

C5060 Metody chemického výzkumu

Audio test:



P01 Termická analýza

Start



Přednášející: Doc. Jiří Sopoušek

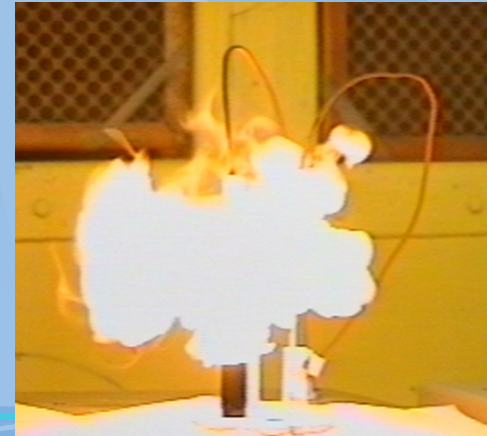
Ústav chemie

Tel. 549497138,



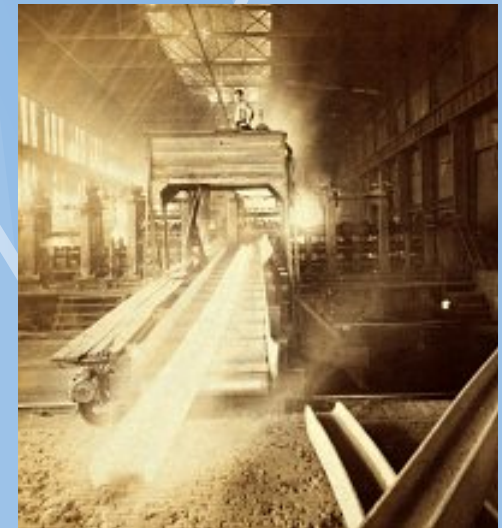
Obsah přednášky

- Úvod do termické analýzy
- Vývoj metod TA (historie, křivky chladnutí, teorie)
- Metody termické analýzy (DTA, DDTA, pcDSC, hfDSC, hsDSC, TDA, ...)
- Simultánní termická analýza (STA) - doplňkové metody k termické analýze (TG, MS, FTIR, ...)
- Predikce a kvalifikované vyhodnocení získávaných signálů a jejich interpretace (DSC, DTA), aplikace na kovy a slitiny apod.
- Experimentální metodika



Historický úvod

- Experimentální metalurgie
- Počátky kvantitativního měření tepelného obsahu
- Průmyslová revoluce
- Moderní technologie
- Kontrola technologie – nutnost zavedení termické analýzy



Historie

- (cca –8000) - získávání kovů, (-3400) - Sklo
- Cca 1500 – Počátky měření teploty a tepla (renaissance)
- Začatek 17 století – kvantitativní měření teploty jen do 300stC (Hg, apod.)

17.stol. Koncepce teploty a tepla (Wunderlich, Schuijff, Ekeren,...)

- 1803 První použití Pt pro měření vysokých teplot (Guyton de Morveau, dilatace tyče přes balanční systém. chemik, francouz, řízený let balonem)



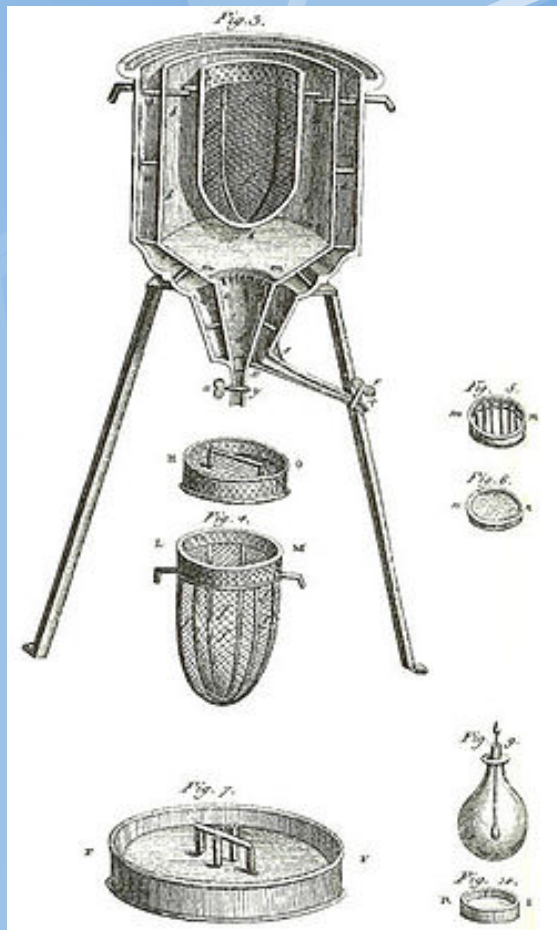
http://www.google.cz/books?hl=cs&lr=&id=1rw2eVYII4oC&oi=fnd&pg=PR9&dq=History+thermal+analysis+platinum&ots=X2iBYaZlay&sig=ZivDXJlkbxIDEG_BNTd10SbSoes&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false

Počátky kvantitativního měření

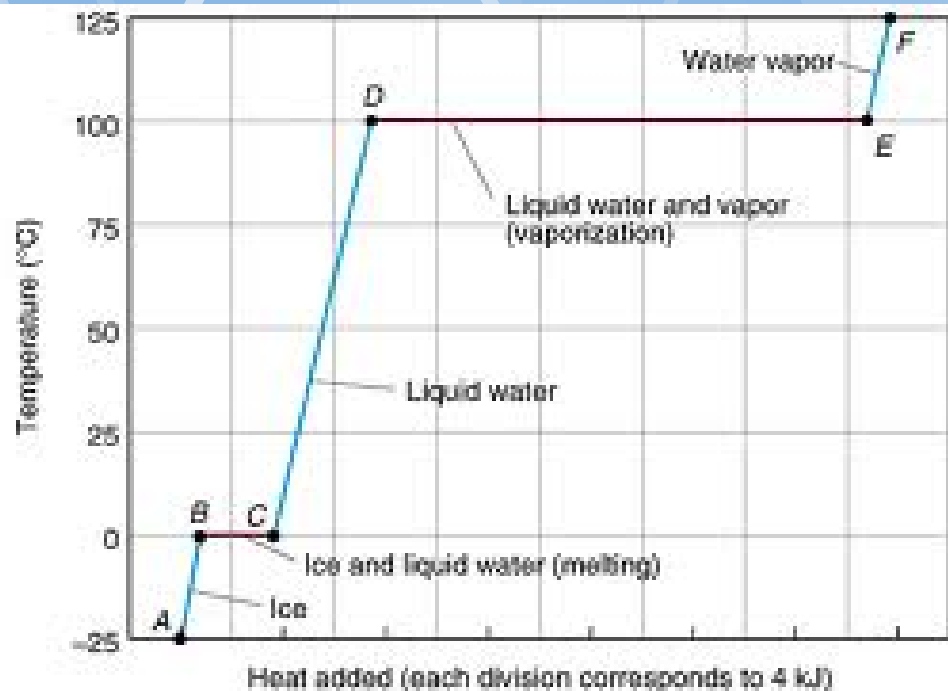
Stanovení tepelného obsahu

Ledový kalorimetr – měření tepelného obsahu

Q... množství obsaženého tepla v předmětu je přímo úměrné hmotnosti rozpuštěného ledu



Je množství tepla potřebné o snížení o jednu jednotku teploty konstantní?



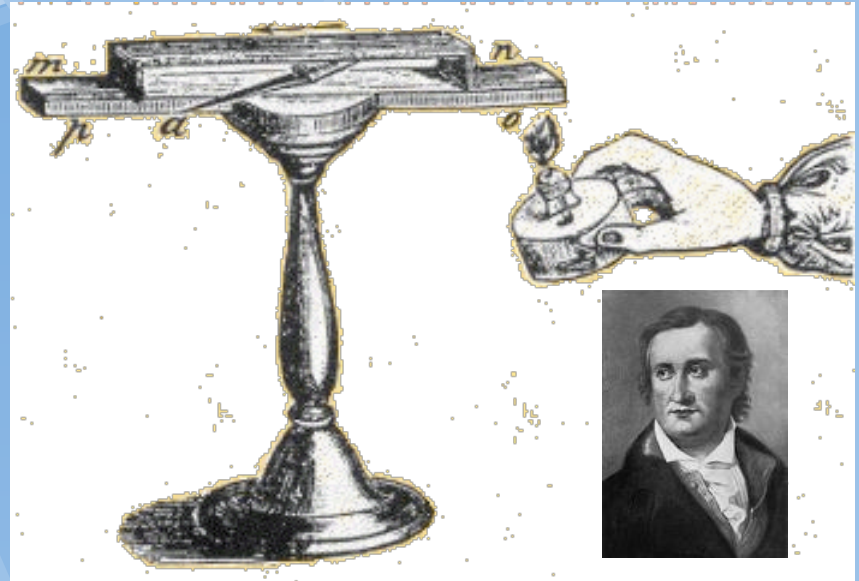
(tepelný obsah, ΔH)

Data důležitá pro TA

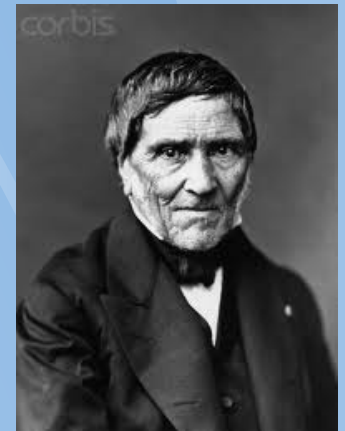
1714	Fahrenheit	Mercury thermometer and temperature scale
1742	Celsius	Temperature scale
1760	Black	Ice calorimeter
-1784	Lavoisier & Laplace	-ditto-
1782	Wedgwood	Pyrometer
1822	Seebeck	Thermoelectric effect
1826	Becquerel	Thermocouple development
-1836	Pouillet	-ditto-
-1886	Le Chatelier	-ditto-
1848	Kelvin	Absolute temperature scale
1871	Siemens	Resistance thermometer
1892	Le Chatelier	Optical pyrometer
1899	Austen-Roberts	DTA
1907	Henning	Dilatometry
1915	Honda	Thermobalance

Historie termočlánu

1821 Efekt termočlánu – Thomas Johann Seebeck, Berlin, pohyb magnetky vystavené proudu vznikajícímu spojením různých kovů vystavených teplotě.



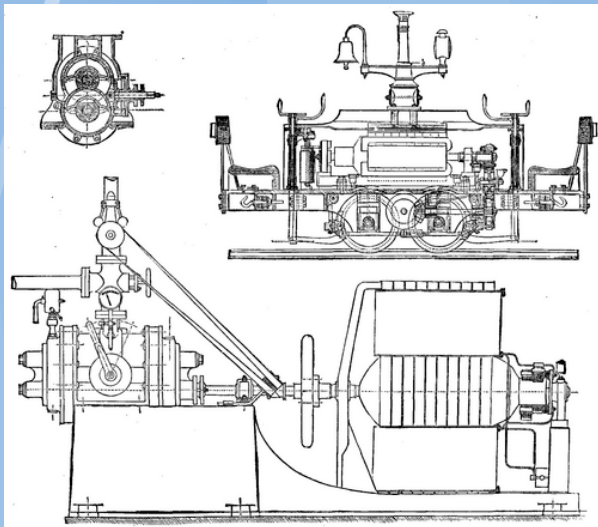
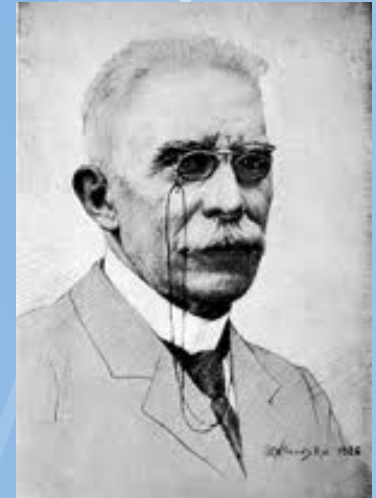
1826- Antoine Char Becquerel využití Seebeckova efektu pro měření teploty, objev nejlepšího spoje Pt/Pd měření do 1350stC. Pomluva o nefunkčnosti Profesorem C. S. M. Pouillet, Paris. Efekt rehabilitoval až syn Becquerela Edmont.



1872 Měřeno EMF termočlánu Ir/Pt Professor Peter Tait of Edinburgh, vznik přesného pyrometru.

1885 Praktické použití termočlánu - Henri Le Chatelier, Paris, Pt/Rh.

1871 Odporový Pt termometr (Roberts-Austen a Sir William Siemens).

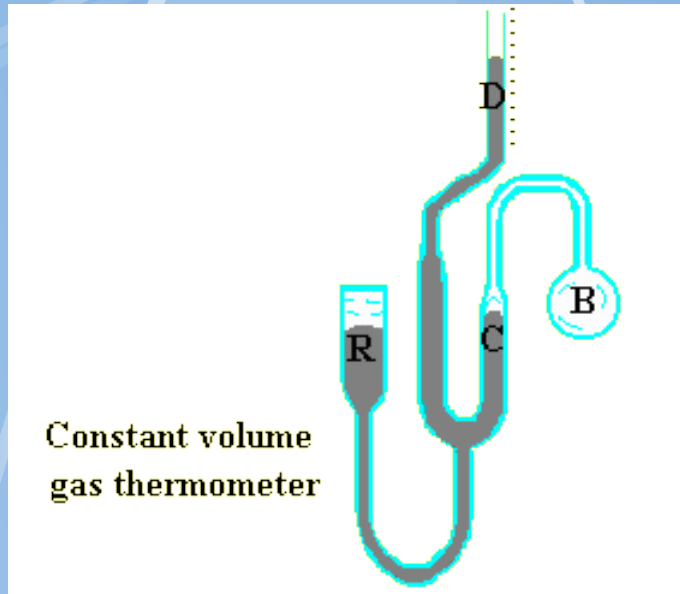
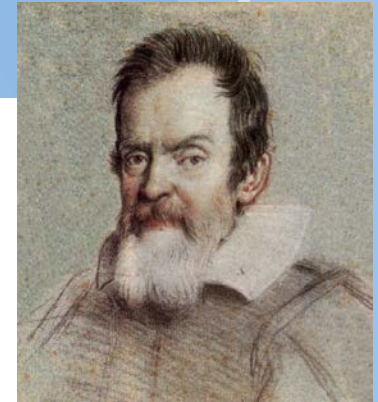


Historie teploměrů

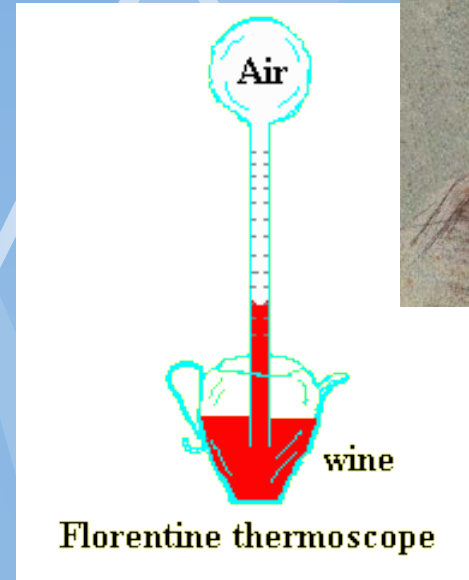
žároměrky



1 2 3



Constant volume
gas thermometer



Florentine thermoscope

1780 - Plynový teploměr, J.
A. C. Charles, Franzouzský
fyzik

Středověk a dále (různé
náplně vč. Hg.)

Zajímavá data

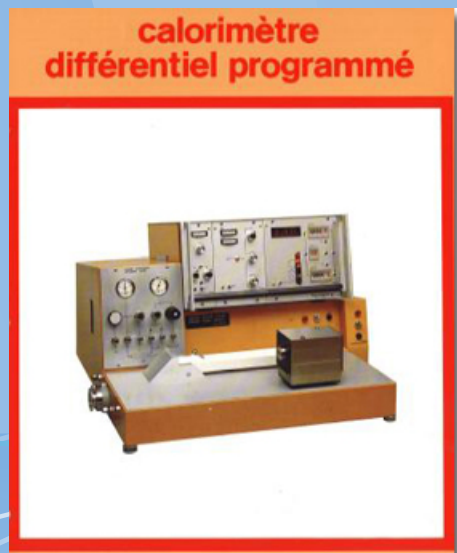
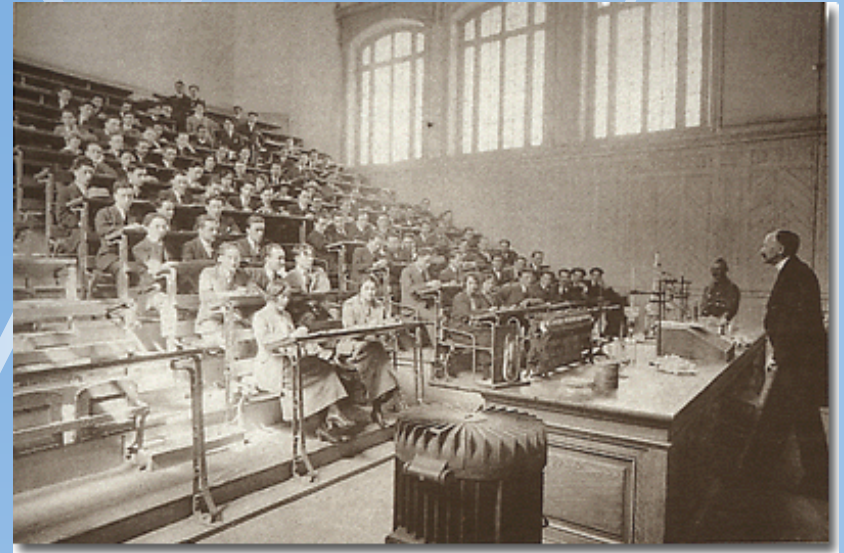
Historie firmy SETARAM: <http://www.setaram.com/History.htm>

1965 Přejmenování z ARAM na Setaram

- Termováhy a kalorimetry.
- Wolframové pece dot 1600°C
- Grafitové pece
- Simultanní analýza

1970

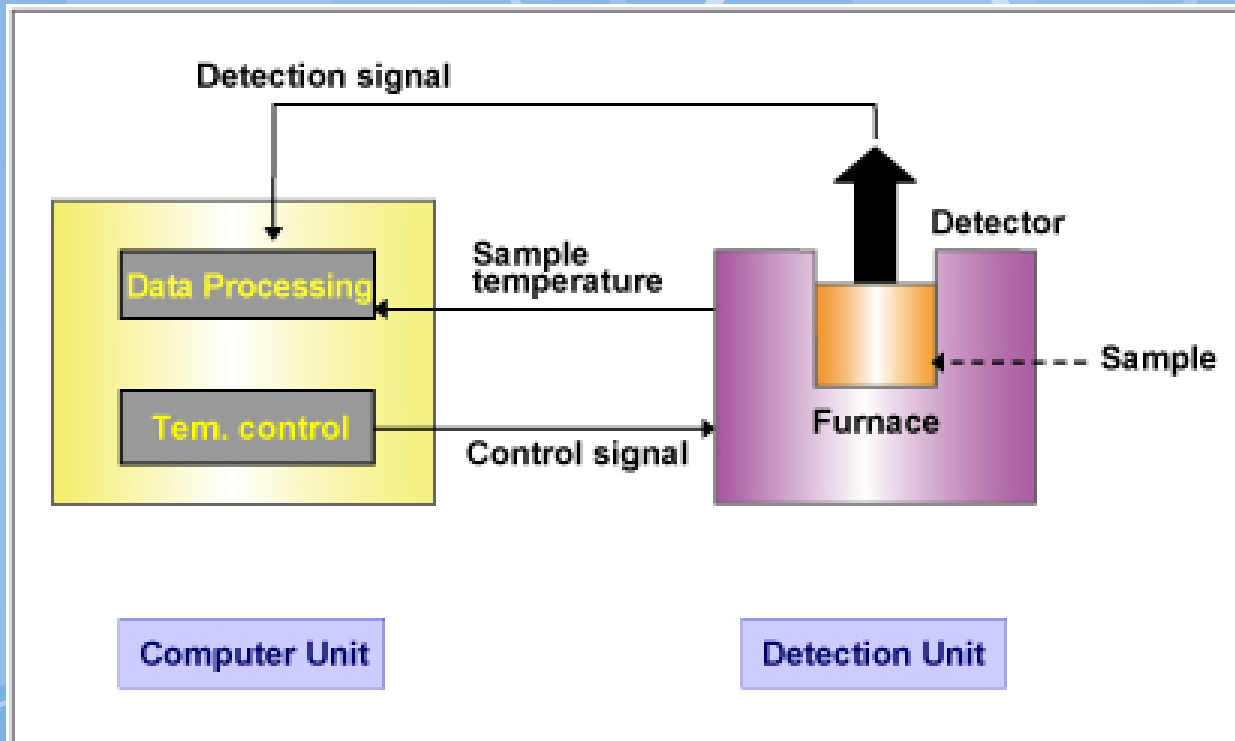
První Calvet DSC



Definice termické analýzy

ICTAC (International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry, 1991):

A group of techniques in which a property of the sample is monitored against time or temperature while the temperature of the sample, in a specified atmosphere, is programmed.



TA Thermal Analysis (hlavní metody termické analýzy)

Differential Thermal Analysis (DTA)

Difference temperature $^{\circ}\text{C}$ or μV^*

Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Enthalpy $\text{W} = \text{J}/\text{sec}$

Thermogravimerty (TG)

Mass gram

Thermomechanical Analysis (TMA)

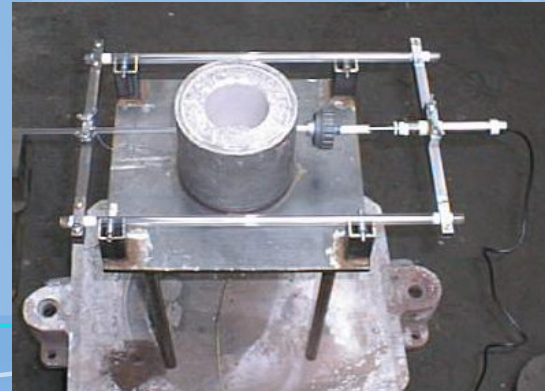
Deformation meter

Dynamic Mechanical Analysis (DMA)

Elasticity $\text{Pa} = \text{N}/\text{m}^2$

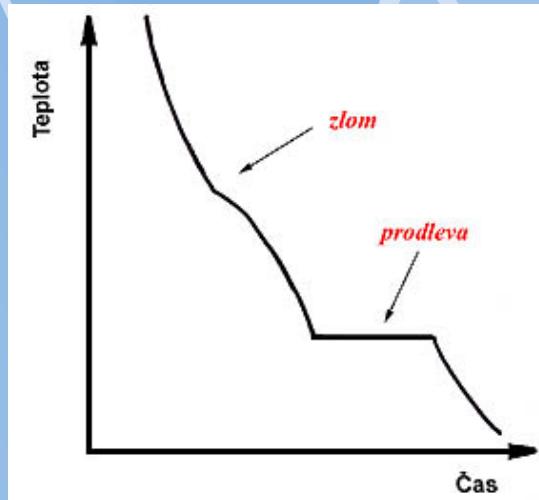
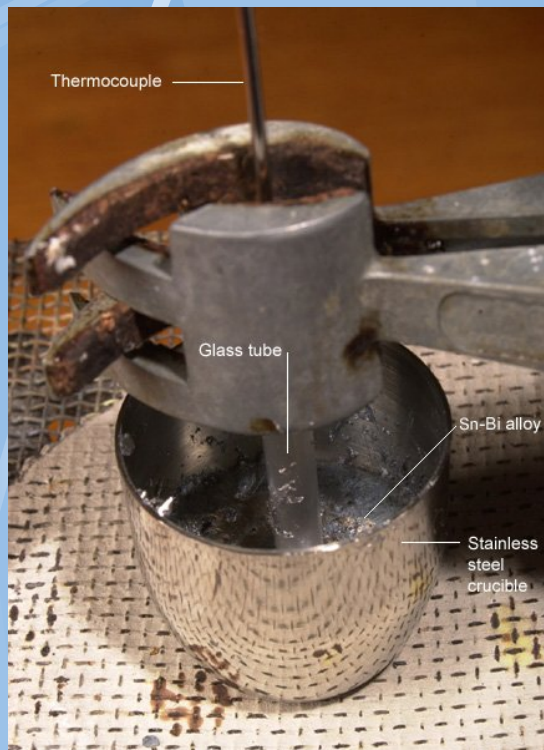
Termická analýza se zabývá

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

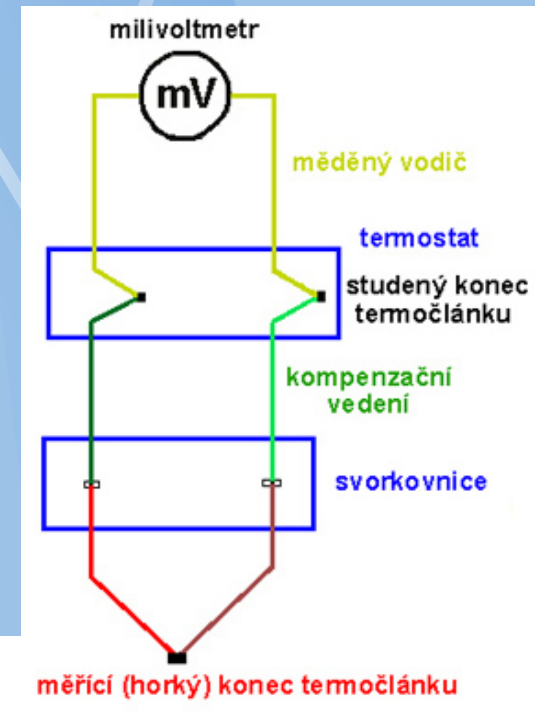


KLASICKÁ TERMICKÁ ANALÝZA (TA)

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

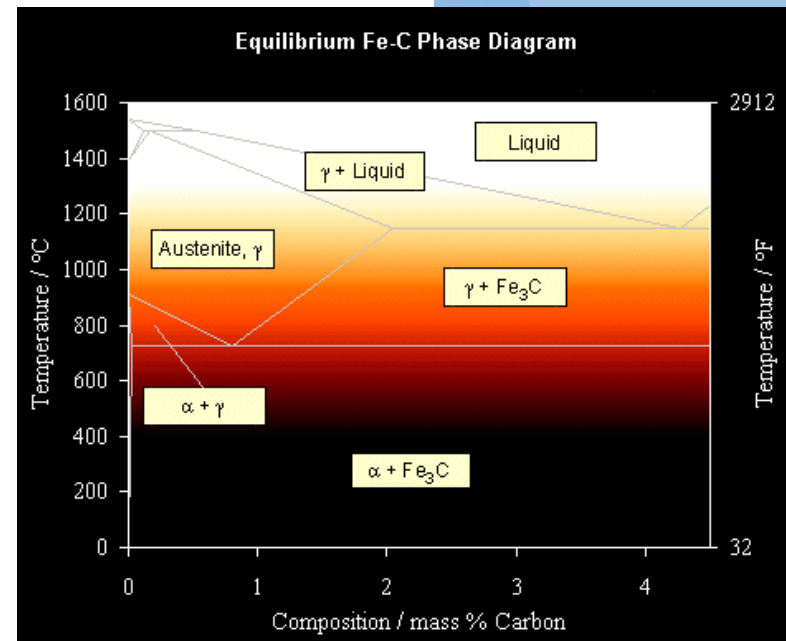
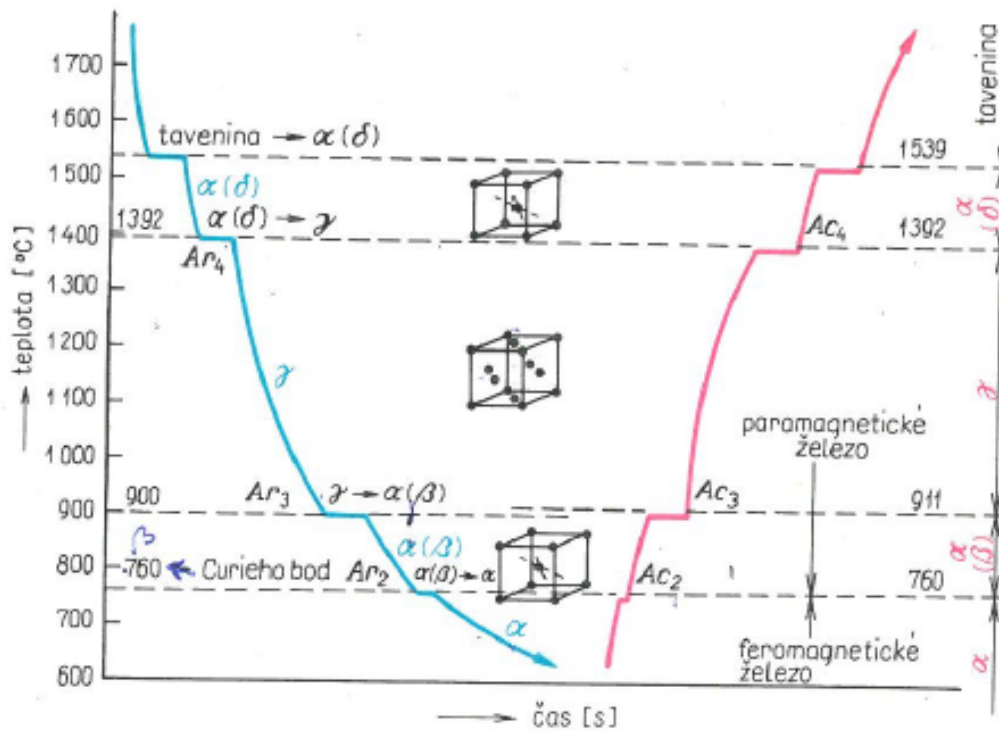


Obr.1: křivka chladnutí

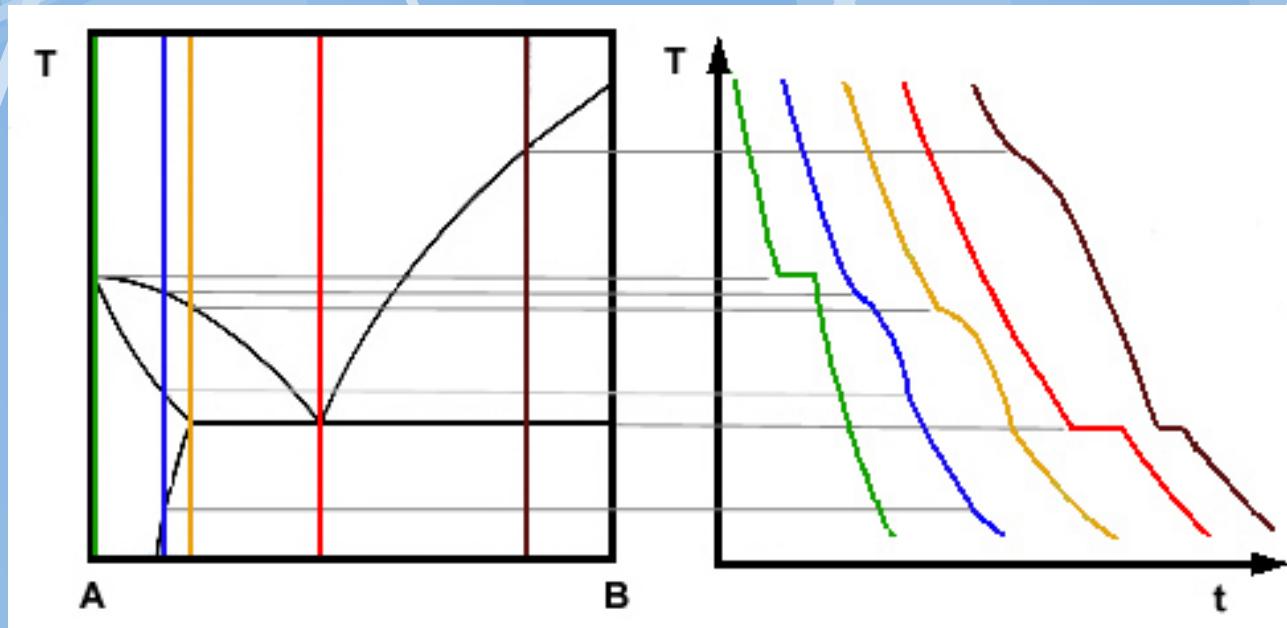


Typické
zapojení
termočlánu

Křivky chladnutí a ohřevu čistého Fe

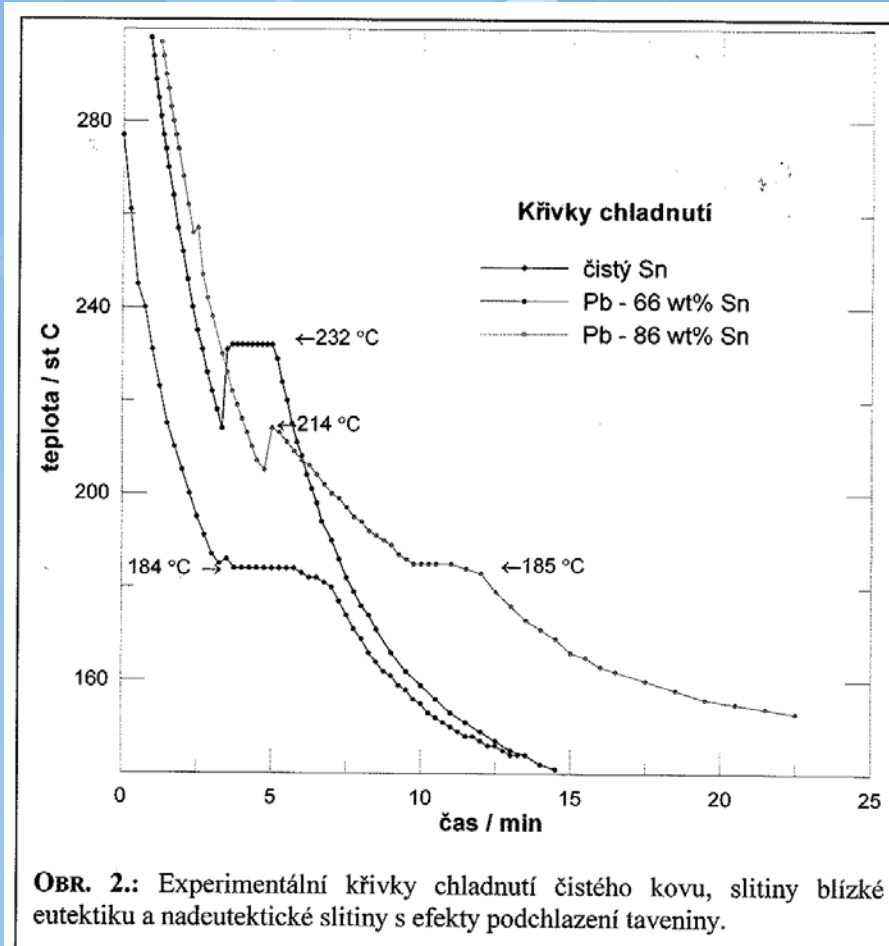


Základní vyhodnocení křivek chladnutí slitin měřených TA



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

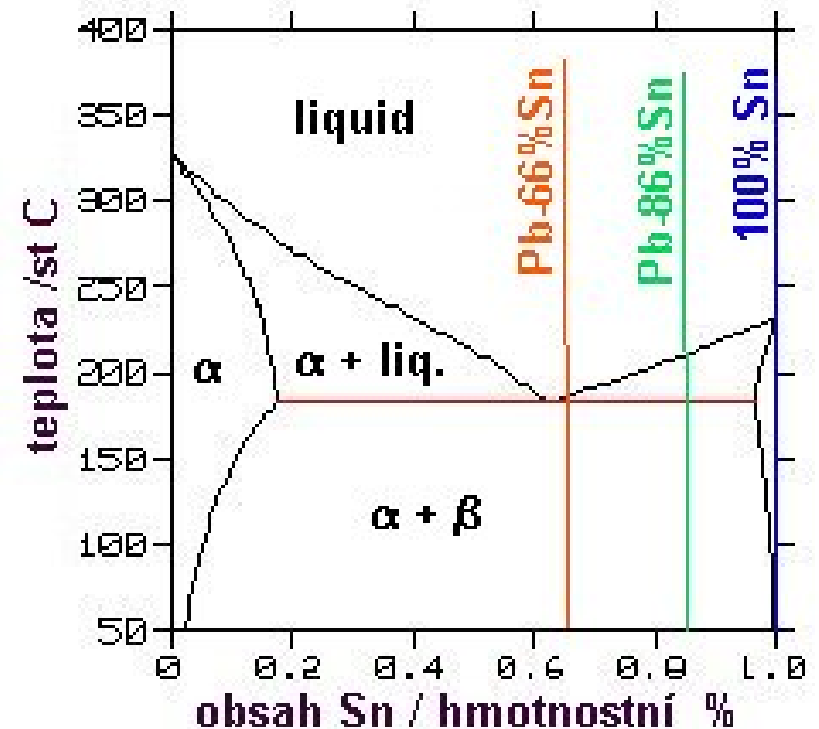
Křivky chladnutí a ohřevu slitiny Sn-Pb



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

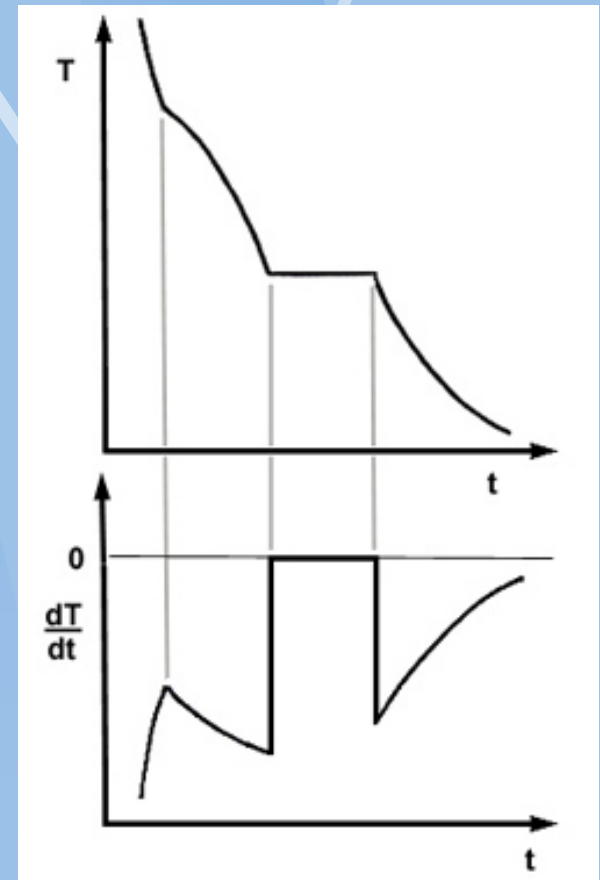
Jedna z prvních metod stanovování fázových diagramů slitin

Fázový diagram Pb-Sn

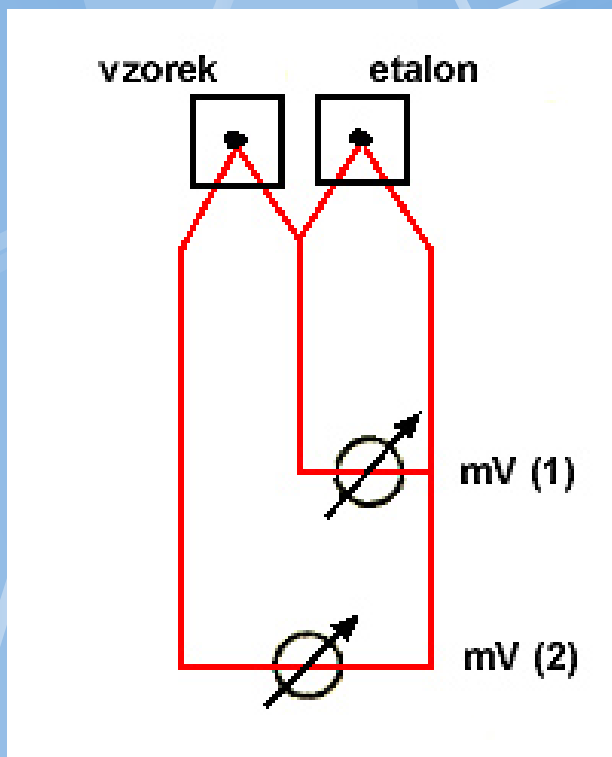


Možnosti zvýšení přesnosti měření klasické TA

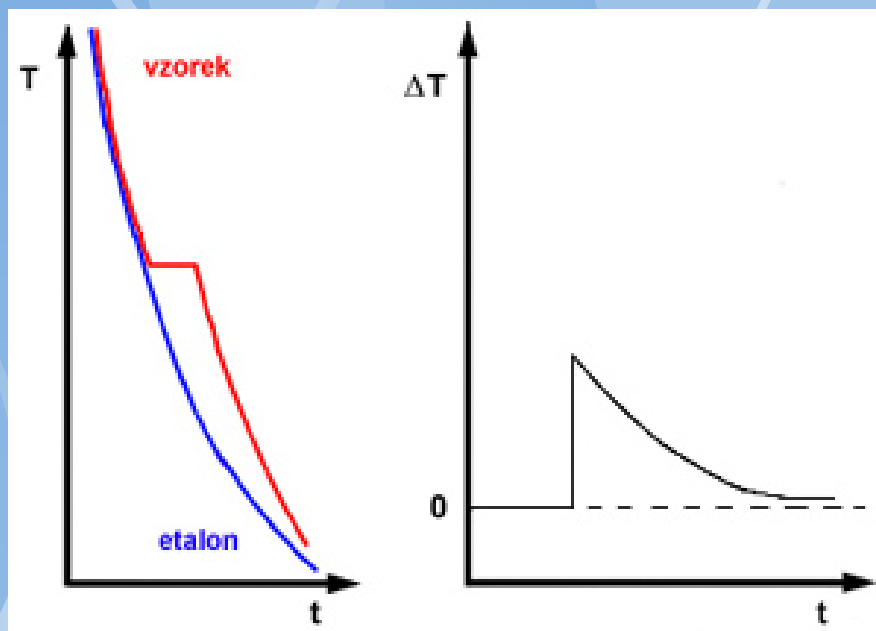
- **Kvalitnější experiment**
(lepší termočlánek, přestup tepla, eliminace okolí, vhodná rychlost chladnutí, inertní atmosféra, ...)
- **Interpretace dat** – derivace signálu (diferenciální termická analýza dTA)
- **Změna uspořádání měření**



Diferenční termická analýza (DTA)



Obr.3: Schéma zapojení termočlánků u DTA

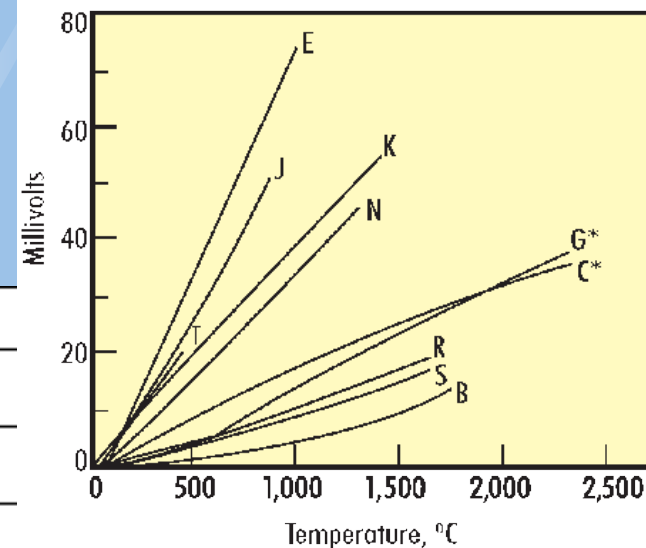


Obr.4: Odvození vzniku signálu DTA

DERIVAČNÍ DIFERENČNÍ TERMICKÁ ANALÝZA (DDTA). Její princip je shodný, ale registruje se časová derivace křivky DTA, tedy $d(\Delta T)/dt = f(T)$ resp. $d(\Delta T)/dt = f(t)$.

Termočlánky

Thermocouple temperature ranges



**Pozor na
přepínání
typů !**

Thermocouple Standard Type	Metal Content in Positive Leg	Metal Content in Negative Leg	Temperature Range
B	70.4% Platinum (Pt). 29.6% Rhodium (Rh)	93.9% Pt, 6.1% Rh	1600 - 3100° F (870 - 1700°C)
E	90% Nickel (Ni). 10% Chromium (Cr)	55% Copper (Cu). 45% Ni	32 - 1650° F (0 - 900°C)
J	99.5% Iron (Fe)	55% Cu, 45% Ni	32 - 1380° F (0 - 750° C)
K	90% Ni, 10% Cr	95% Ni 5% Various Elements	32 - 2280° F (0 - 1250° C)
N	84.4% Ni, 14.2% Cr, 1.4% Silicon	95.5% Ni, 4.4% Si	32 - 2280° F (0 - 1250° C)
R	87% Pt, 13% Rh	100% Pt	32 - 2640° F (0 - 1450°C)
S	90% Pt, 10% Rh	100% Pt	32 - 2640° F (0 - 1450°C)
T	100% Copper (Cu)	55 % Cu, 45% Ni	-330 - 660° F (-200 - 350°C)
C*	95 % Tungsten (W). 5% Rhenium (Re)	74% Tungsten (W). 26% Rhenium (Re)	32 - 4200° F (0 - 2315°C)
D*	97% W, 3% Re	75% W, 25% Re	32 - 4200° F (0 - 2315°C)
G*	100% W	74% W, 26% Re	32 - 4200° F (0 - 2315°C)

*Not Official ANSI (American National Standards Institute) designations.

Termistory

Element Type	Temperature Range	Base Resistance	TCR($\Omega/\Omega/^\circ\text{C}$)
Platinum DIN	-200 to 650°C (-330 to 1200°F)	100 Ω at 0°C	0.00385
Platinum JIS	-200 to 650°C (-330 to 1200°F)	100 Ω at 0°C	0.003916
Copper	-100 to 260°C (-150 to 500°F)	10 Ω at 25°C	0.00427
Nickel	-100 to 205°C (-150 to 400°F)	120 Ω at 0°C	0.00672

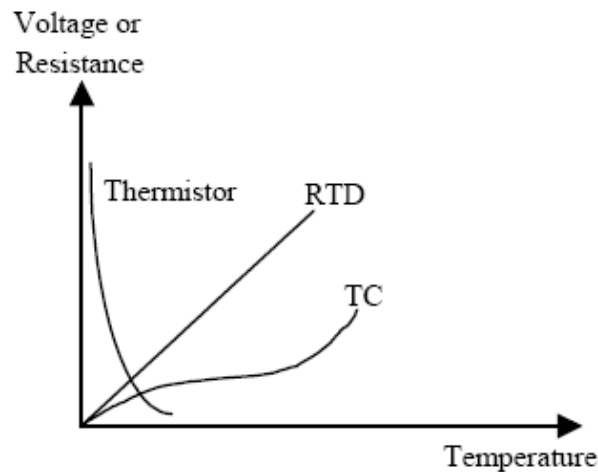
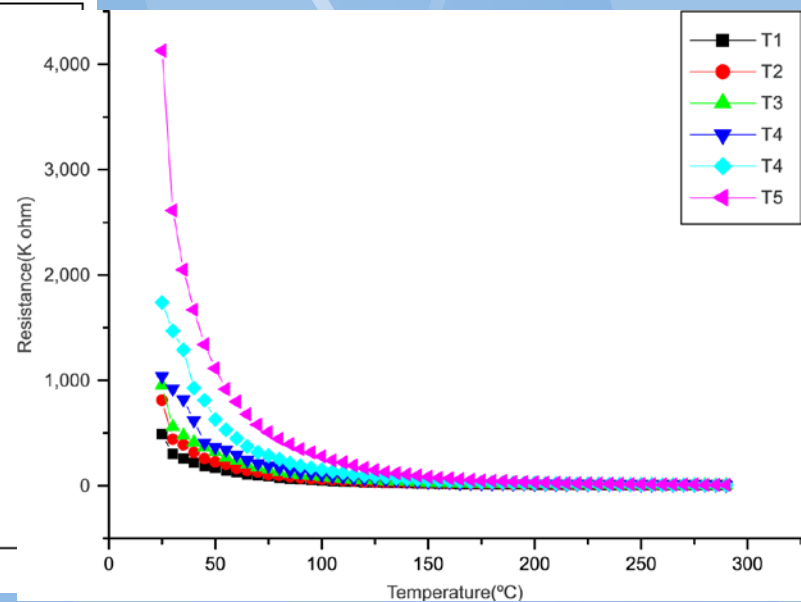
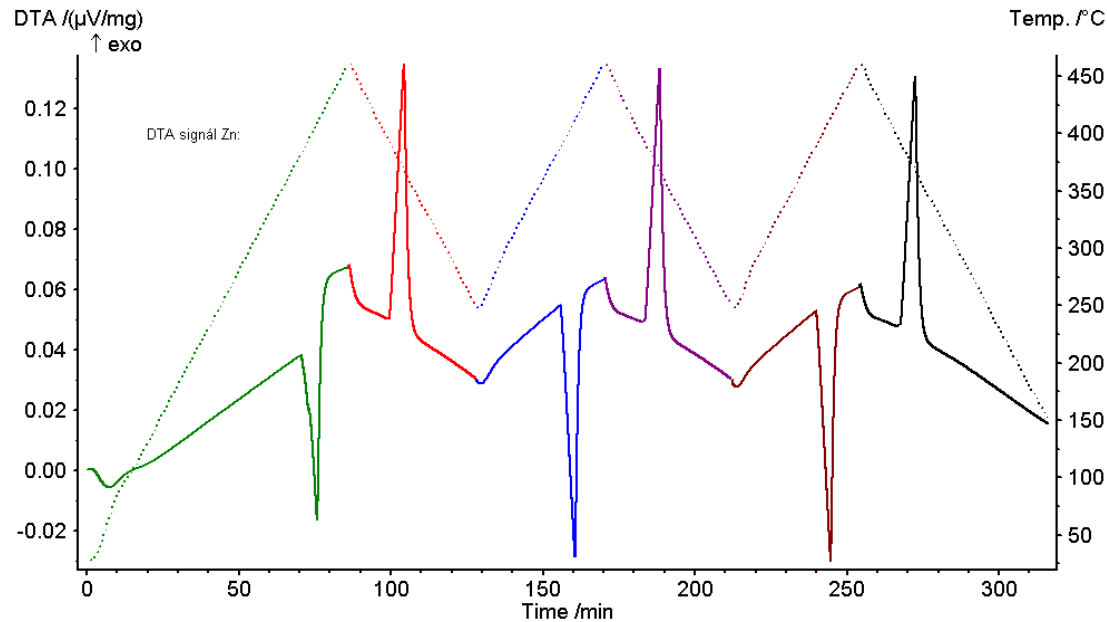


Figure 7-19. Comparison of TC, RTD, and thermistor



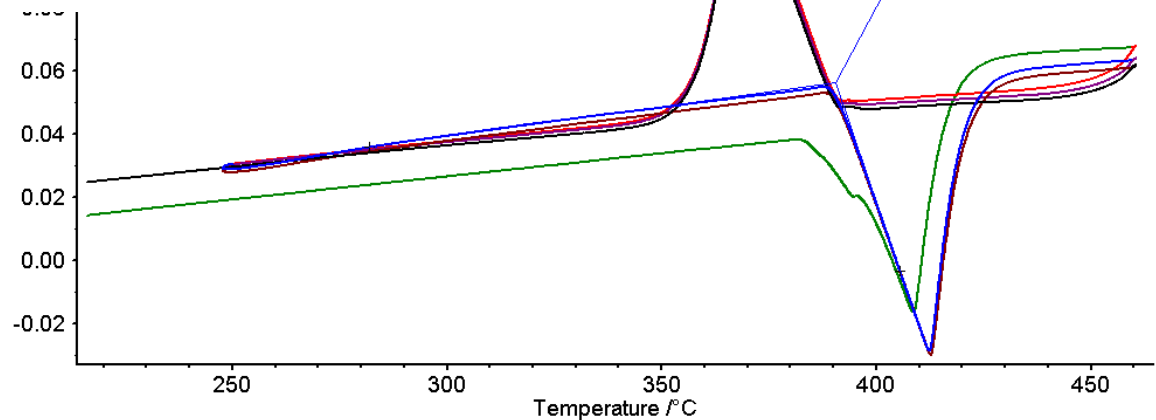
Termistory: Oxidy, křehké, laciné, ale nelineární

Reálný signál DTA dnešního typu (s lineárním scanem teploty)



**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:

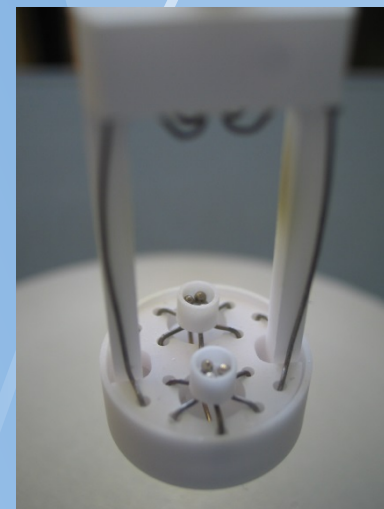
- Programovatelný teplotní režim 0,1-20Kmin, 0-300ml IG/min
- 25-1500stC, různé kelímky na vzorky

● Výhody 😊

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

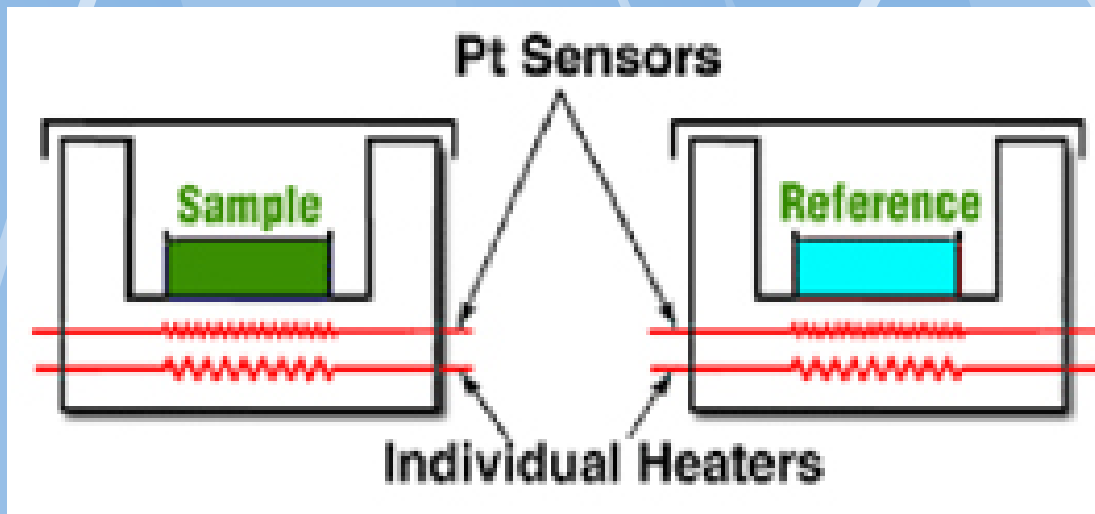
● Nevýhody ☹️

- 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

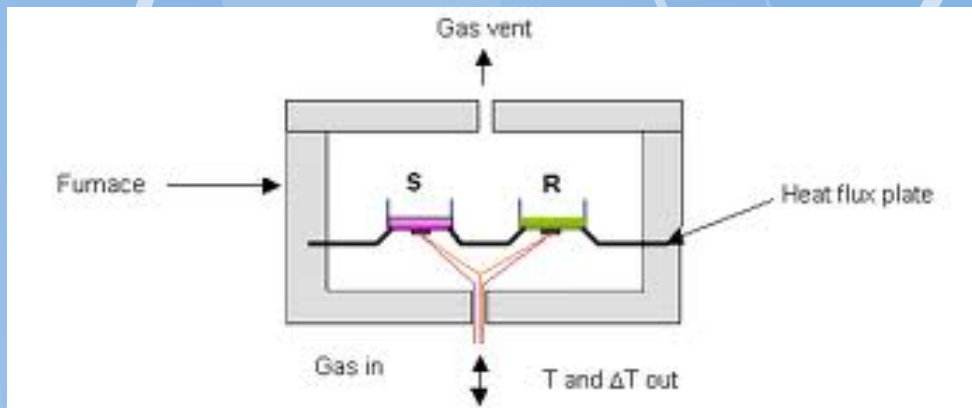
- Výhody 😊
 - Vynikající přesnost stanovení teploty efektů
 - Vynikající přesnost stanovení tepela (C_p , latentní tepla, změny entalpie, ...)
- Nevýhody ☹️
 - Drahý přístroj i provoz
 - Snadné poškození
 - Vyškolená obsluha se zkušenostmi



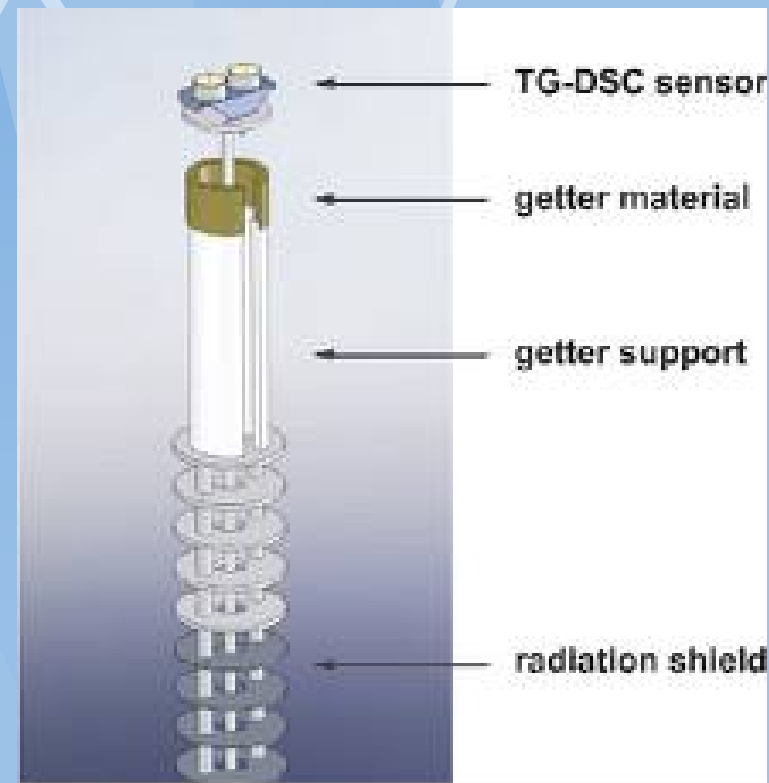
Kelímky pro cDSC

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

● Heat-flow DSC

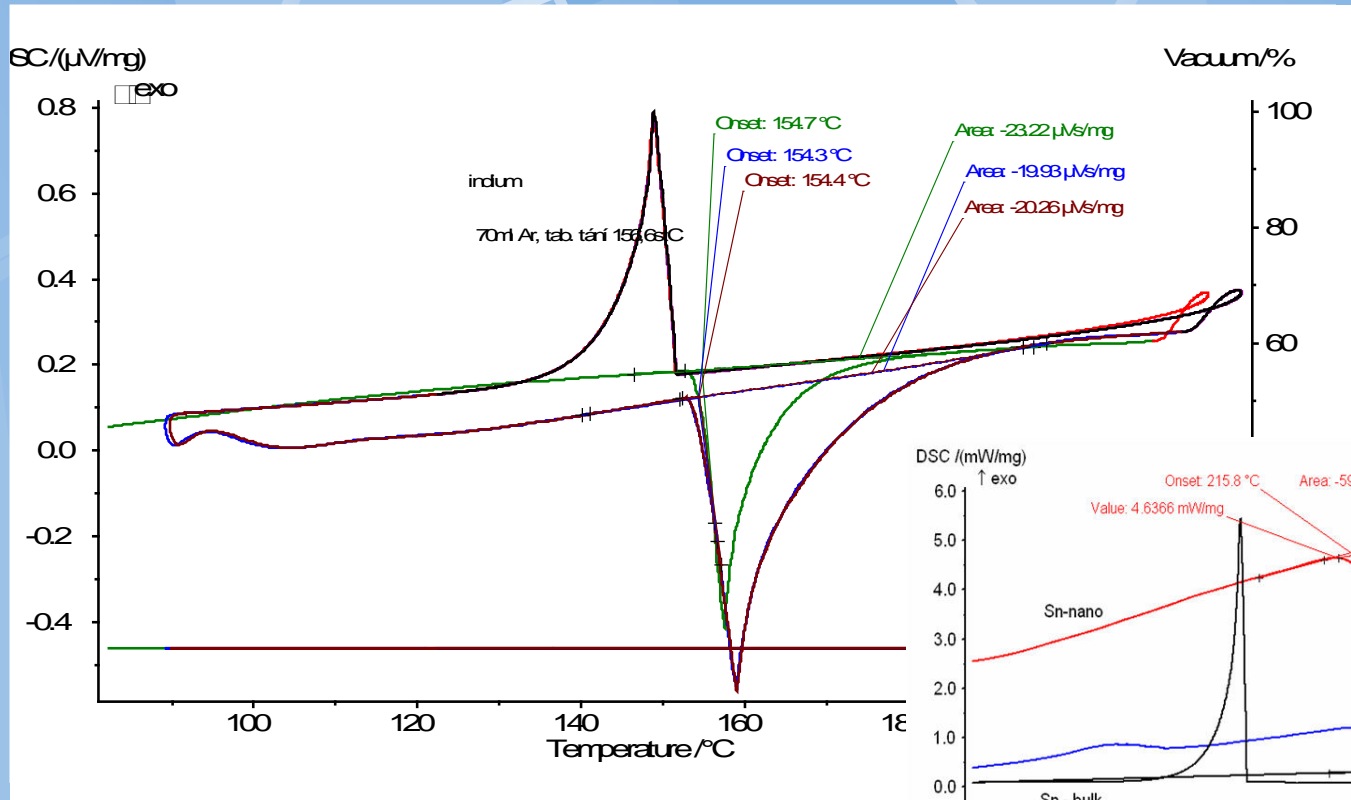


Obr. 9: Schéma DSC

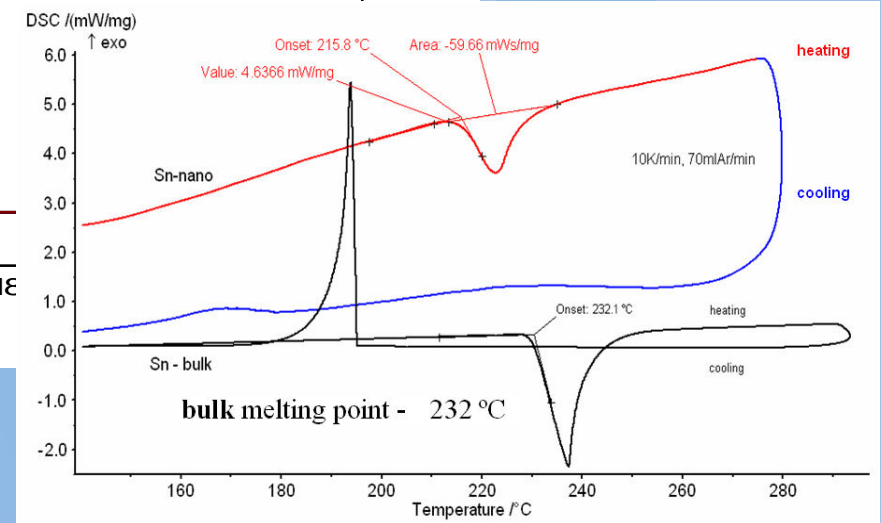


Obr. 10: Výměnný držák DSC

Signál DSC



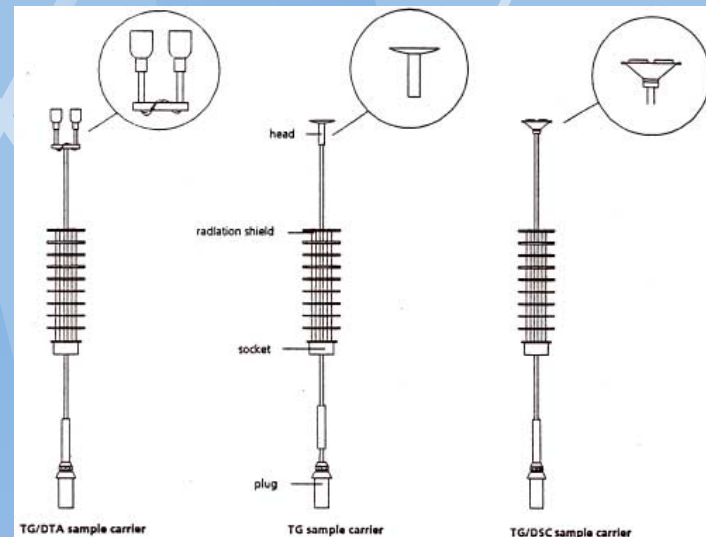
Plochy peaků odpovídají latentnímu teplu tání a tuhnutí.



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

Vlastnosti DSC

- Výhody 😊
 - Vysoká přesnost stanovení teploty (teplota tání, fázových transformací, ...)
 - Multifunkčnost (snadná změna na DTA/TG, apod.)
 - Velké možnosti rozšíření o další analytické techniky
- Nevýhody ☹️
 - Pozor na reagující vzorky



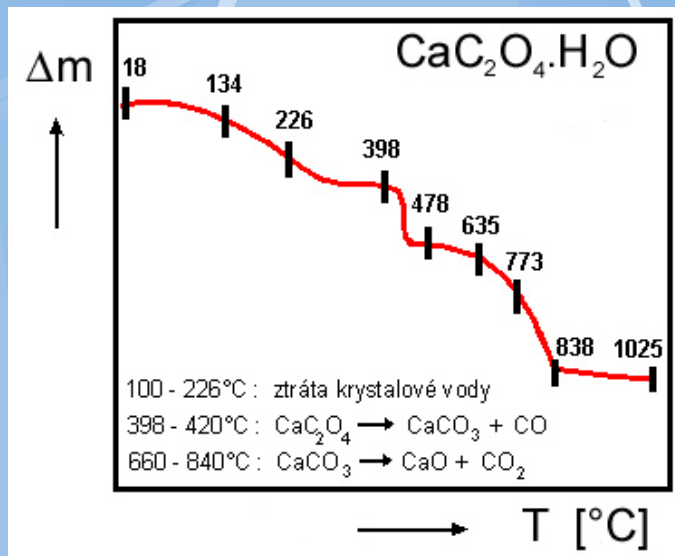
Držák DTA, DTA/TG, DSC

Další metody TA

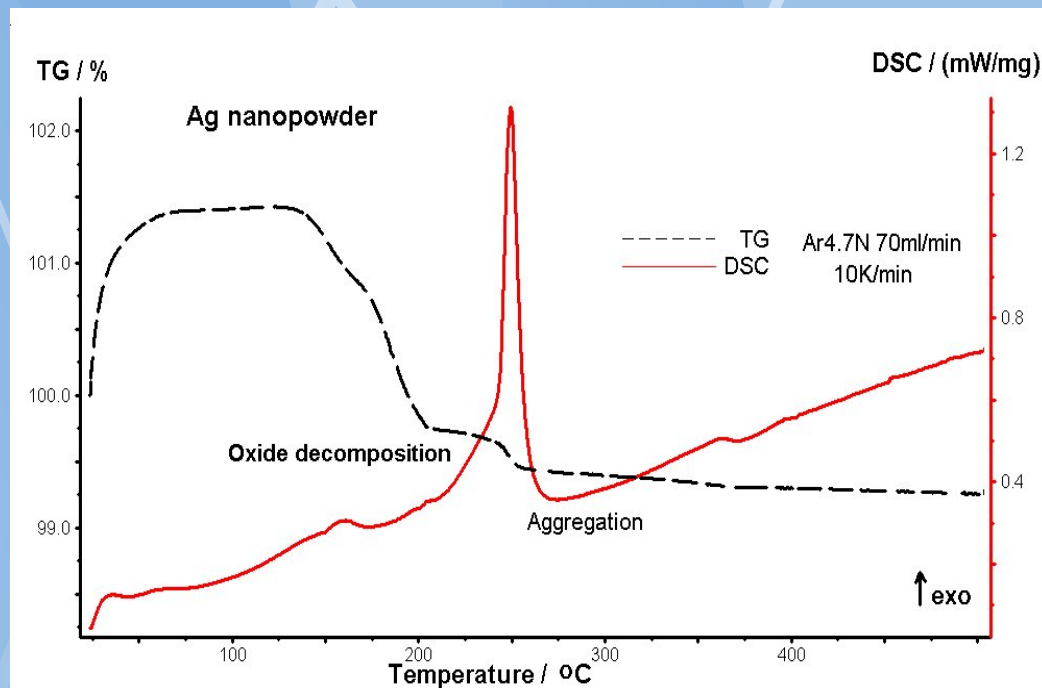
- Metody sledující závislost změny hmotnosti na teplotě (TG)
- Objemu (Dilatace)
- Elektrické vodivosti
- Emanační termická analýza
- S analýzou uvolňovaných produktů (spektroskopie)
- Atd.

Termogravimetrie (TG)

- Často kombinováno s DTA nebo DSC



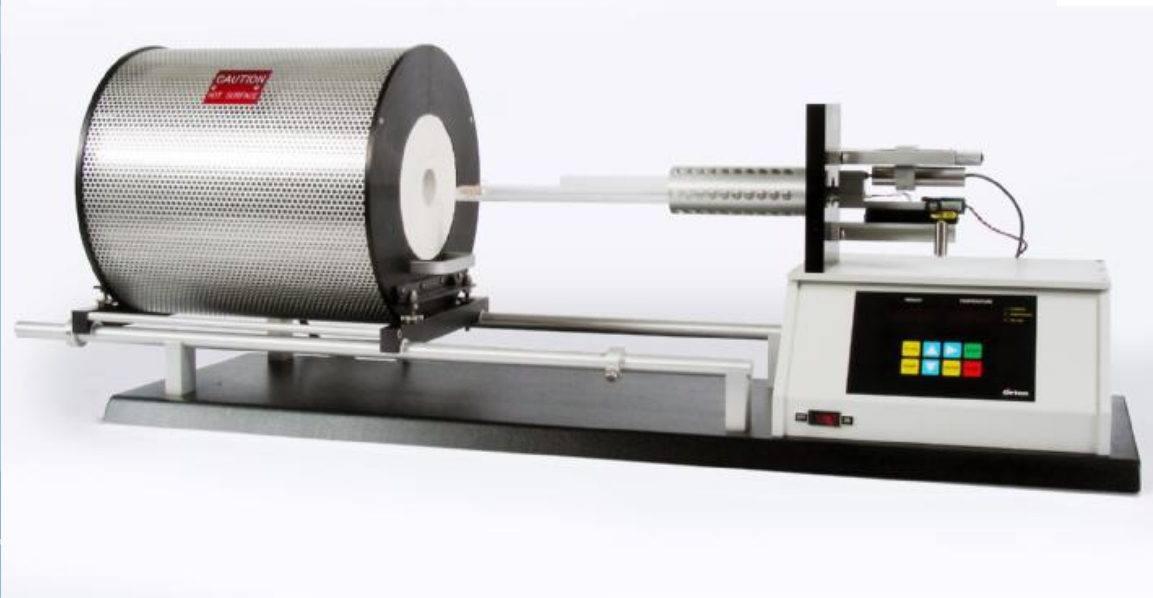
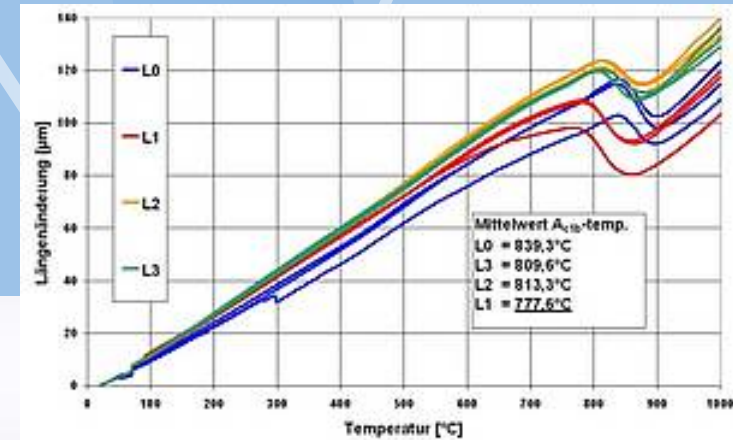
**Obr.13: Termogram
šřavelanu vápenatého**



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.

Simultanní termická analýza (STA) TA + další metoda



Netzsch
SETARAM
TA instruments
Mettler Toledo

TGA, MS,
FTIR, DTA,
DSC, ...

Spektroskopické metody analýzy **produktů termického rozpadu**

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

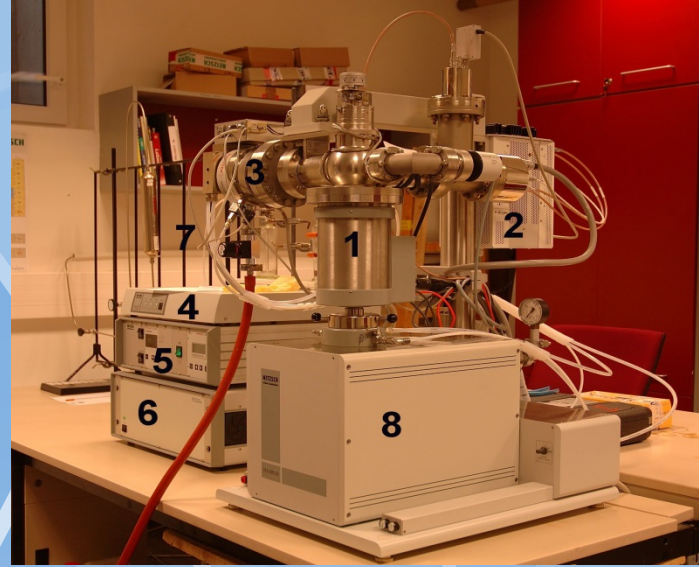


STA/QMS



STA/FTIR

Simultánní termická analýza na Ústavu chemie



● Přístroje:

Netzsch: STA409, STA449 (Ústav chemie)

UMI Košice: STA449+HS

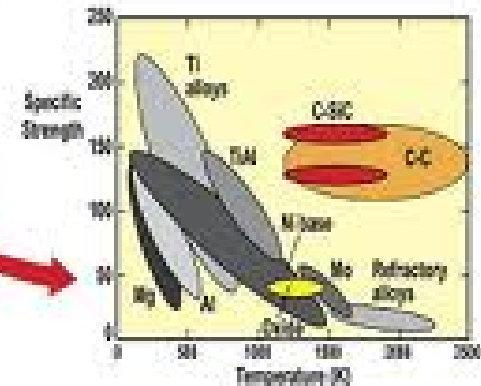
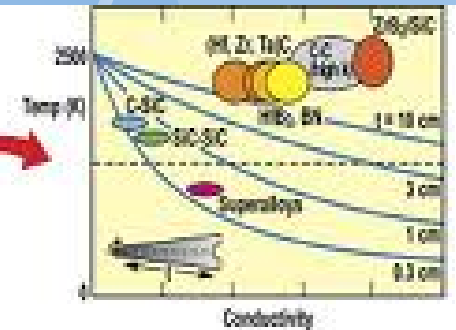
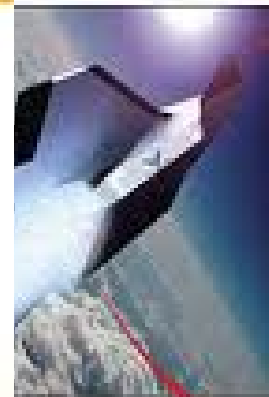
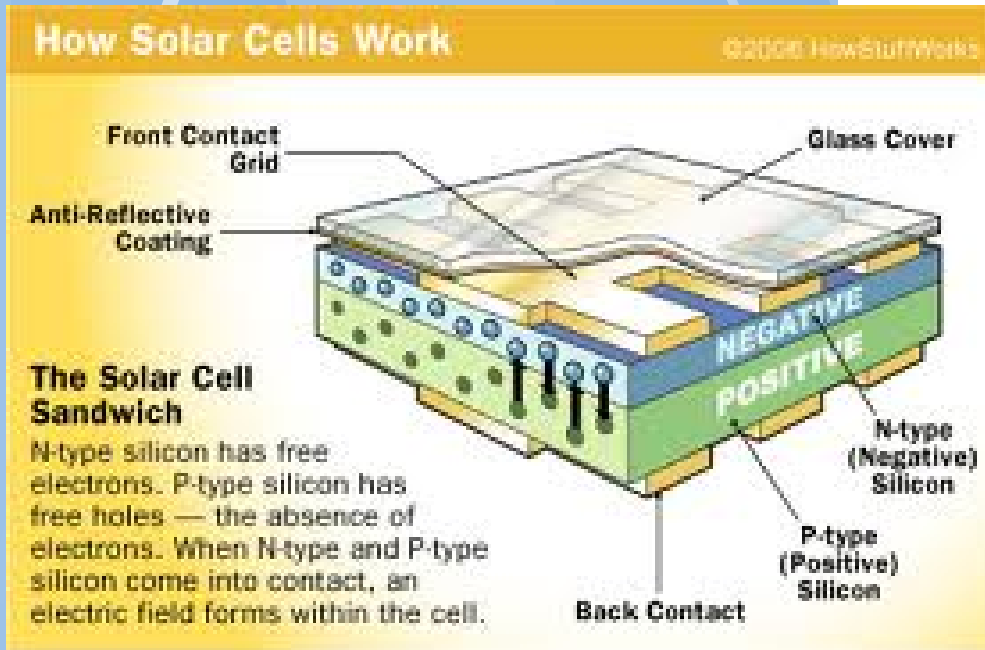


Studijní materiály

- Atkins: Physical chemistry,
- P. Gabbott: Thermal Analysis, Blackwell Publishing, 2008.
- W.J. Boetttinger, U.R. Kattner, K.W. Mood, J.H.Perepezko, DTA and Heat-flux DAS Measurements of Alloy Melting and Freezing, NIST, 2006
- Saunders, Nigel - Miodownik, Peter A. *Calphad :calculation of phase diagrams : a comprehensive guide*. Oxford : Pergamon, 1998. xvi, 479 s. ISBN 0-08-042129-6. [info](#)
- Michio Sorai (ed.): Calorimetry and Thermal Analysis, Wiley, 2004 .
- J. Sopoušek: články a přednášky.

Závěr

- Termická analýza je základní metodou materiálového výzkumu



Metalurgická magie

The Legend of Damascus Steel

