepelných efektů (nelze stanovit C_p a změny entalpie)



Diferenční kompenzační kalorimetrie (cDSC)



- Tzv. pravá DSC kalorimetrie



Kompenzace
zaostávání teploty
vzorku
dodatečným
elektrickým
ohřevem.

Obr. 7: Schéma kompenzační DSC

Vlastnosti cDSC



■ Výhody 😊

- Vynikající přesnost stanovení teploty efektů
- Vynikající přesnost stanovení tepela (C_p , latentní tepla, změny entalpie, ...)

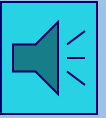
■ Nevýhody ☹️

- Drahý přístroj i provoz
- Snadné poškození
- Vyškolená obsluha se zkušenostmi

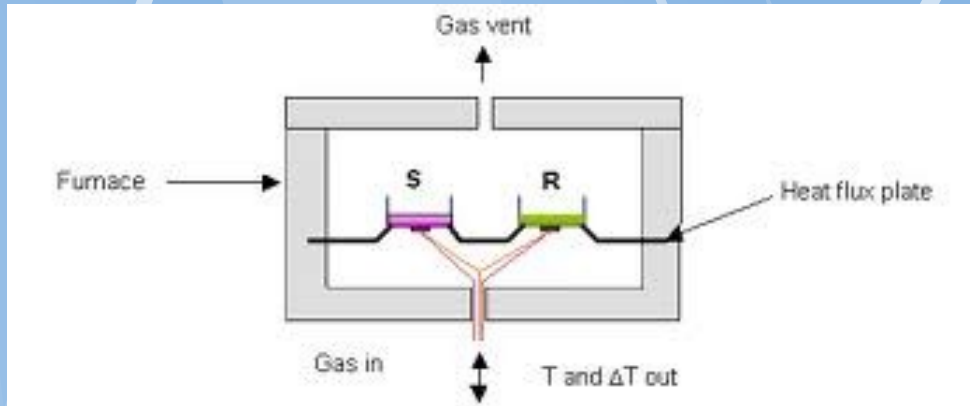


Kelímky pro cDSC

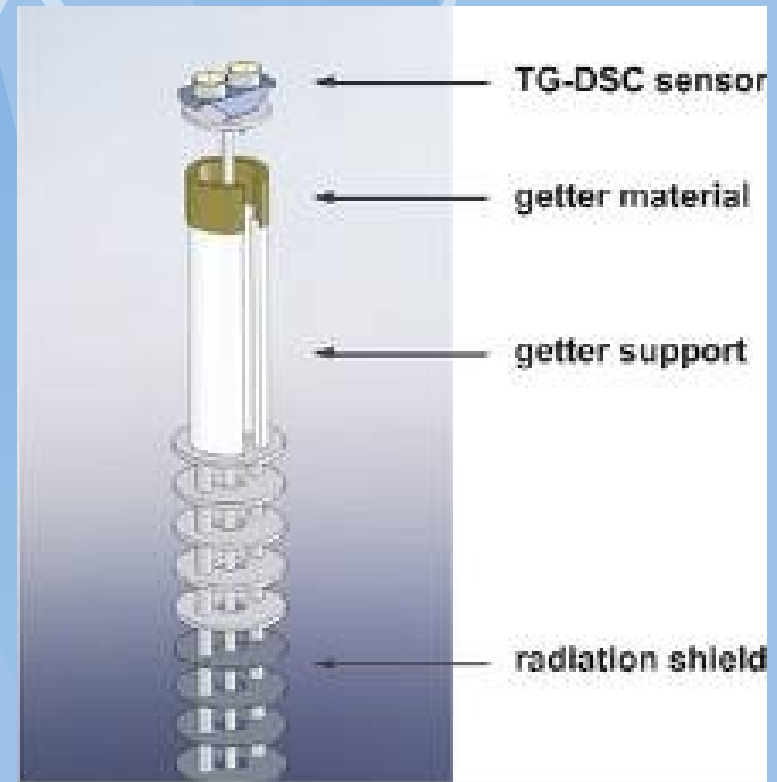
Diferenční skenovací kalorimetrie s tepelným tokem (fDSC dále jen DSC)



● Heat-flow DSC

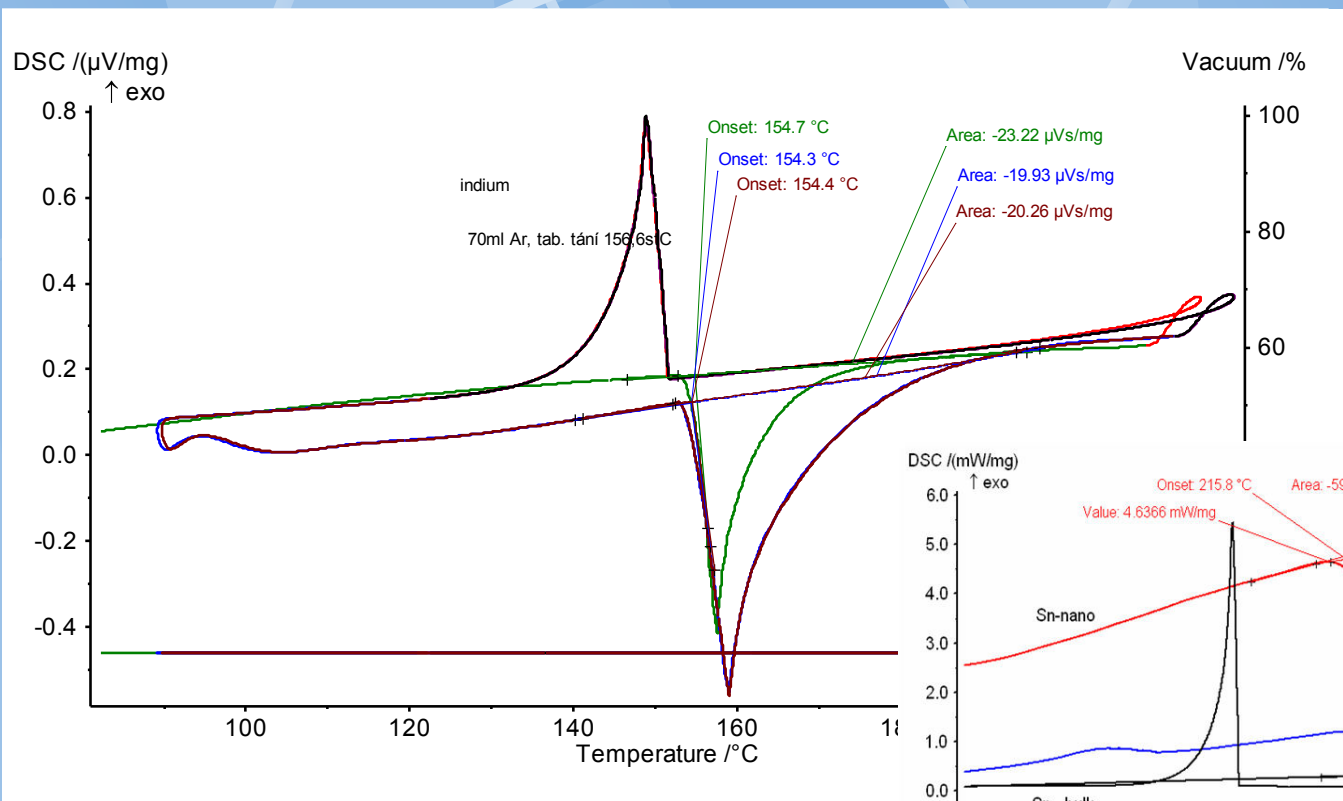


Obr. 9: Schéma DSC

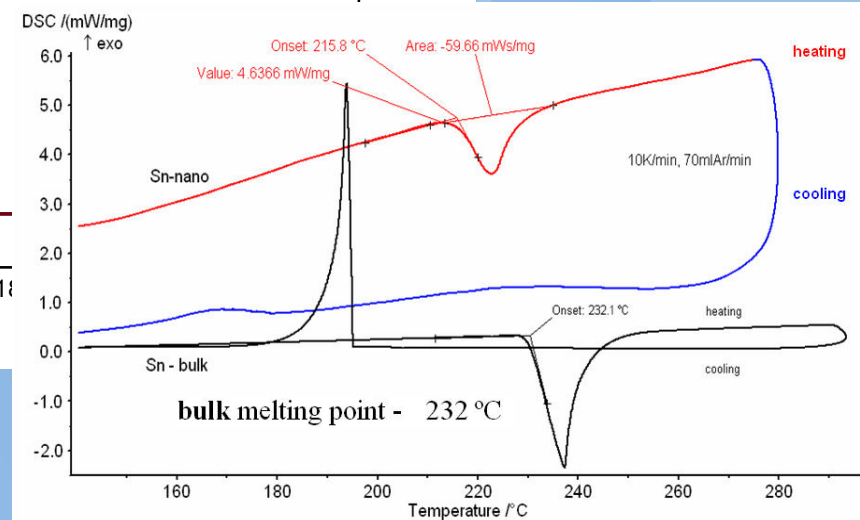


Obr. 10: Výměnný držák DSC

Signál DSC (heat flow)



Plochy peaků odpovídají latentnímu teplu tání a tuhnutí.



Obr. 11: DSC signál čistého In a nanočástic Sn.

Vlastnosti DSC

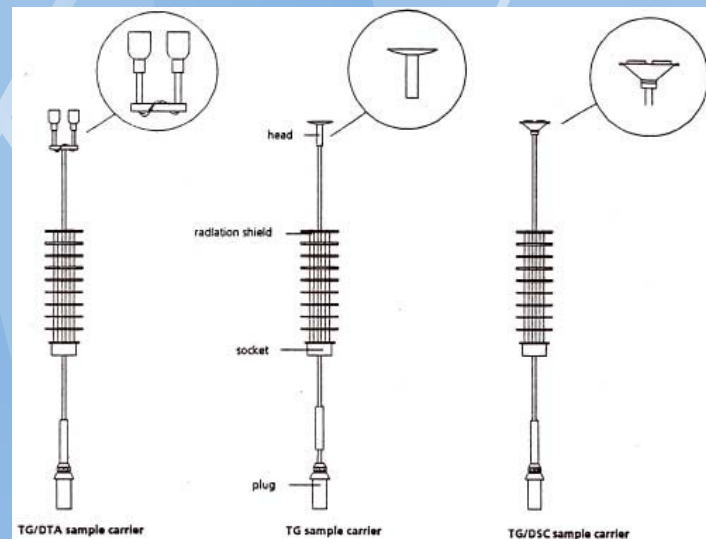


🌟 Výhody 😊

- Vysoká přesnost stanovení teploty (teplota tání, fázových transformací, ...)
- Vysoká přesnost stanovení tepelných efektů (nutná dobrá kalibrace na standardy)
- Multifunkčnost (snadná změna na DTA/TG, apod.)
- Velké možnosti rozšíření o další analytické techniky

🌟 Nevýhody ☹️

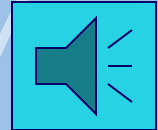
- Pozor na reagující vzorky



Držák DTA, DTA/TG, DSC

Další metody TA

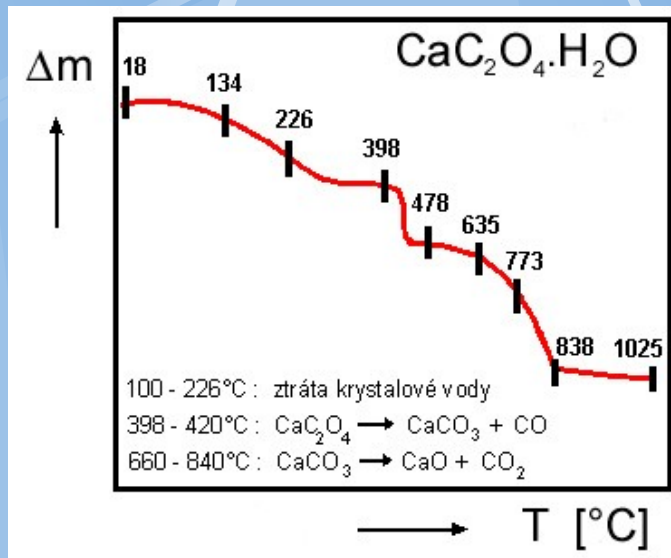
- Metody sledující závislost změny hmotnosti na teplotě (TG)
- Objemu (Dilatometrická TA)
- Elektrické vodivosti
- Emanační termická analýza
- S analýzou uvolňovaných produktů (spektroskopie)
- Atd.



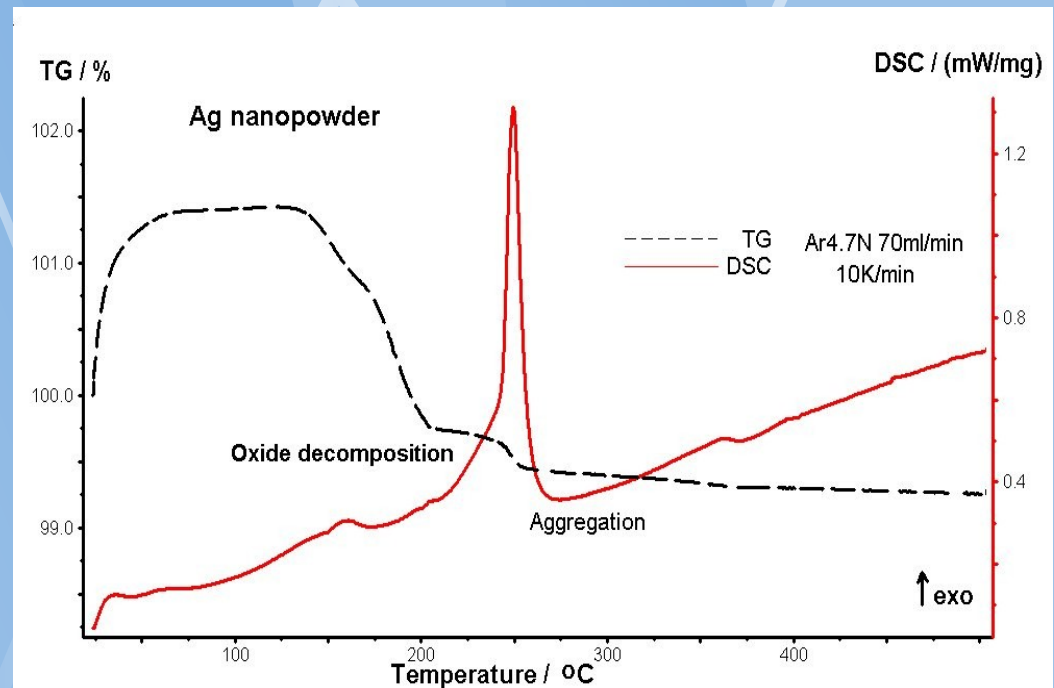
Termogravimetrie (TG)



Často kombinováno s DTA nebo DSC



Obr.13: Termogram
šřavelanu vápenatého

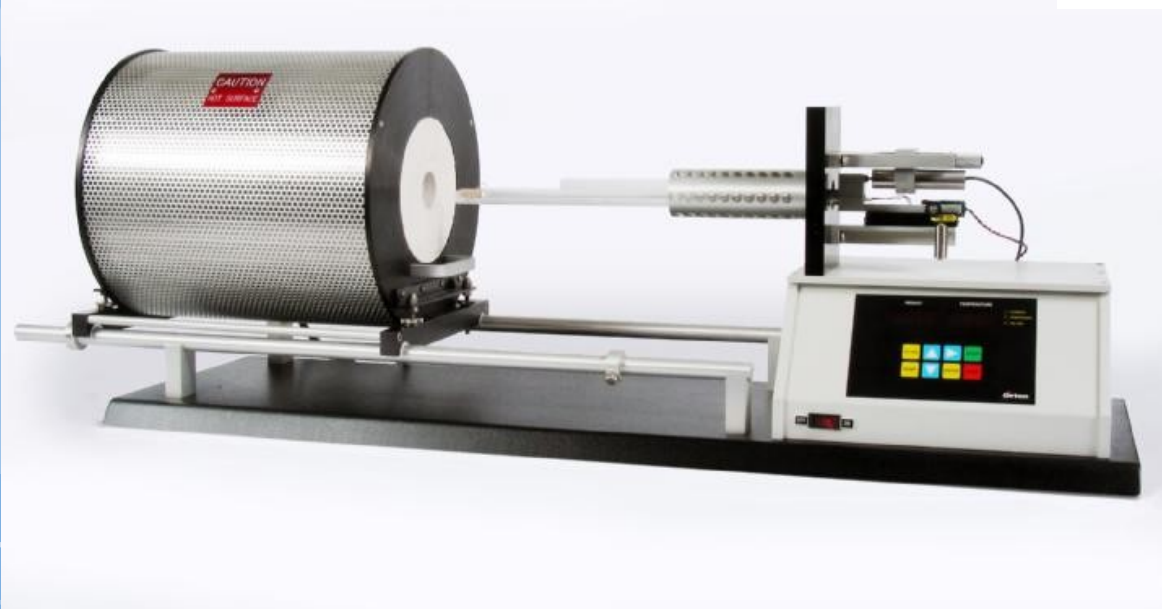
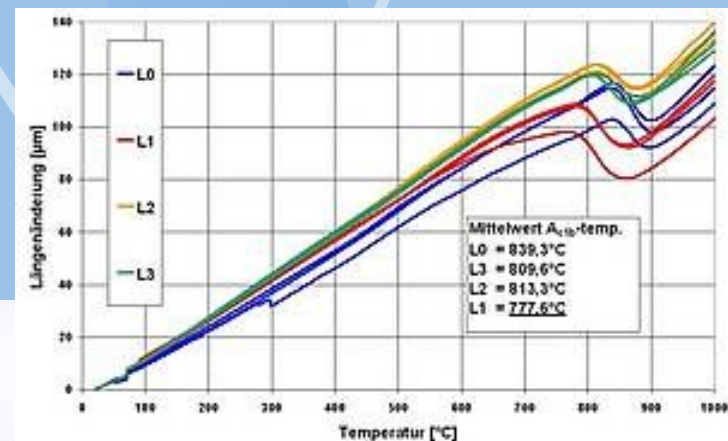


Obr. 12: Sledování oxidace a deoxidace Ag nano.

TERMICKÁ DILATOMETRICKÁ ANALÝZA (TDA)



- Sledování fázových transformací spojených se změnou objemu



EKLEKTROTERMICKÁ ANALÝZA (ETA)

- sledování závislosti elektrické vodivosti (nebo elektrického odporu) vzorku na teplotě.

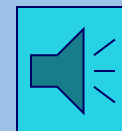


EMANAČNÍ TERMICKÁ ANALÝZA (ETA)

- měření množství inertního plynu uvolňovaného při zahřívání tuhých látek, značených těmito plyny (Rn, Ne, Kr, Ar, Xe). Metoda umožňuje sledovat procesy nedoprovázené změnou hmotnosti nebo entalpie.

Spektroskopické metody analýzy produktů termického rozpadu

- Hmotnostní spektroskopie (MS)
- Infračervená detekce (FTIR, atd.)



STA/QMS

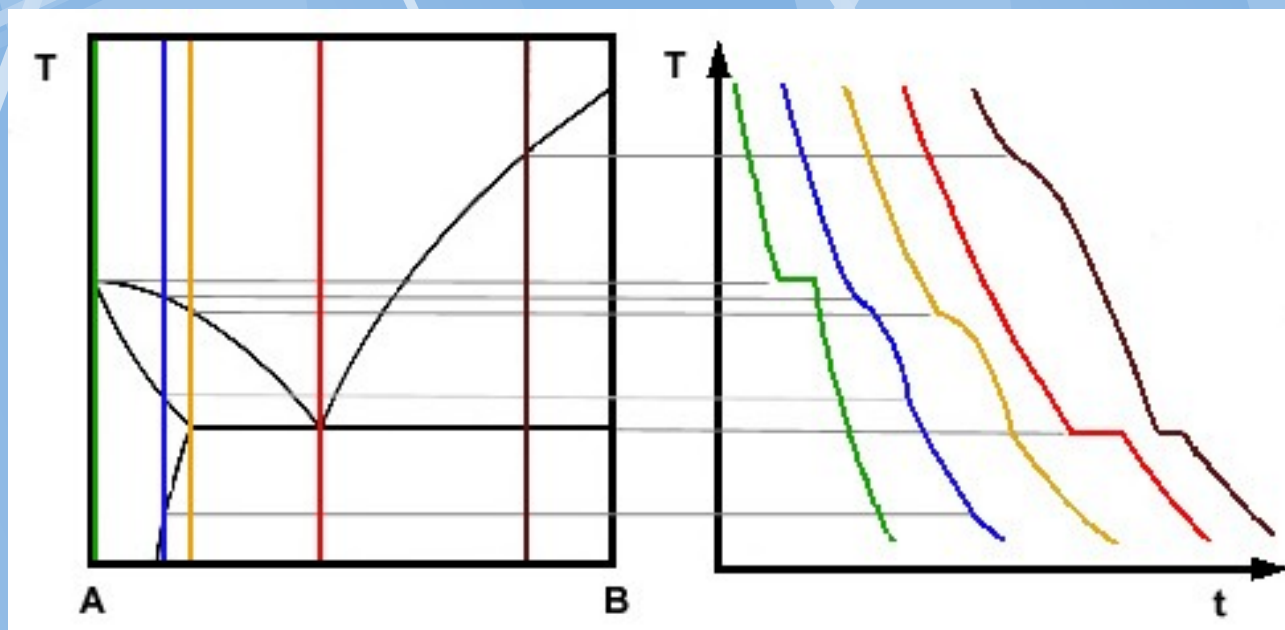


STA/FTIR/TG



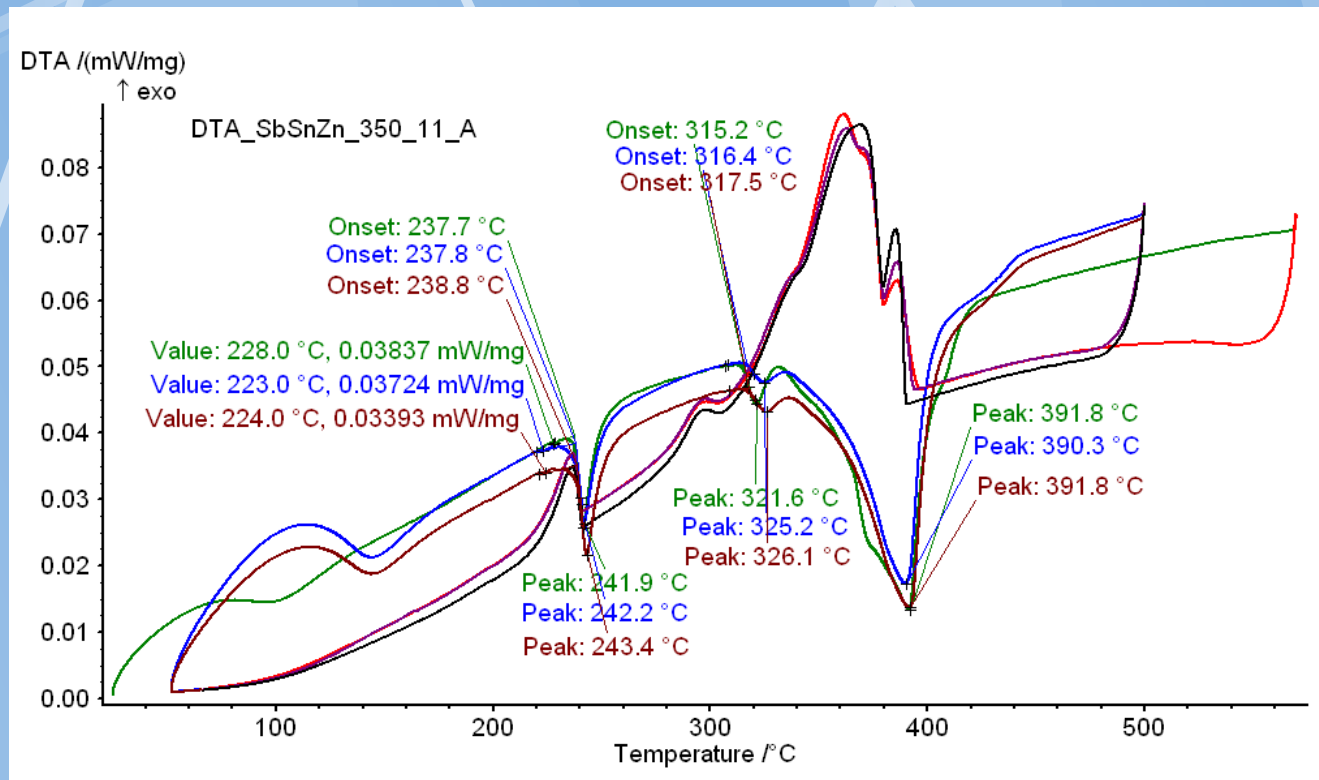
Vyhodnocení experimentálních dat termické analýzy

Základní vyhodnocení křivek chlazení TA



Obr.7: Vliv chemického složení systému na tvar ochlazovací křivky pro binární stavový diagram s eutektickou rovnováhou

Vyhodnocení křivek DTA a DSC

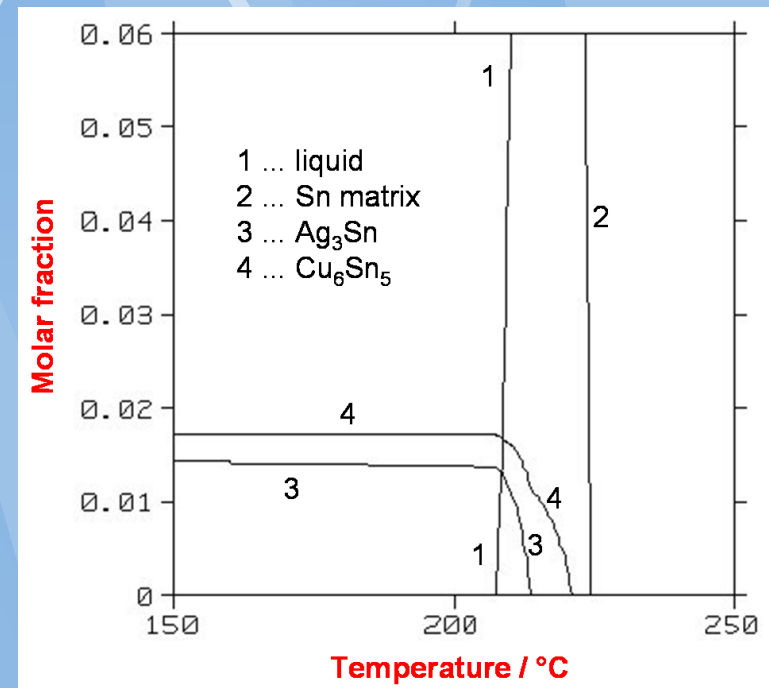
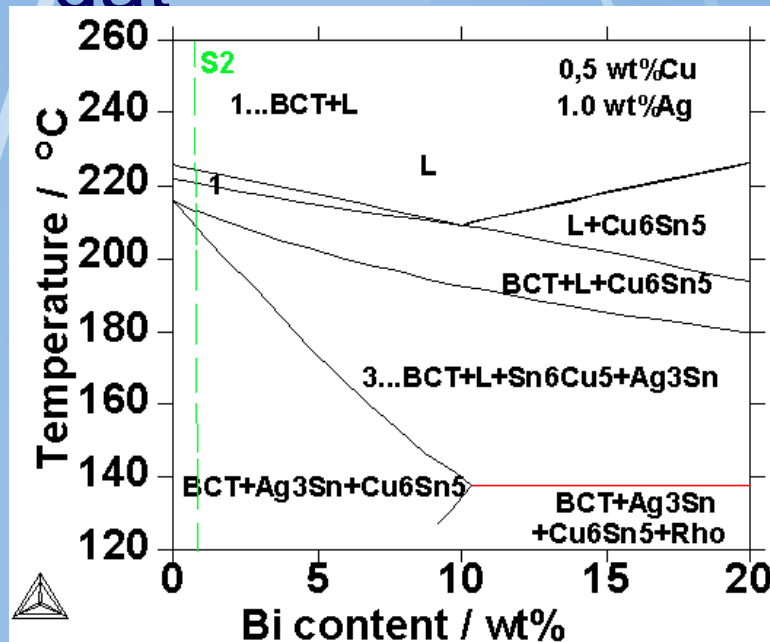


Reálný signál DTA signál slitiny SbSnZn.

Aplikace metody CALPHAD



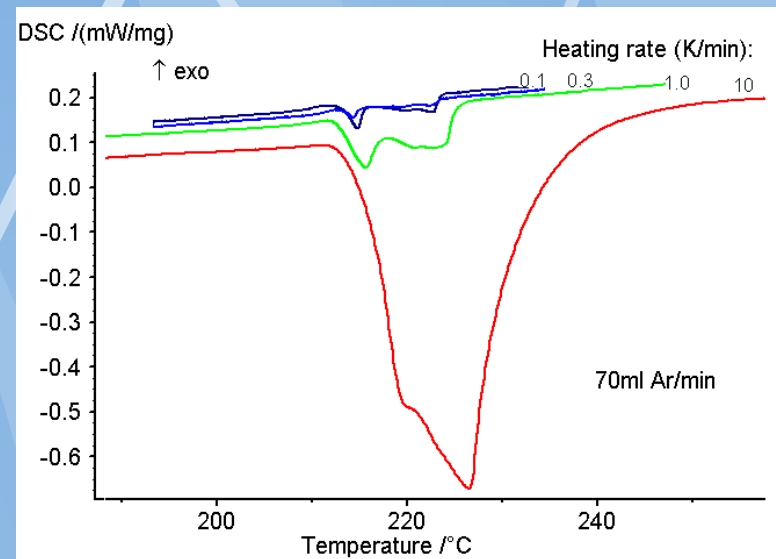
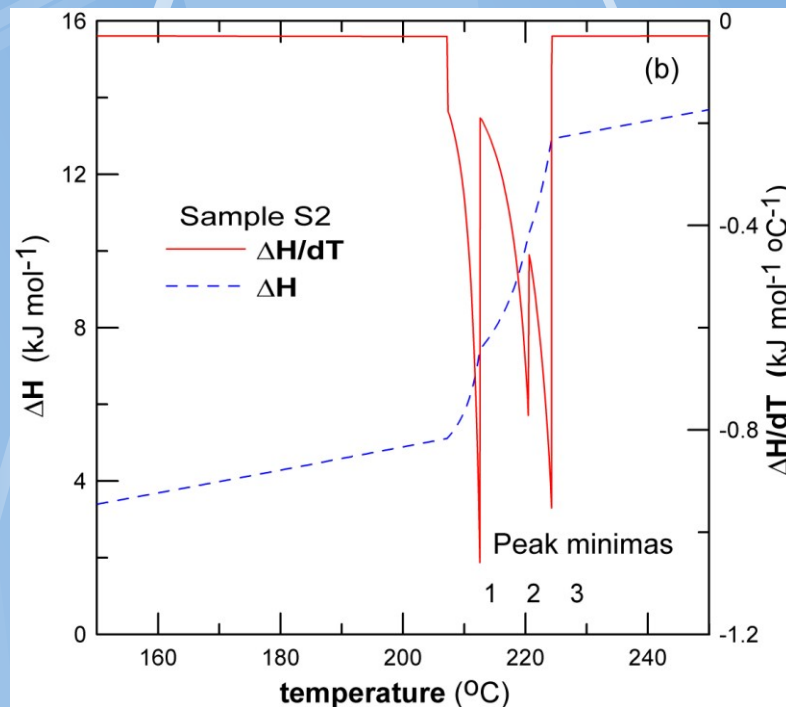
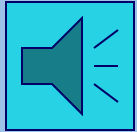
- Predikce fázového diagramu a dalších dat



Obr. 14: Predikovaný řez fázovým diagramem slitiny Sn-Bi-Cu-Ag.

Obr. 15: Predikované fázové složení v závislosti na teplotě pro Sn-Bi-Cu-Ag.

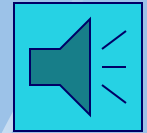
Porovnání predikovaného a skutečného signálu



Obr. 16: Predikovaná teplotní závislost molární entalpie složení pro Sn-Bi-Cu-Ag.

Obr. 17: Reálné DSC signály pro vbranou slitinu Sn-Bi-Cu-Ag za různé rychlosti ohřevu (extrapolace na rovnovážný stav).

Závěr



- Termická analýza je významnou metodou materiálového výzkumu
- Přístroje pro TA jsou na Ústavu Chemie k dispozici

