

Audio test:



Termická analýza



P01 Termická analýza

Start



Přednášející: Doc. Jiří Sopoušek

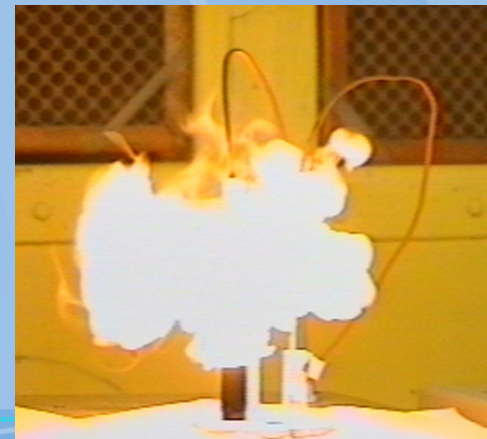
Ústav chemie

Tel. 549497138,



Obsah přednášky

- Úvod do termické analýzy
- Vývoj metod TA (historie, křivky chladnutí, teorie)
- Metody termické analýzy
 - DTA (DDTA)
 - DSC (pcDSC,hfDSC)
 - TGA
- Simultánní termická analýza (STA) - doplňkové metody k termické analýze (TG, MS, FTIR, ...)
- Experimentální metodika

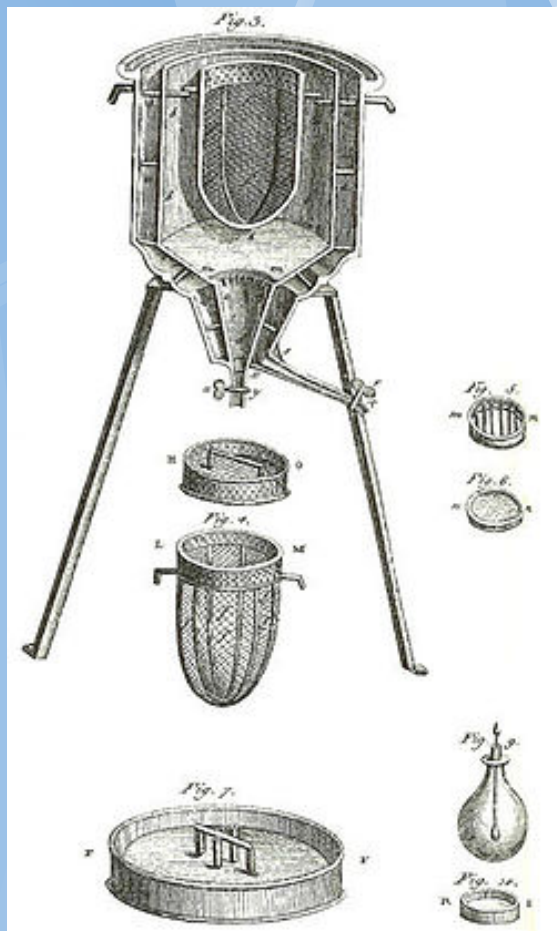


Počátky kvantitativního měření

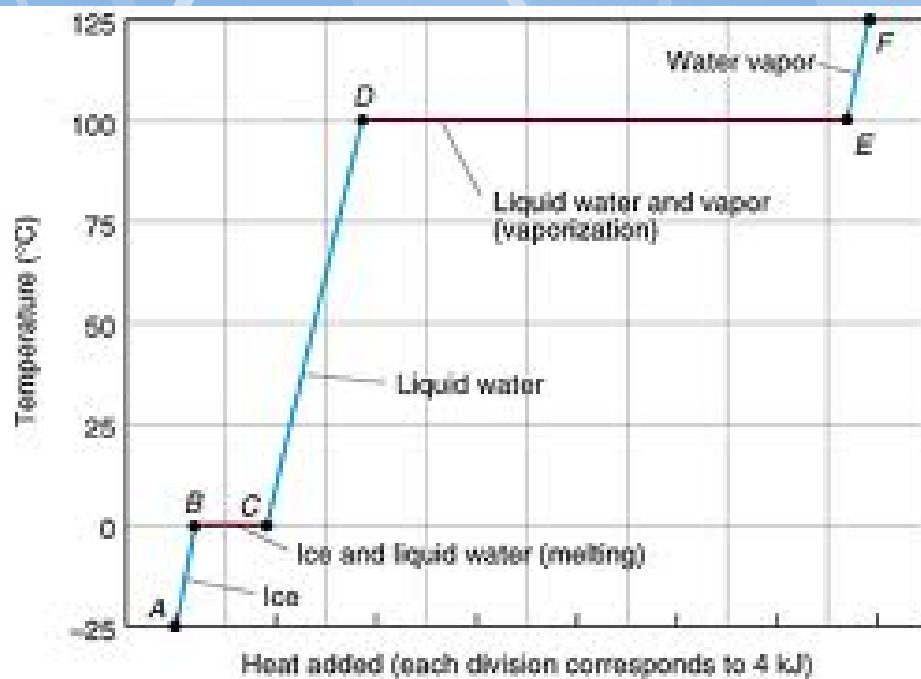
Stanovení tepelného obsahu (entalpie)

Ledový kalorimetr – měření tepelného obsahu (Lavoisier-Laplace)

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



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

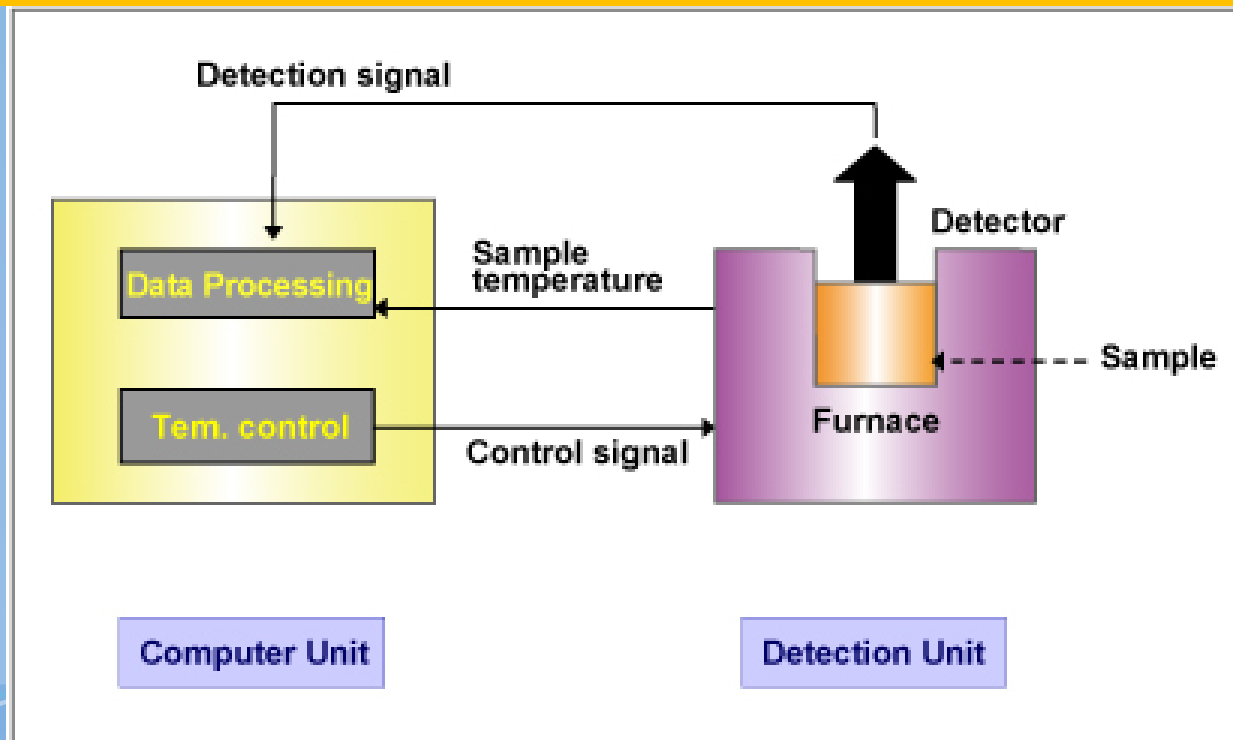


(tepelný obsah, ΔH)

Definice termické analýzy

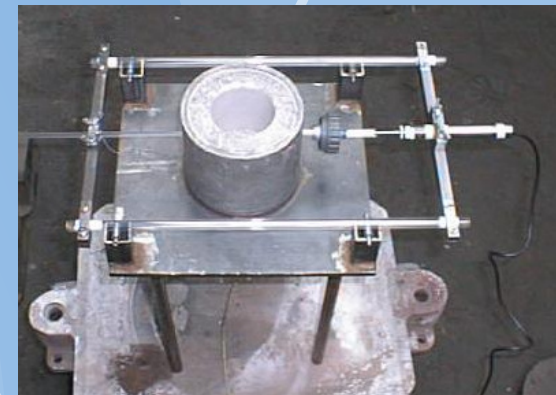
ICTAC (International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry, 1991):

Skupina technik, ve které vlastnost vzorku je monitorována proti času nebo teplotě, přičemž se teplota vzorku, v určité atmosféře, je naprogramována.

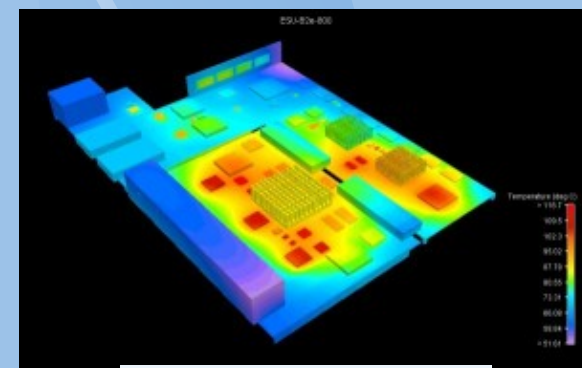


Termická analýza se zabývá

- a) sledováním termických a jiných vlastností látek v závislosti na čase či teplotě.
- b) metodami studia krystalizace
- c) metodami studia fázových přeměn v tuhém stavu
- d) dalšími metodami (např. metody studia rozkladných reakcí tuhých látek za vývinu plynné fáze, metody studia fázových přeměn pomocí studia difúze, atd.)



Sledování průběhu ohřevu a chladnutí



Termální design

Hlavní dnes používané metody termické analýzy

Sledovaná vlastnost vs. čas či teplota

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)

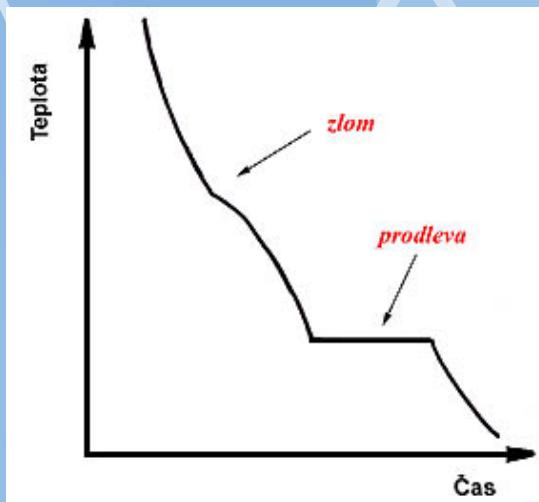
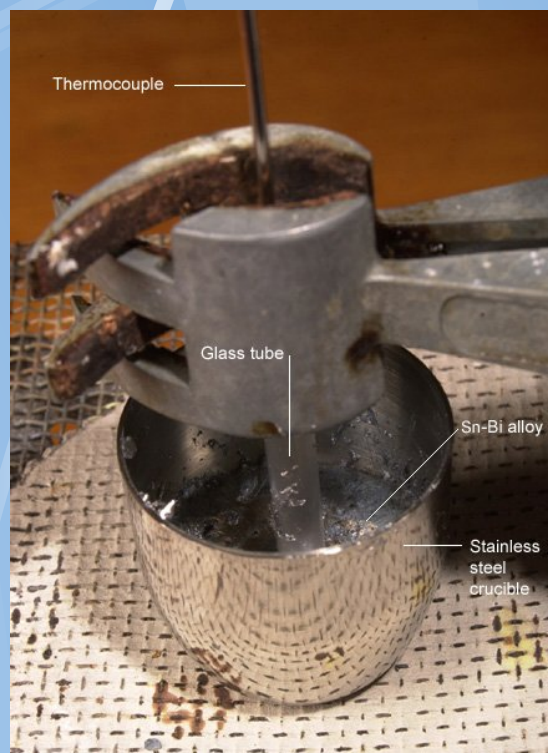
Deformation meter

Dynamic Mechanical Analysis (DMA)

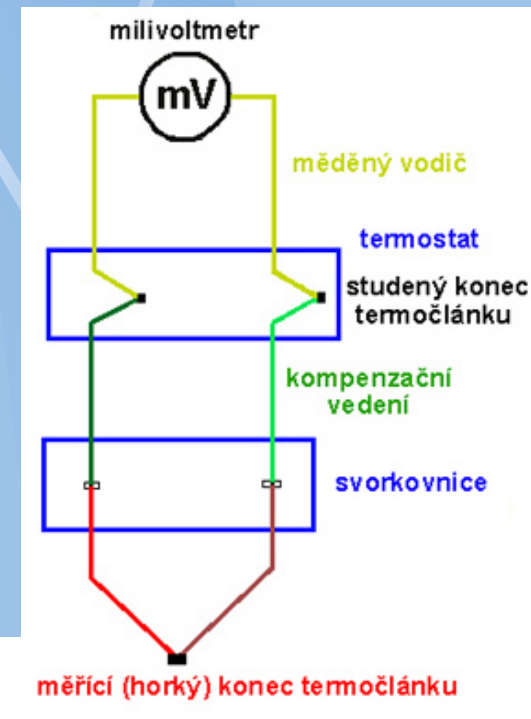
Elasticity $\text{Pa} = \text{N}/\text{m}^2$

KLASICKÁ TERMICKÁ ANALÝZA (TA)

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

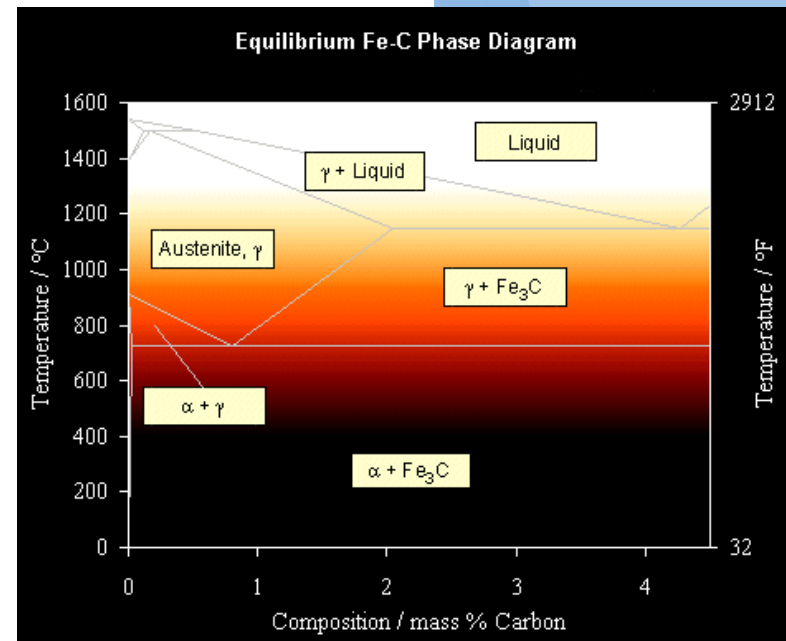
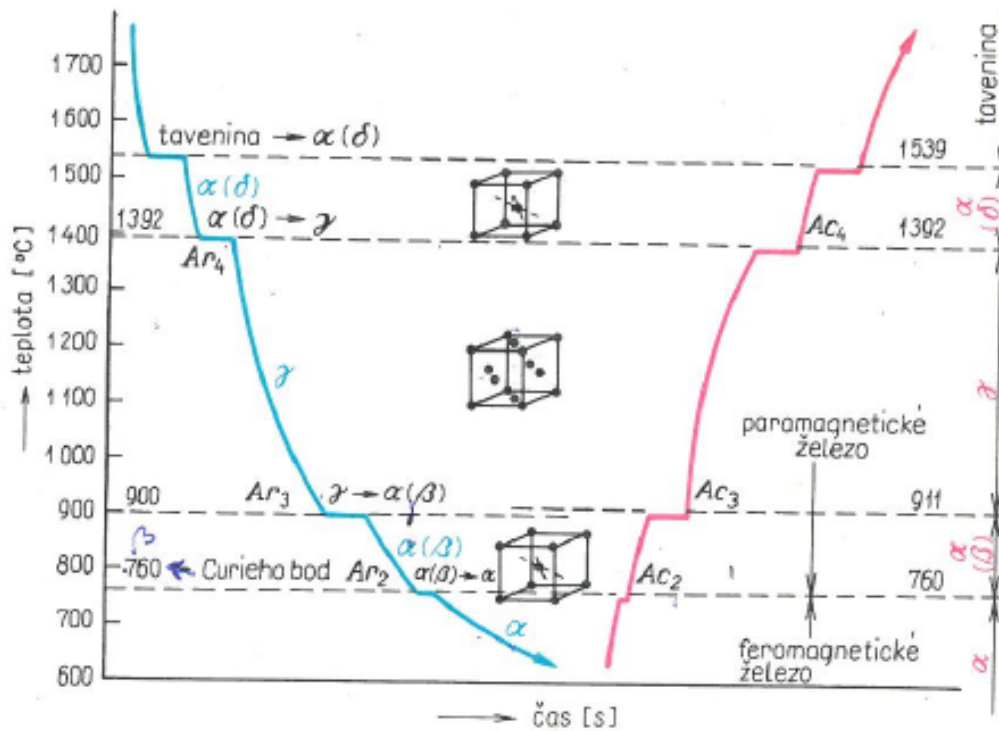


Obr.1: křivka chladnutí

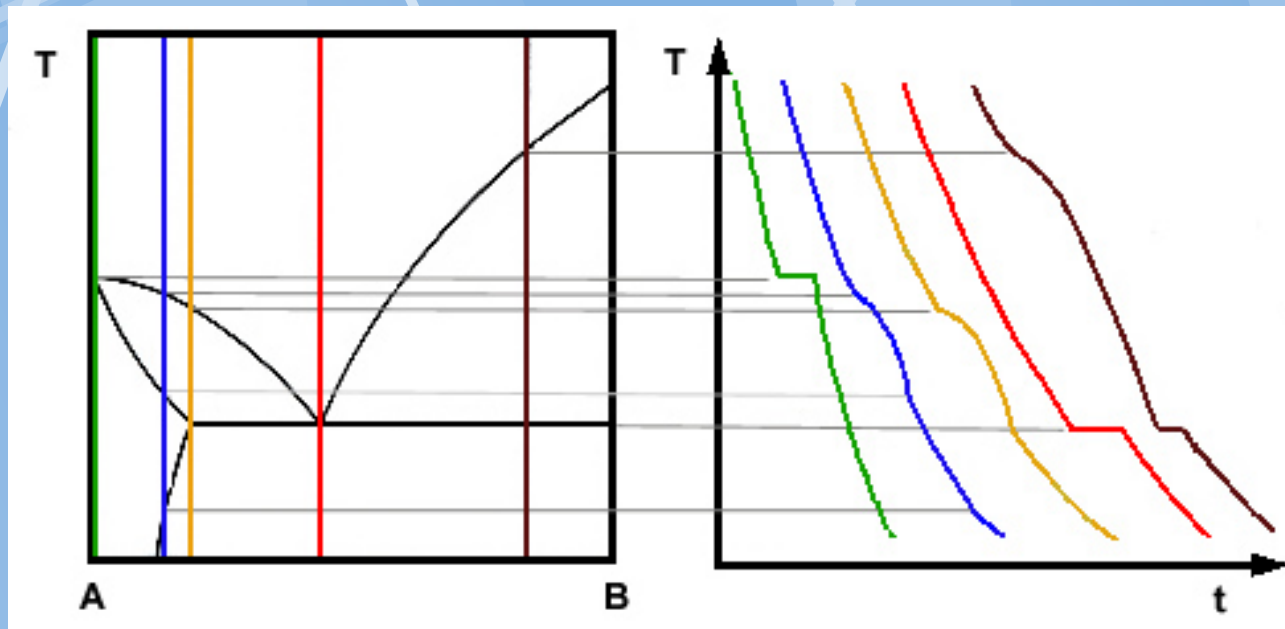


Typické zapojení termočlánu

Křivky chladnutí a ohřevu čistého Fe

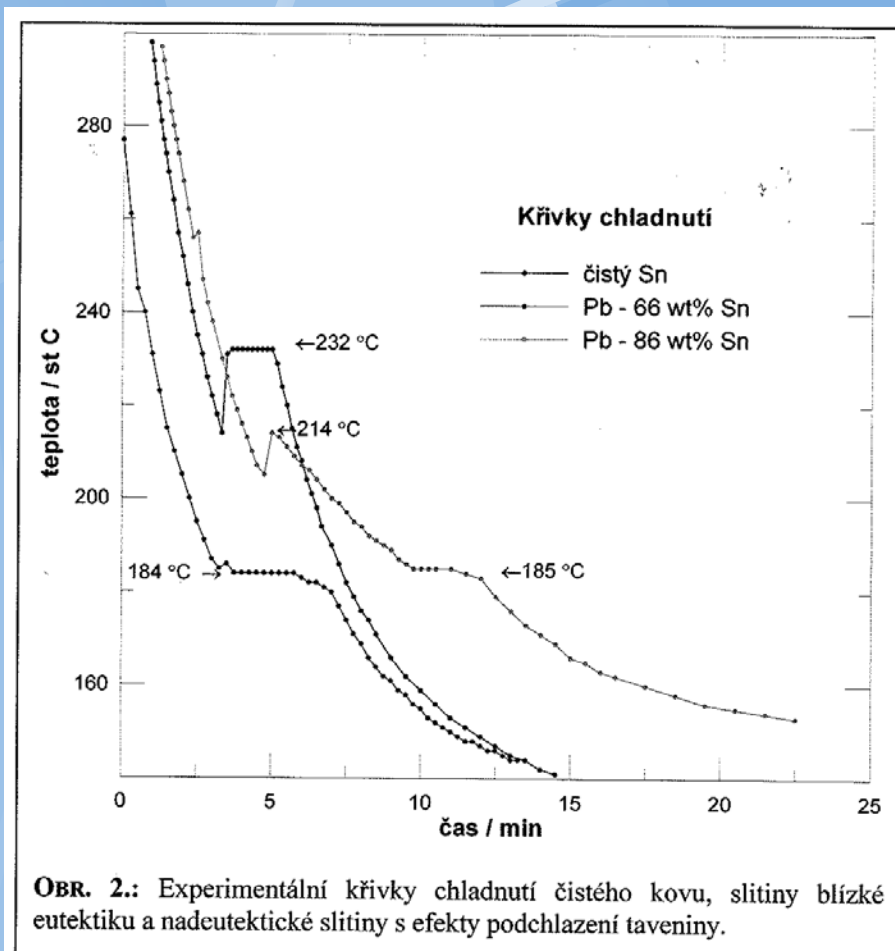


Základní vyhodnocení křivek chladnutí slitin měřených TA



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

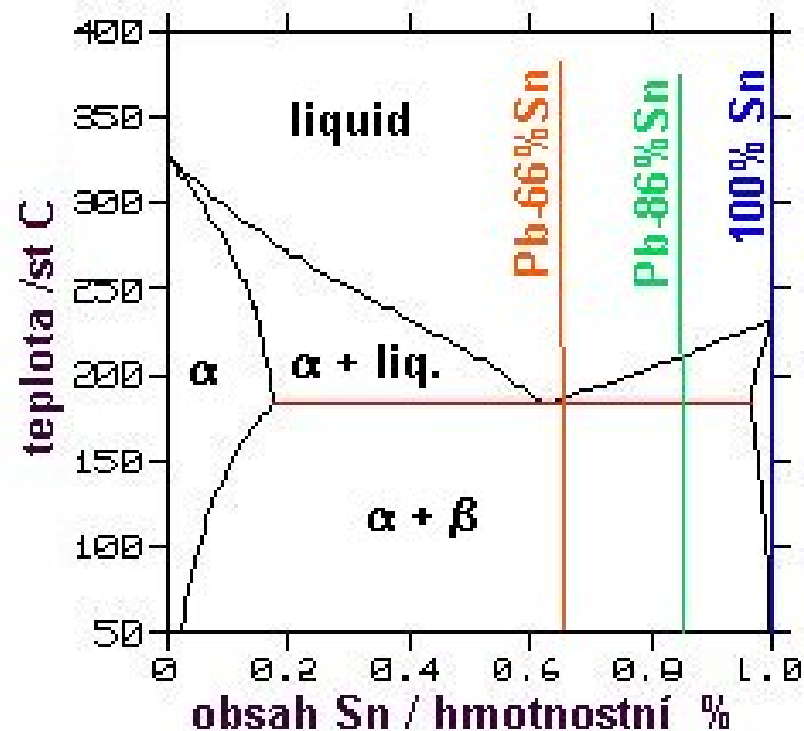
Křivky chladnutí a ohřevu slitiny Sn-Pb



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

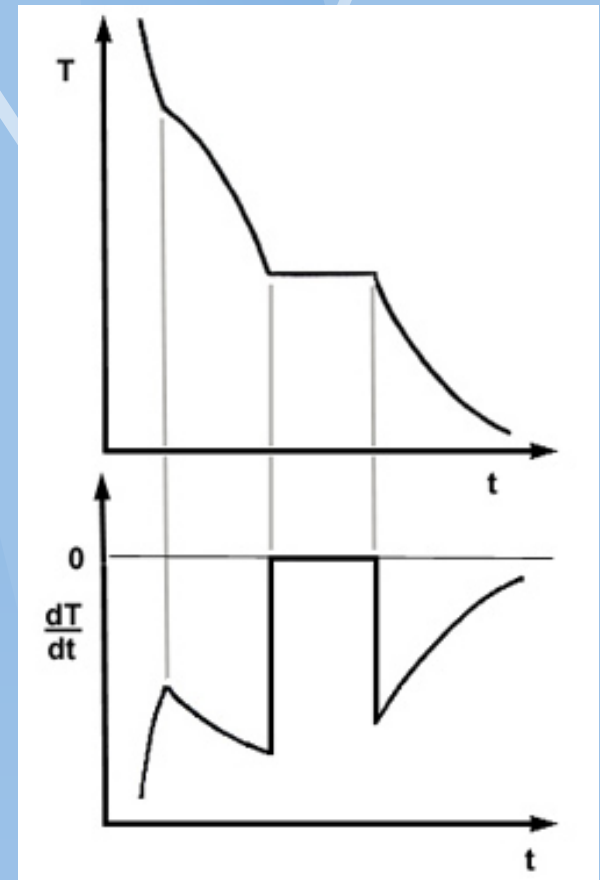
Jedna z prvních metod stanovování fázových diagramů slitin

Fázový diagram Pb-Sn



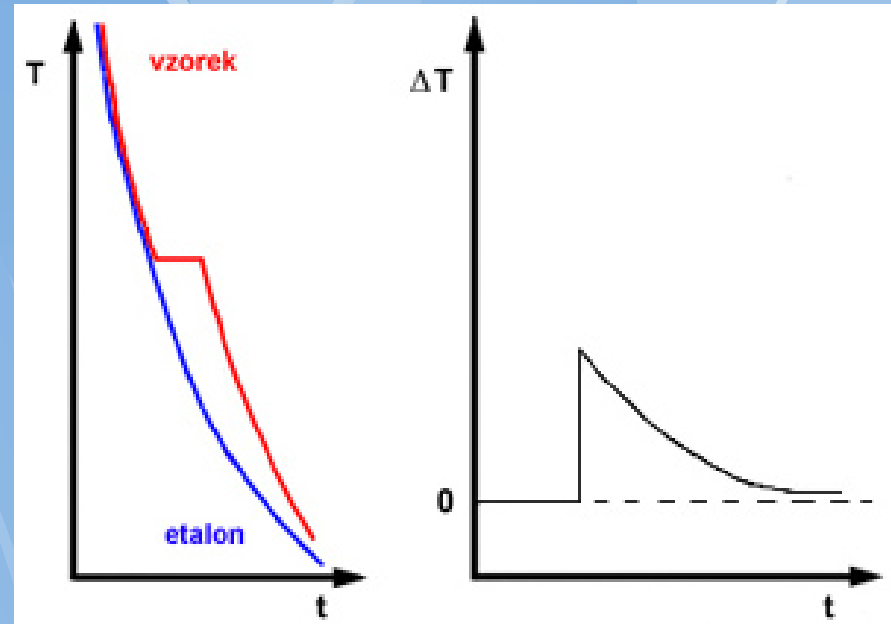
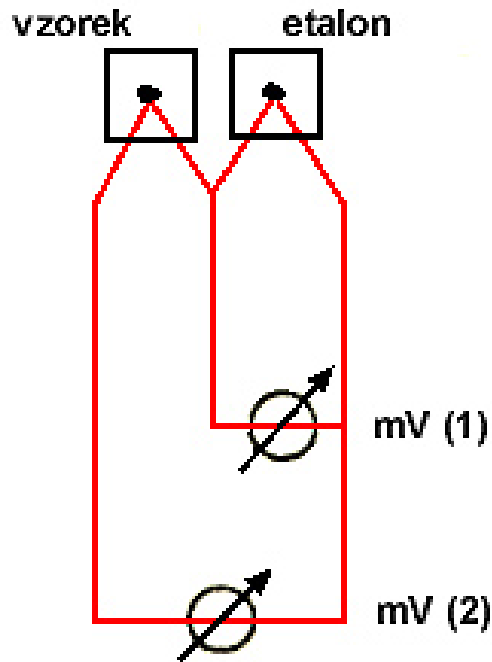
Možnosti zvýšení přesnosti měření klasické TA

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



Diferenční termická analýza (DTA)

Differential Thermal Analysis (DTA) Difference temperature °C or μV^*

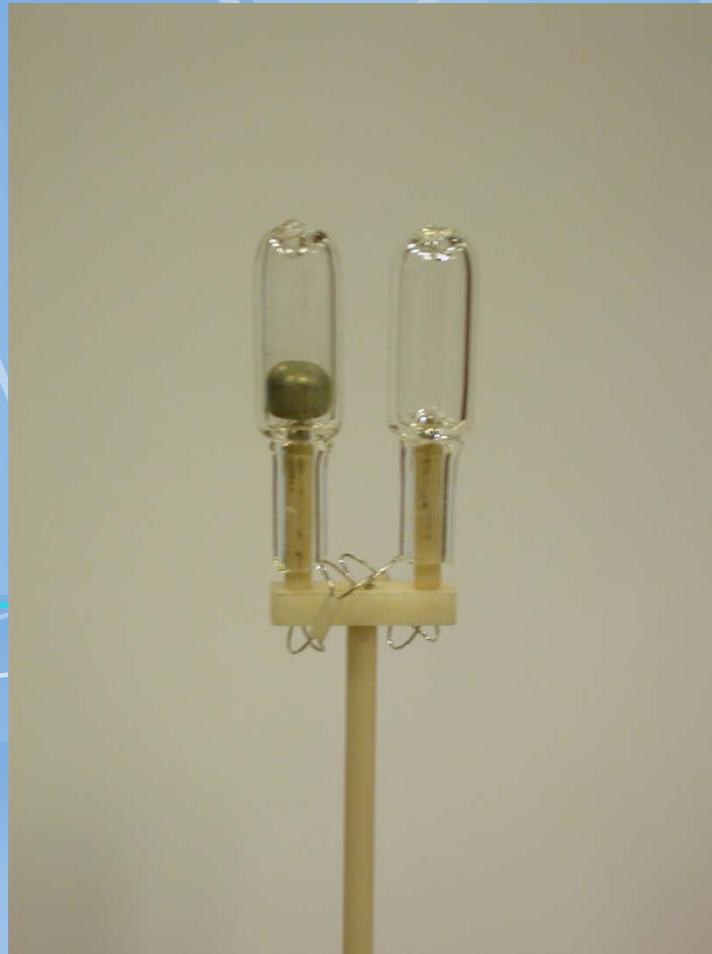
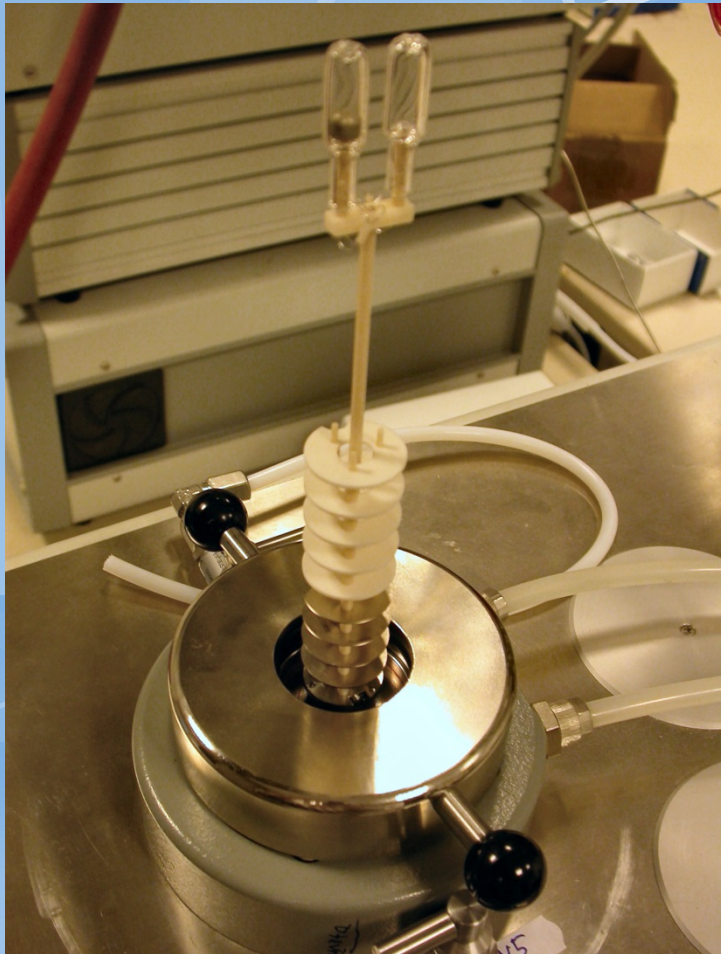


Obr.4: Odvození vzniku signálu DTA

Obr.3: Schéma zapojení termočlánků u 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. $d(\Delta T)/dt = f(t)$.

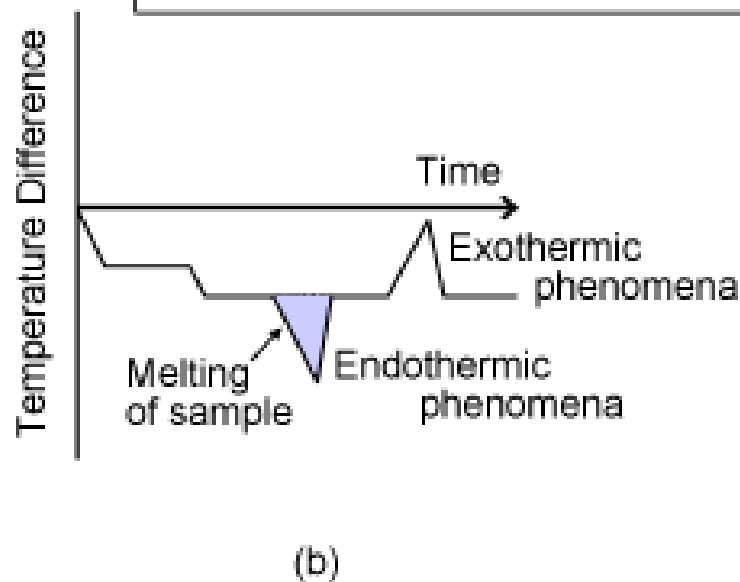
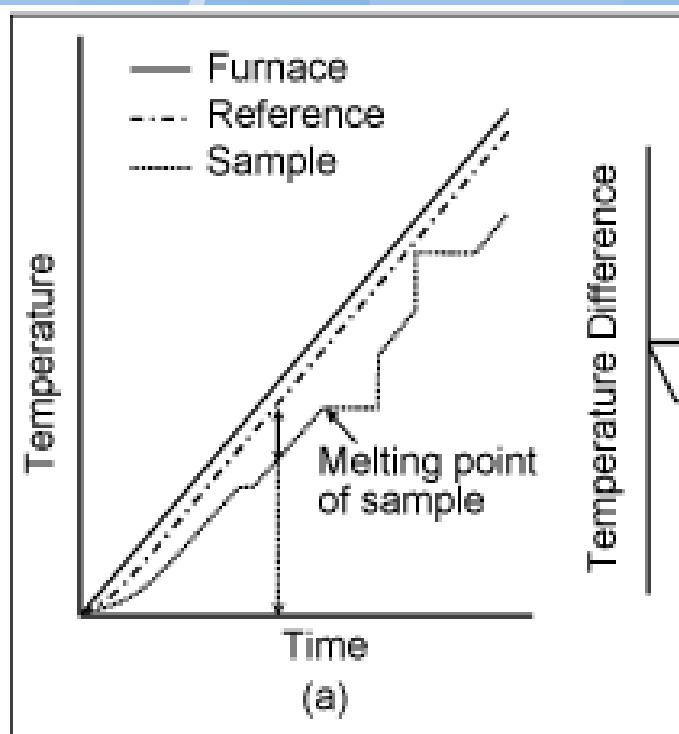
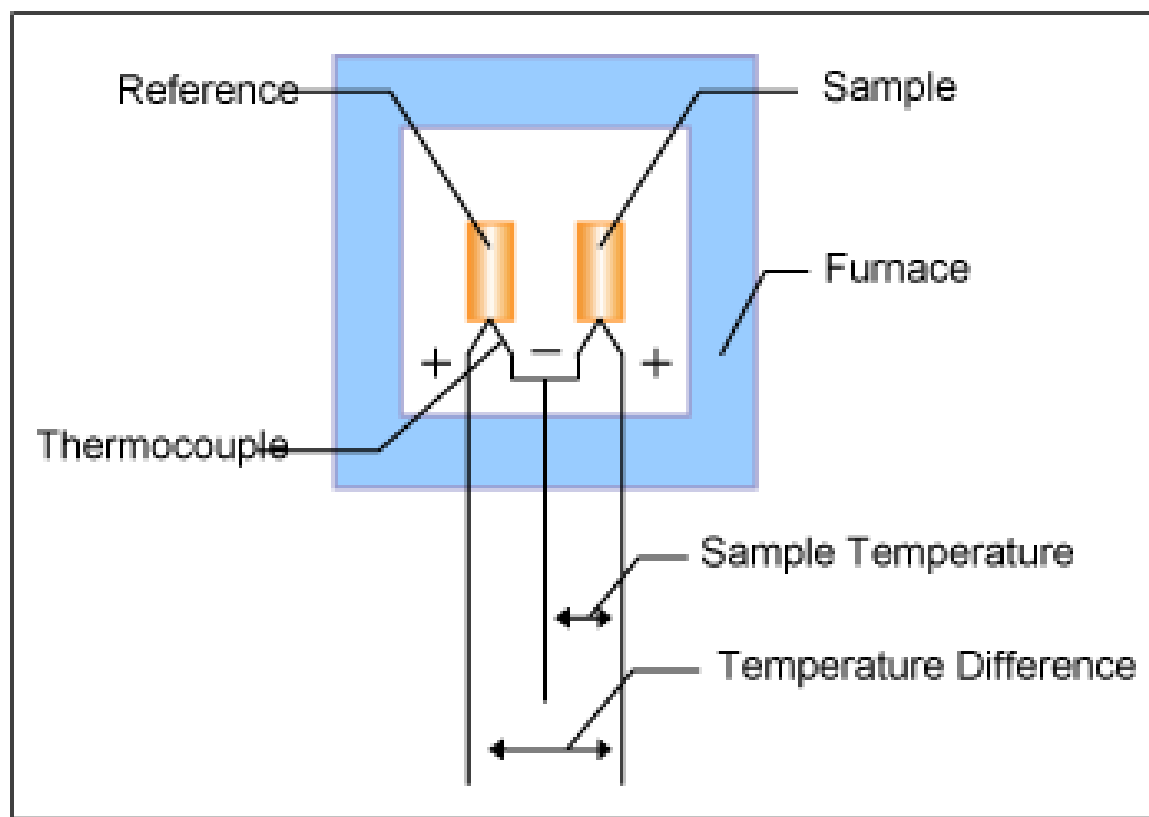
DTA Ampule pro STA 409 Netzsch



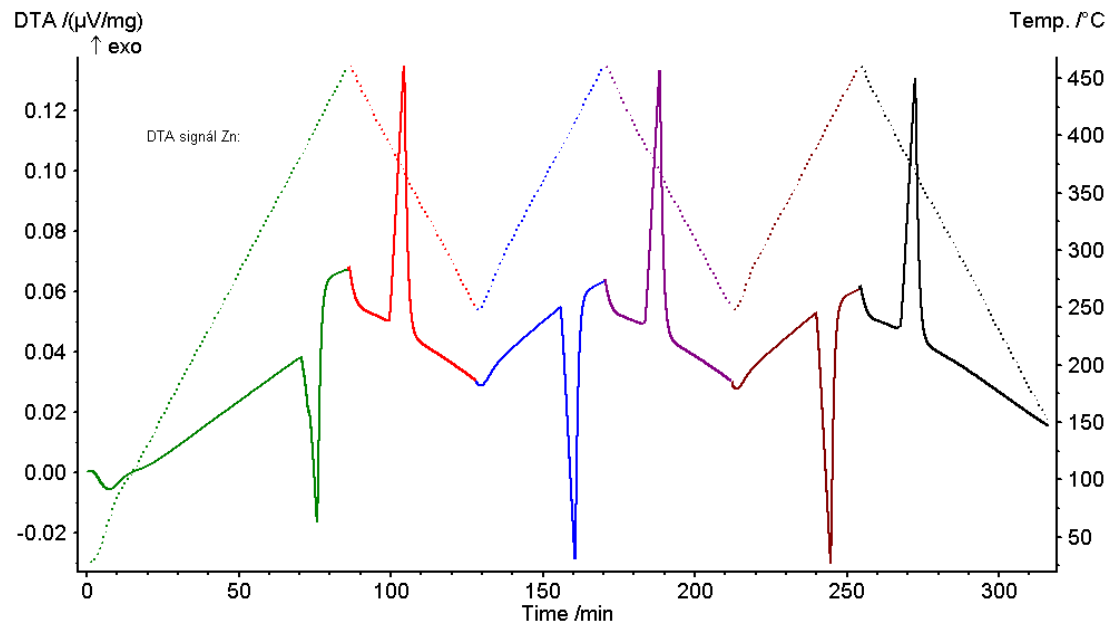
Měření standardu a vzorku v křemenné ampuli (Sn a ANZ1)

Signál DTA

Lineární scan teploty

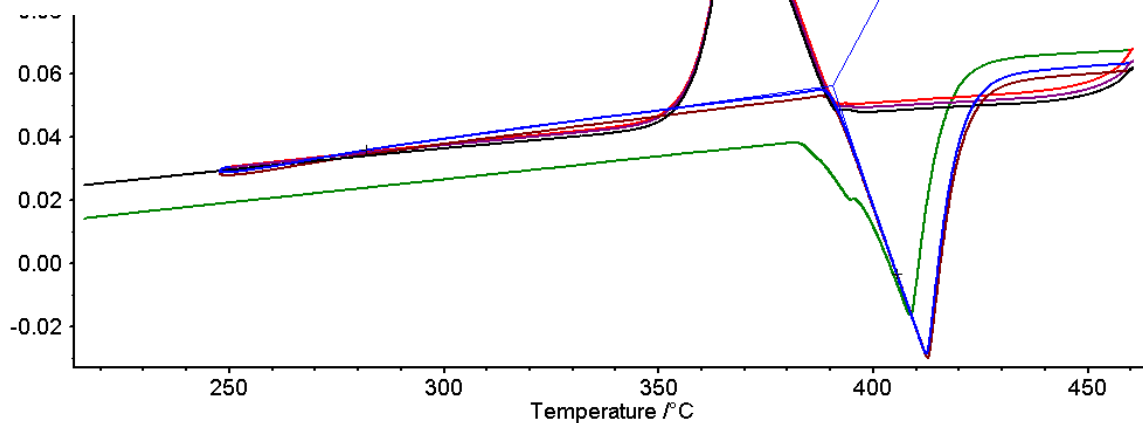


Reálný signál DTA dnešního typu (s lineárním scanem teploty)



**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:

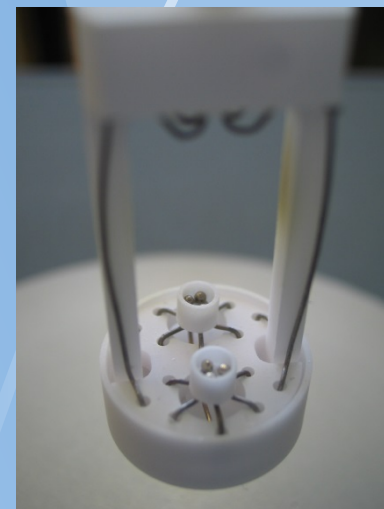
- Programovatelný teplotní režim 0,1-20Kmin, 0-300ml IG/min
- 25-1500stC, různé kelímky na vzorky

● 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)



DTA - Žáropevné oceli

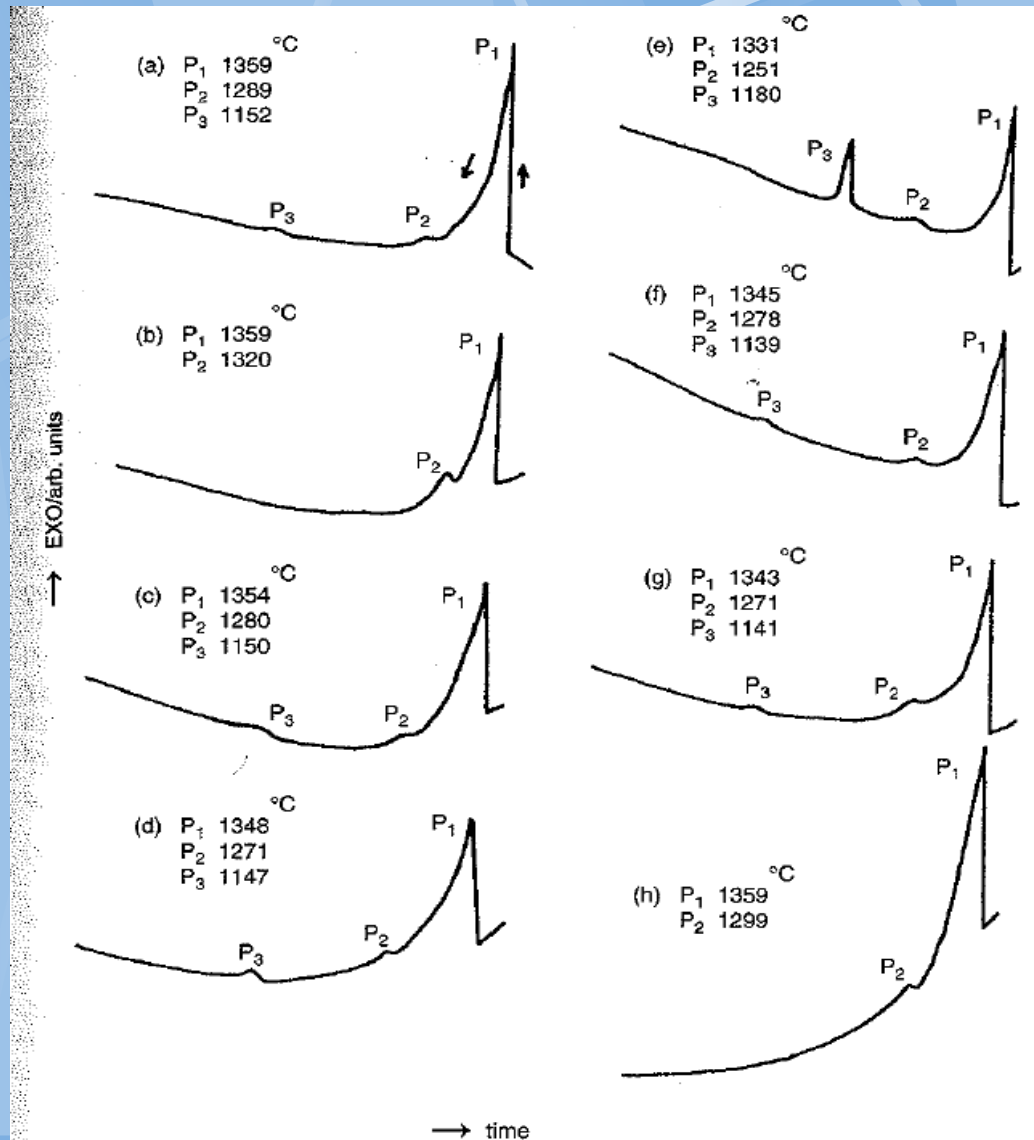
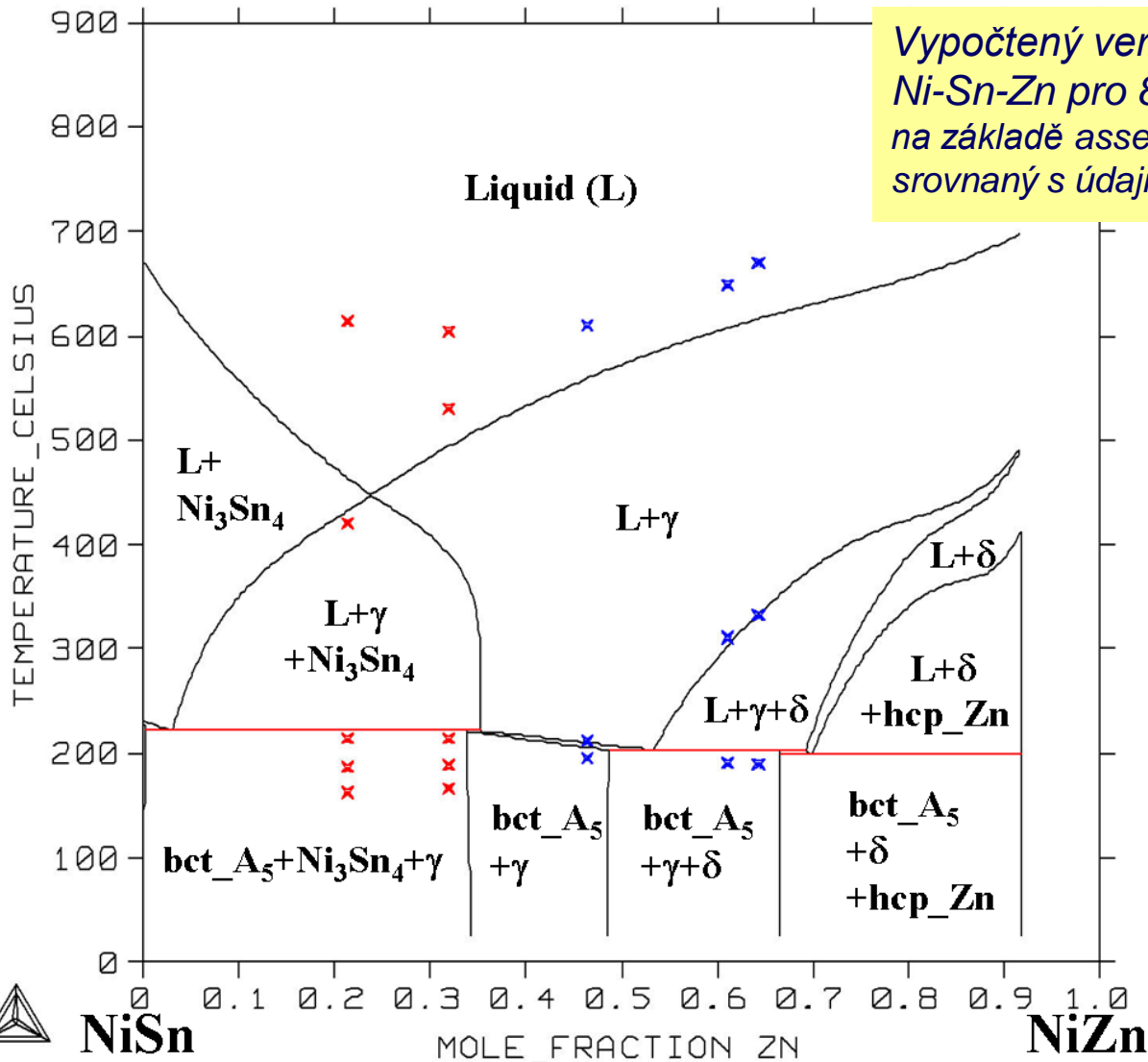


Figure 1 DTA curves of Inconel 718 alloy itself and Inconel 718 alloys containing small amounts of various additive elements subjected to continuous cooling from liquid: (a) master alloy; (b) + 0.04 mass% C; (c) + 0.5 mass% Nb; (d) + 1.0 mass% Nb; (e) + 2.0 mass% Nb; (f) + 0.2 mass% Al; (g) + 1.0 mass% Mo; (h) + 0.5 mass% Ti

**Master alloy +
přidavky různých
legur (C,Nb,Al,Mo,
Ti)**

Sestavení fázových diagramů



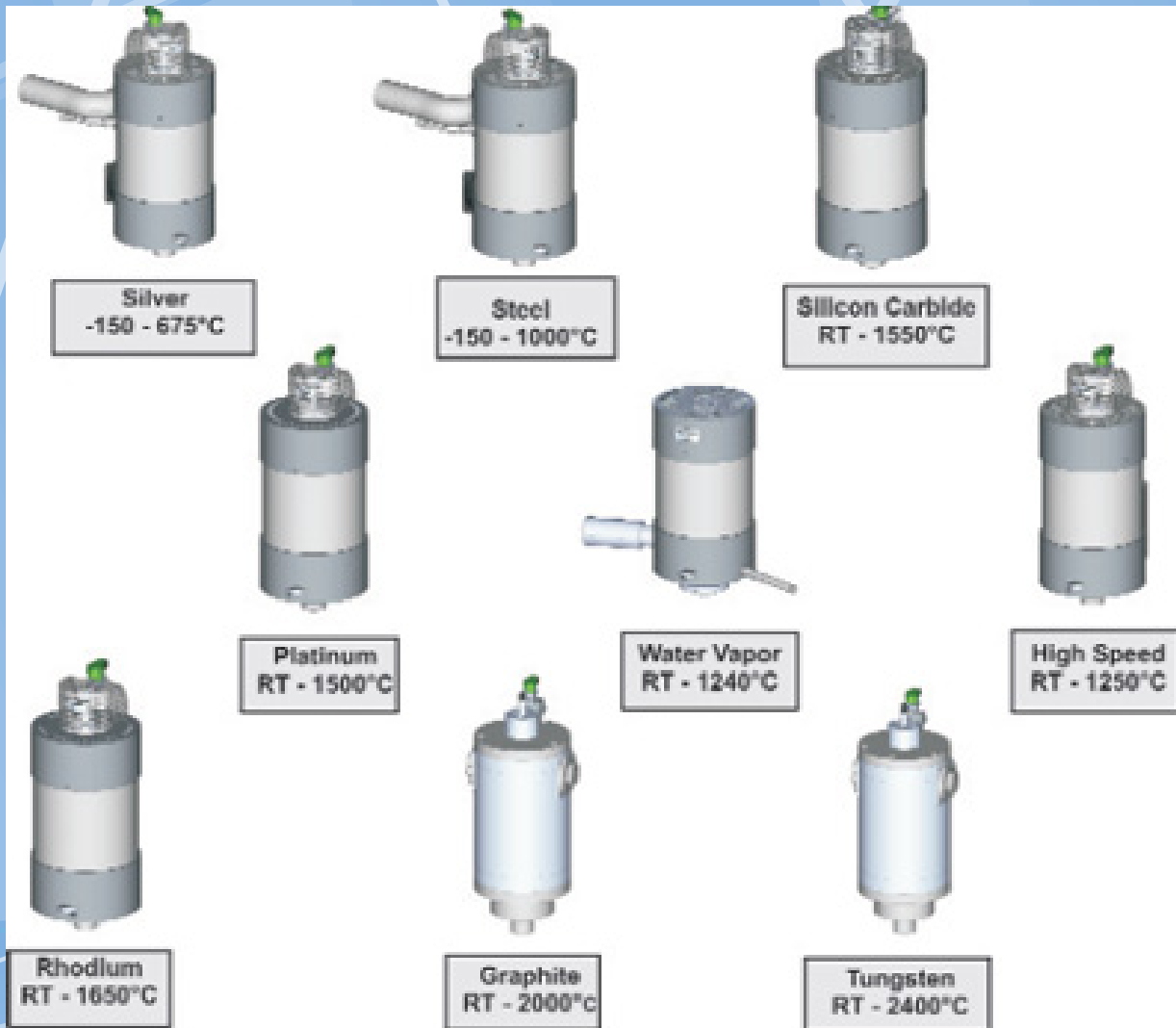
Vypočtený vertikální řez soustavou Ni-Sn-Zn pro 8.3 at.% Ni na základě assessmentů pro binární soustavy srovnaný s údaji z termické analýzy DTA



NiSn

NiZn

Pracovní rozsahy pecí

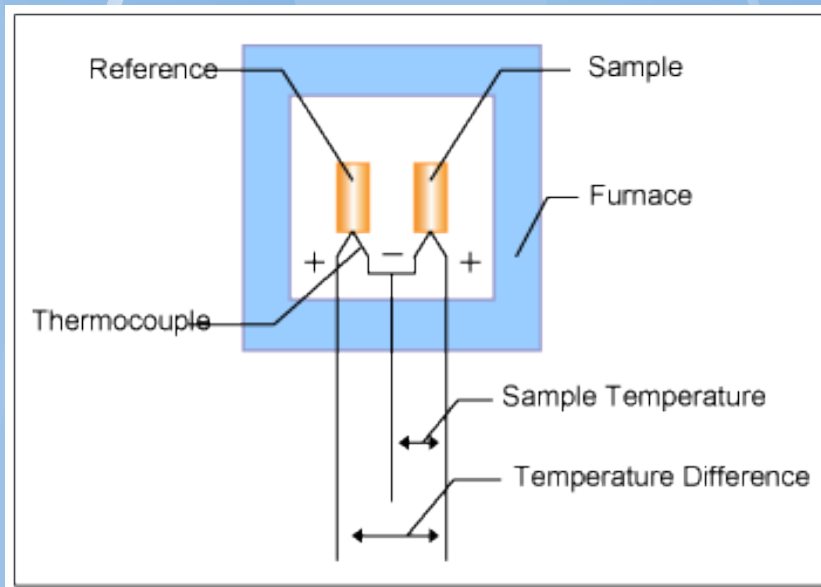


Pro vysoké teploty je lepší DTA

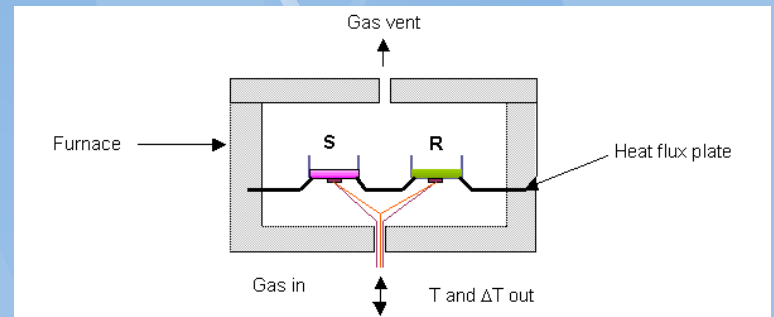
Vylepšení DTA na DSC

- Definované přenosy tepla mezi referenčním a měrným kelímkem

DTA: Přenos tepla mezi pecí a kelímkem radiací a konvekcí



DSC: Přenos tepla kompenzačním ohřevem, nebo vedením tepla v materiálu (Pt)

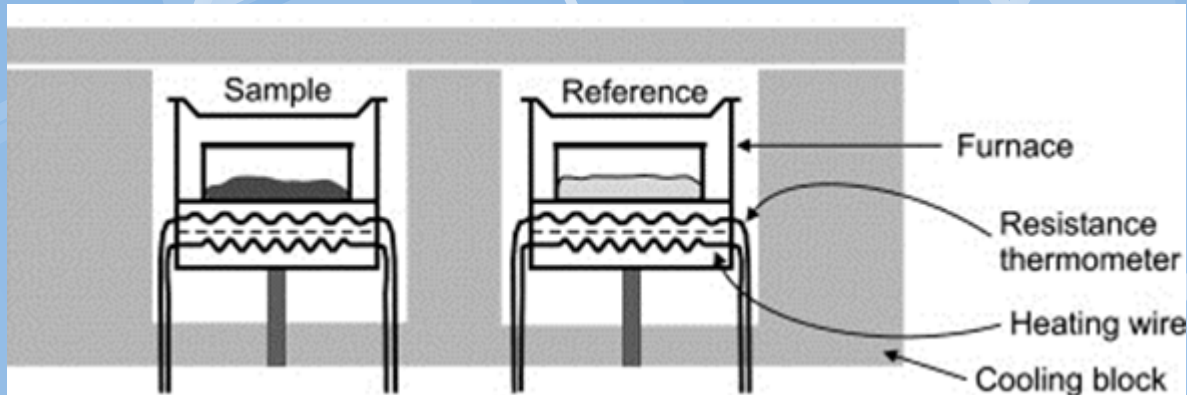


Základní typy DSC: „power compensation“ a „heat-flux“

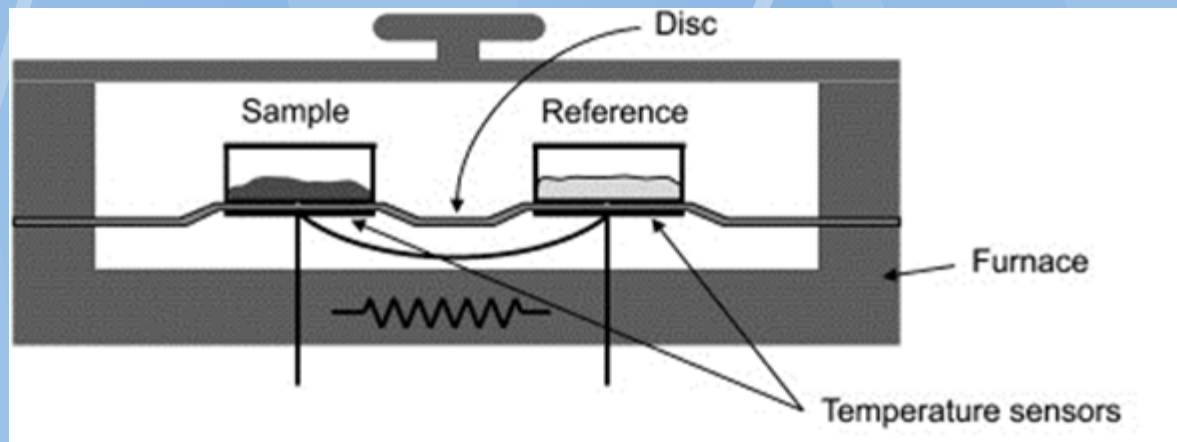
Differential Scanning Calorimetry (DSC) Enthalpy

$W = J/sec$

Power compensation (kompenzační DSC neboli „pravá“)



Heat-flux (DSC s tepelným tokem)



Rozdíly: cena, přesnost, periférie, výměna pecí,

Diferenční kompenzační kalorimetrie (pcDSC nebo cDSC)

- Tzv. pravá DSC kalorimetrie

Kompenzace
zaostávání teploty
vzorku dodatečným
elektrickým
ohřevem.

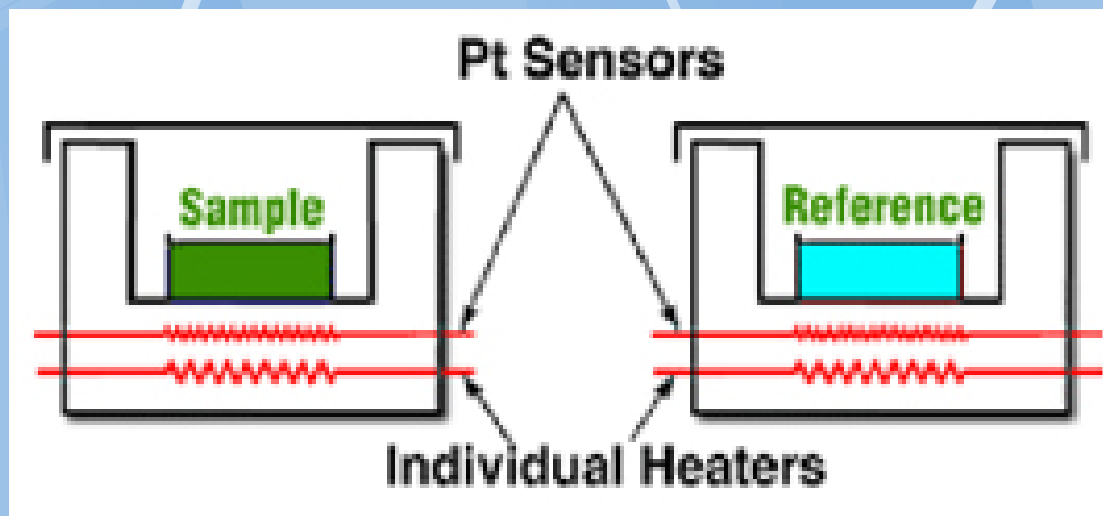


Schéma kompenzační DSC



Vlastnosti cDSC

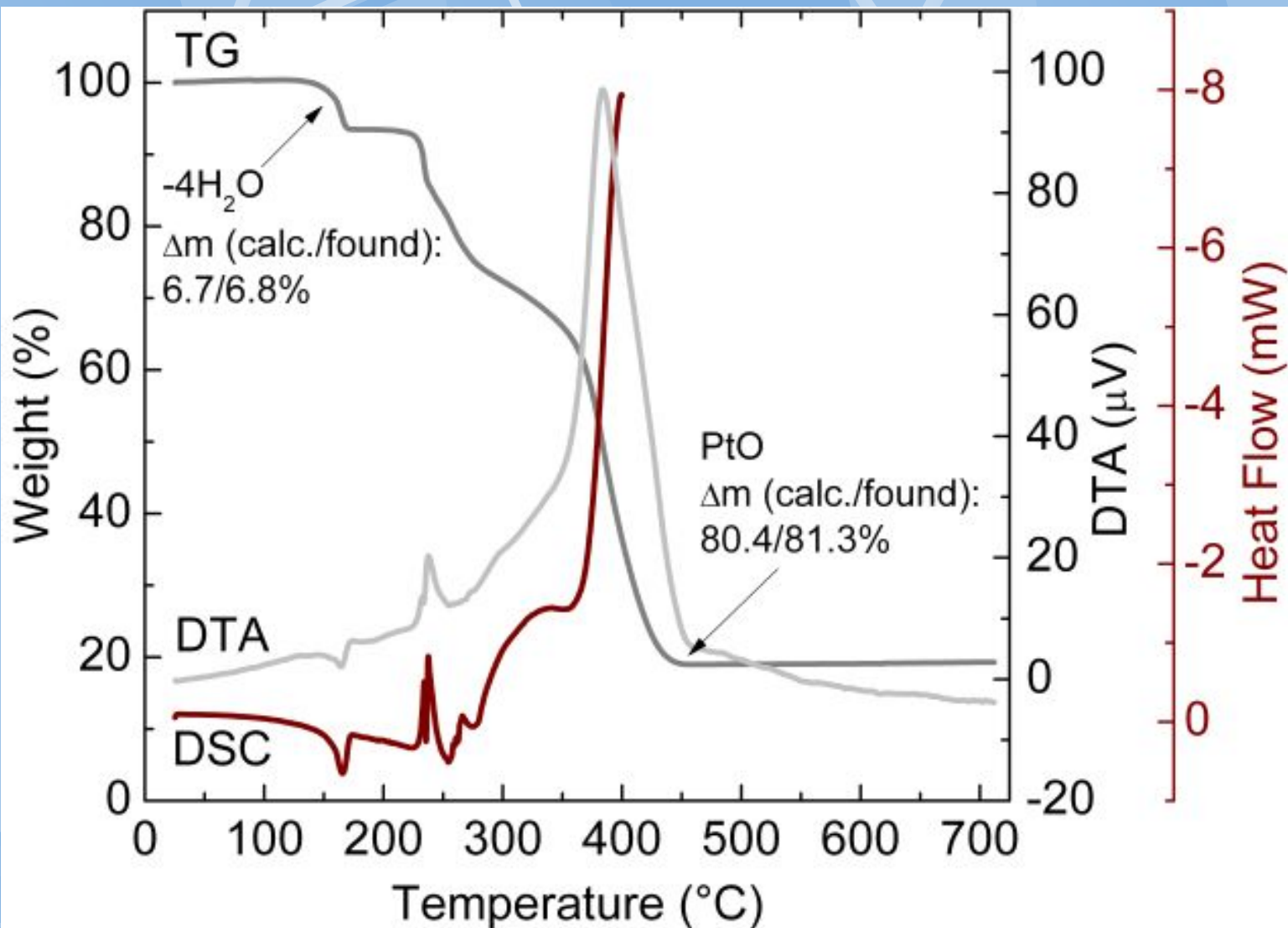
- Výhody 😊
 - Vynikající přesnost stanovení teploty efektů
 - Vynikající přesnost stanovení tepela (C_p , latentní tepla, změny entalpie, ...)
- Nevýhody ☹️
 - Drahý přístroj i provoz
 - Snadné poškození
 - Vyškolená obsluha se zkušenostmi



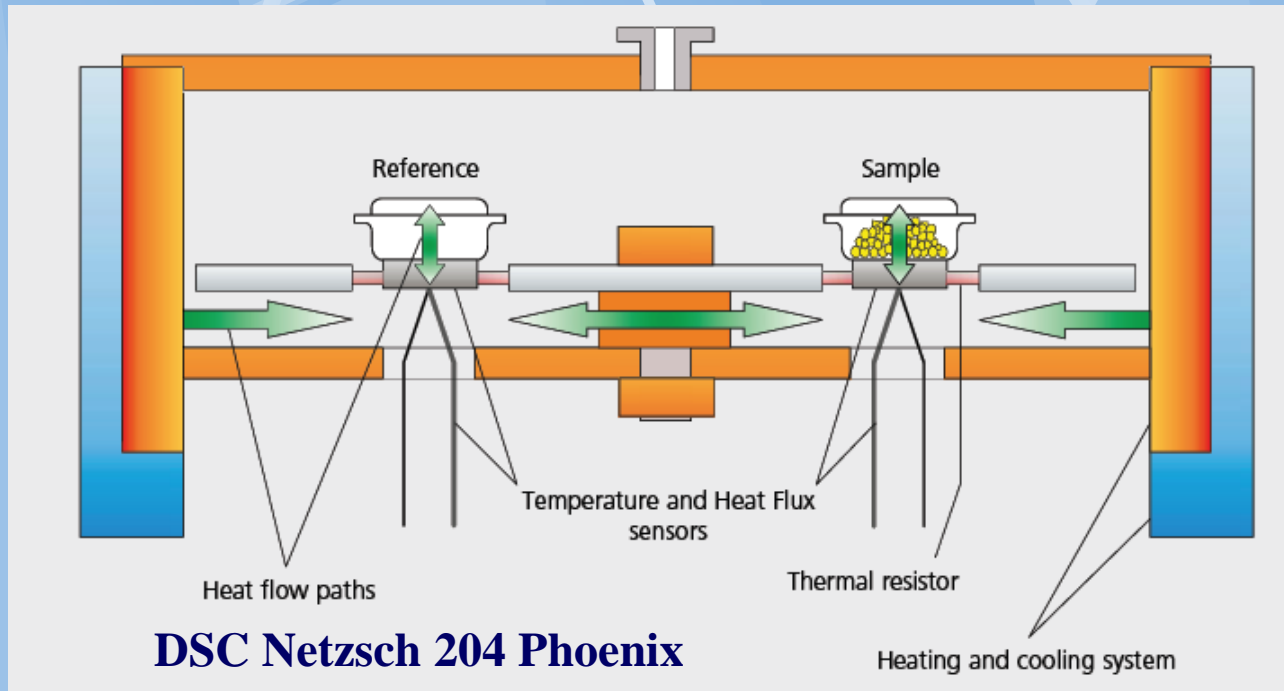
Kelímky pro cDSC

Porovnání pcDSC a DTA

Thermal decomposition of the $[\text{Pt}(\text{ox})(\text{L})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ complex [ox = oxalate dianion and L = 2-chloro-N6-(2,4-dimethoxybenzyl)-9-isopropyladenine].



DSC s tepelným tokem (heat flux DSC)



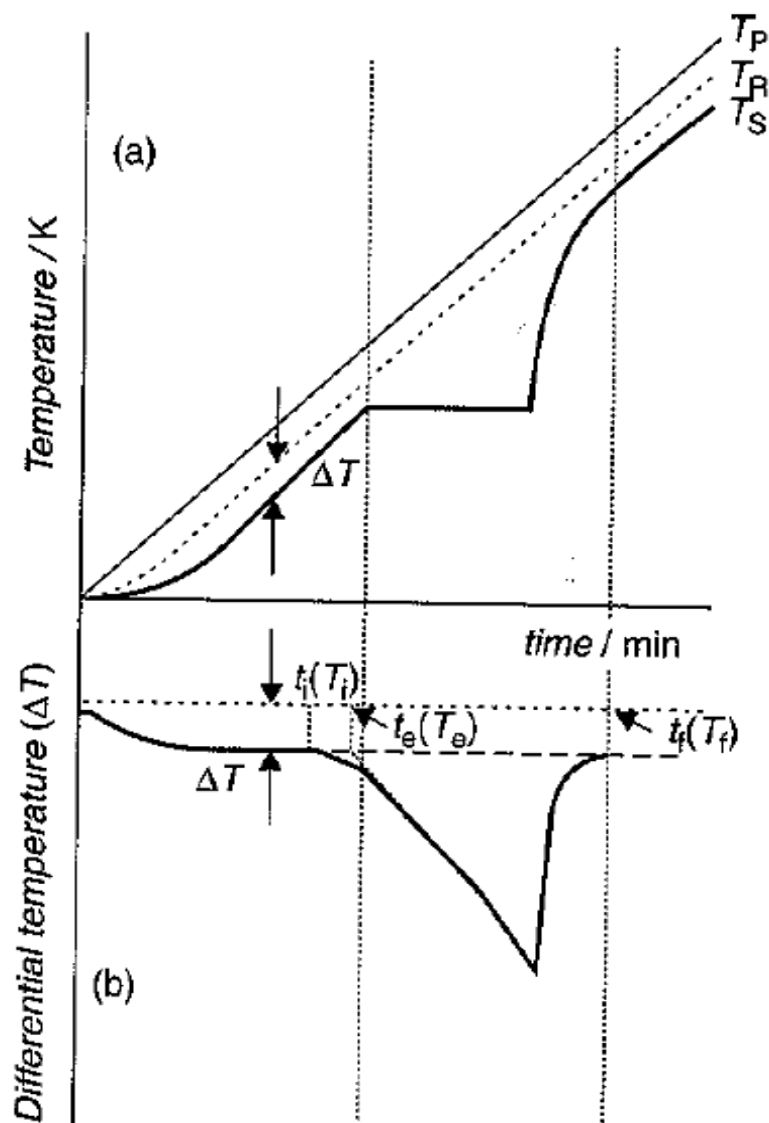
Zaostávání teploty vzorku není kompenzováno dodatečným ohřevem, ale teplo je dodáváno (90-50%) zejména přes materiál s definovanou tepelnou vodivostí.

Eliminace fluktuací přenosu tepla

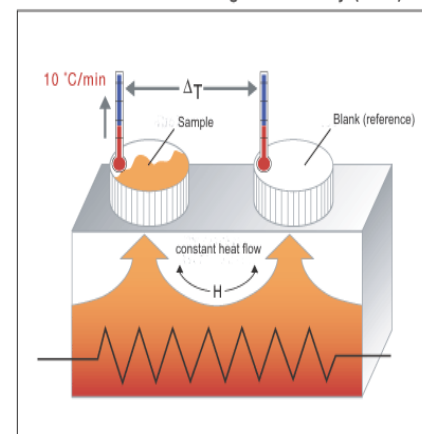
Záznam hfDSC

$dT_p/dt = \text{konst.}$

Stacionární
stav



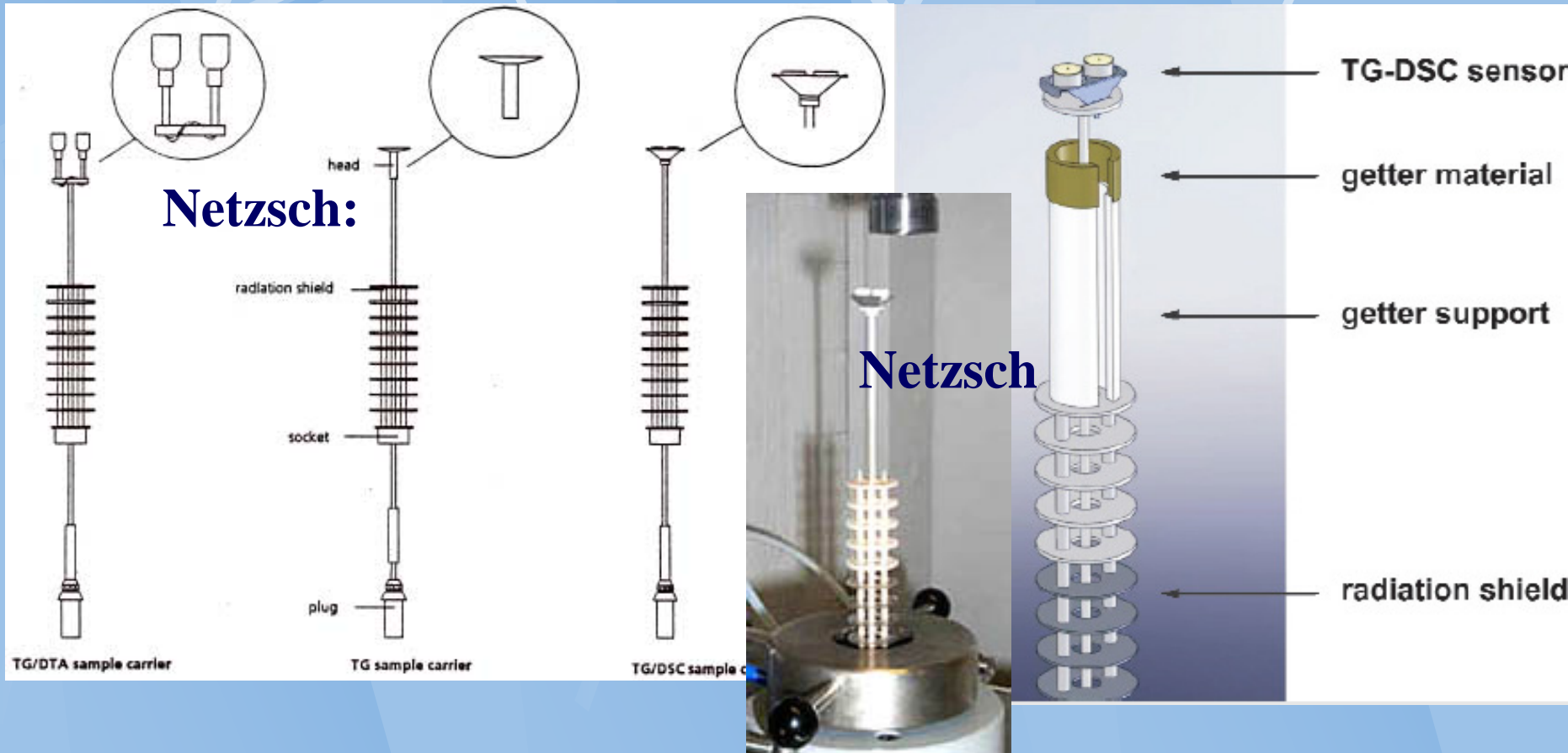
Differential Scanning Calorimetry (DSC)



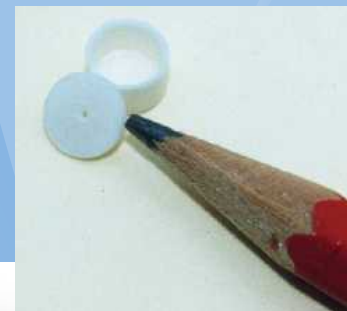
Signál DTA a hf DSC je
kvalitativně podobný ale
hfDSC je podstatně citlivější

Figure 1 Basic principle of DTA and DSC: (a) change in temperature of reference T_R and sample T_S with increasing furnace temperature T_P ; (b) typical signal output converted to differential temperature ΔT with passage of time

Výměnné držáky hfDSC



Kelímky DSC a DTA



Kelímky (ampule), lisovací kelímky Al.

Reakce s kelímkem, čištění kelímků,

Na DSC signál má vliv: kontakt se dnem kelímku (1ks vzorku), velikost vzorku, rychlost ohřevu, ..

Použití Ampulí z SiO₂ pro DSC a DTA

Výhody:

- bezpečnost, odolnost proti oxidaci, vhodné pro snadno těkavé kovy a jejich slitiny (Zn, Mn, Cd,...),...necitlivost k nosnému plynu, ...
- reprodukovatelnost při vícenásobných ohřevech, teplotní přesnost srovnatelná s DSC,
- ! Možnost použít ampule pro dlouhodobé izotermní žíhání.

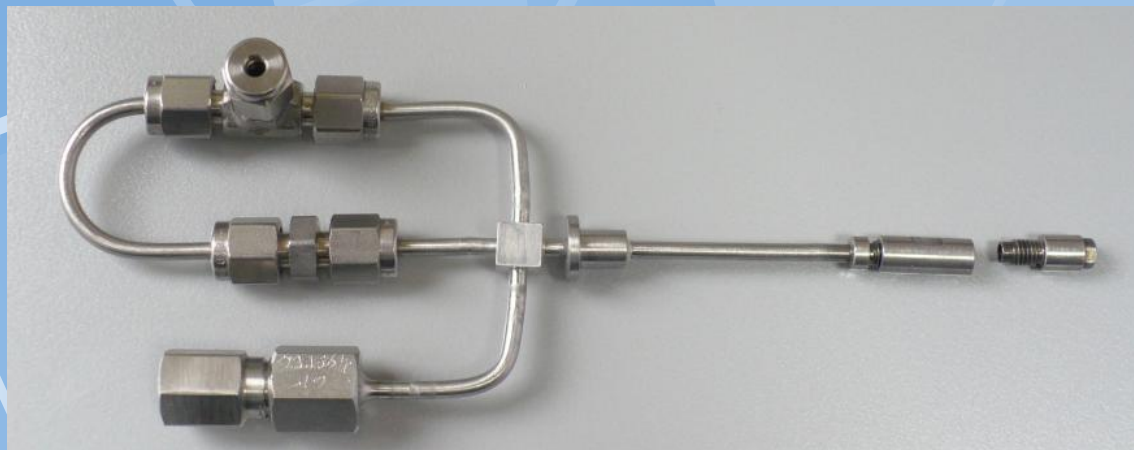
Nevýhody:

- menší citlivost,...
- Do cca 1100stC

Existují křemenné ampule i pro DSC.

Plyny

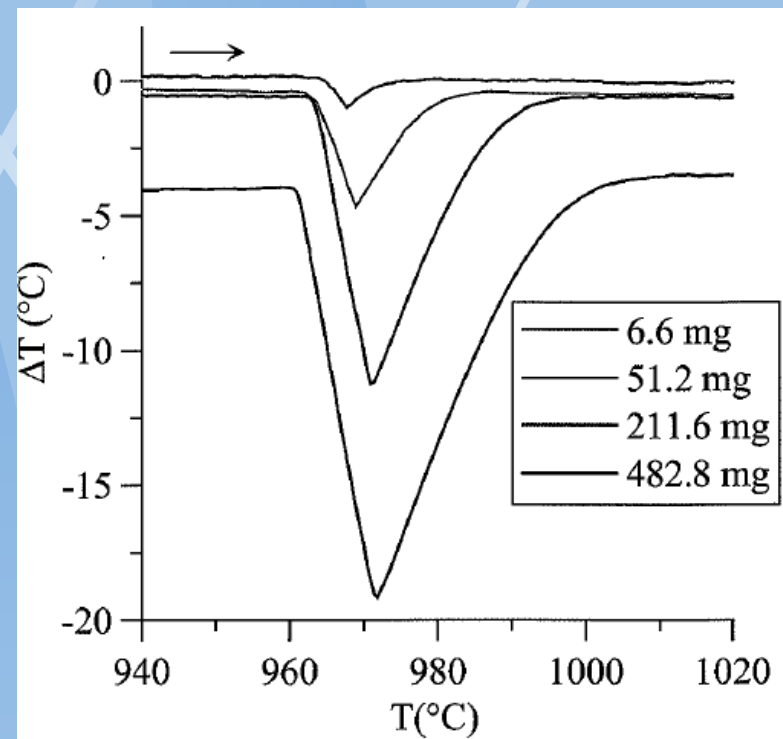
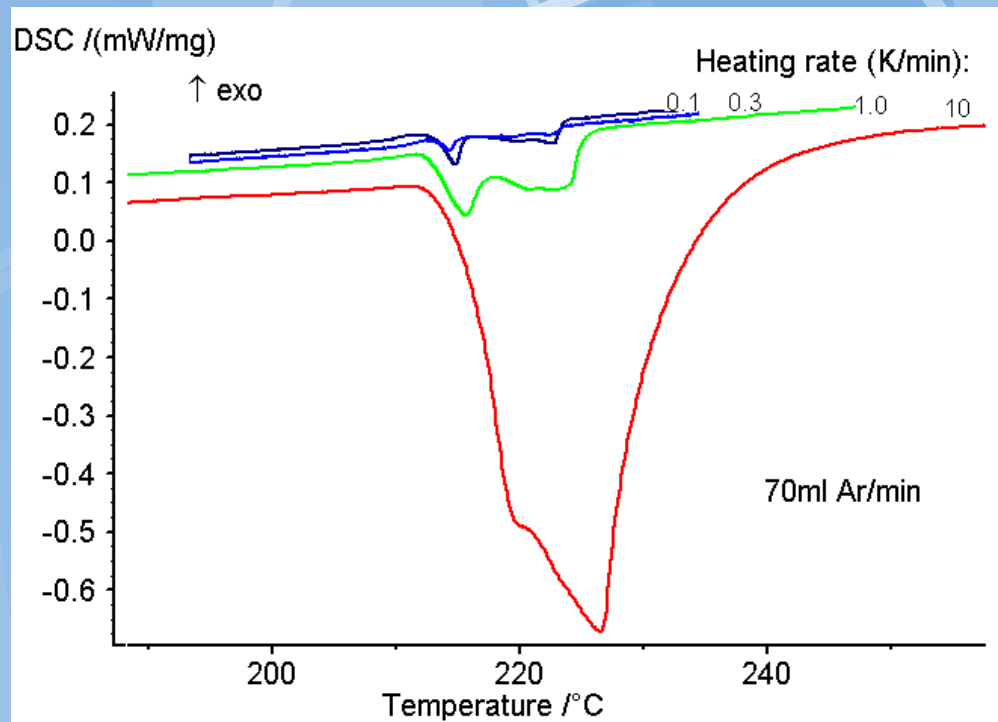
Čištění plynů:
trapy, vymrazování
N₂, atd.



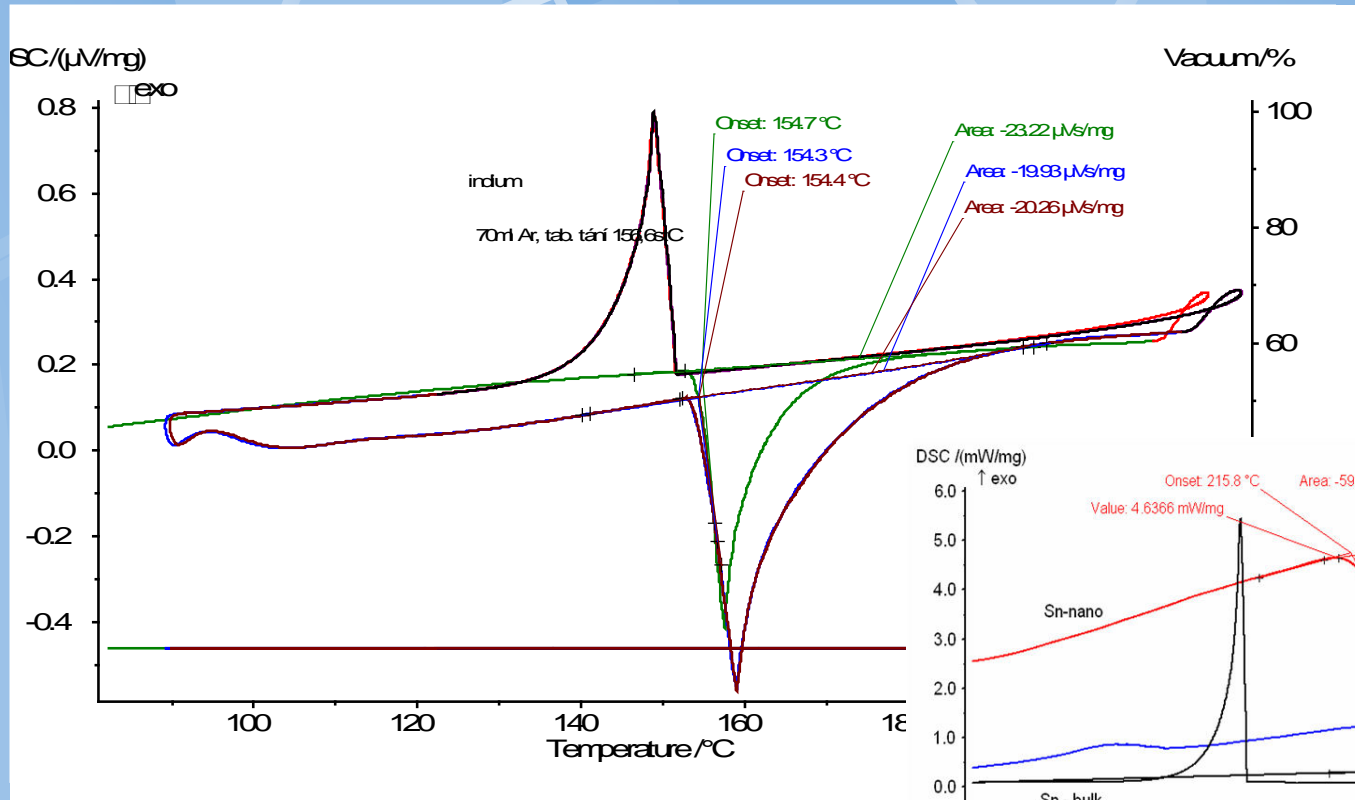
plyn	Použití	Pozn.
Synt. Vzduch	Oxidy, kinetika	Oxidace
Argon	Kovy slitiny	Inert
Dusík	Kovy, organika	Vznik nitridů
Helium	Specialní	Drahé
Redukční směsi N ₂ -H ₂	Kinetika	Pozor na termočlánky

	Thermal Conductivity at 300 K (W/mK)
Air	0.026
Ar	0.018
CO	0.025
CO ₂	0.017
H	0.182
He	0.151
N ₂	0.026
Ne	0.049
O ₂	0.027

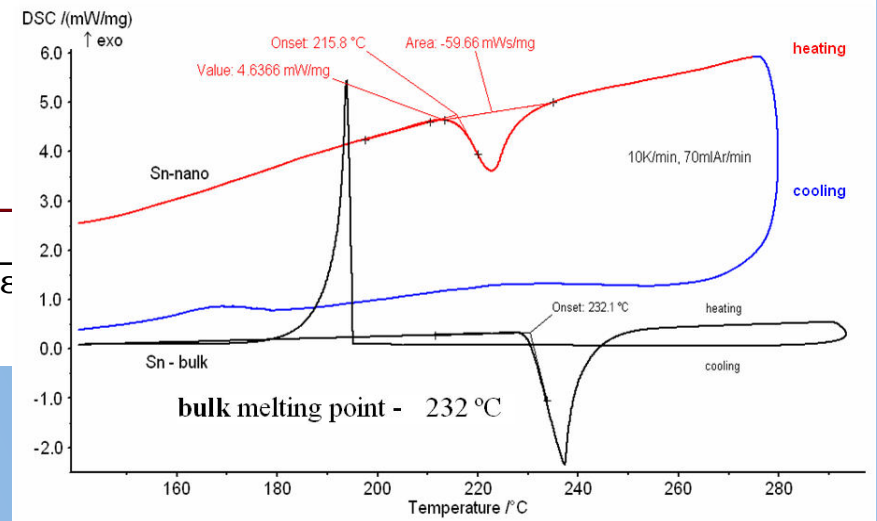
Vliv rychlosti ohřevu a hmotnosti vzorku



Signál hfDSC

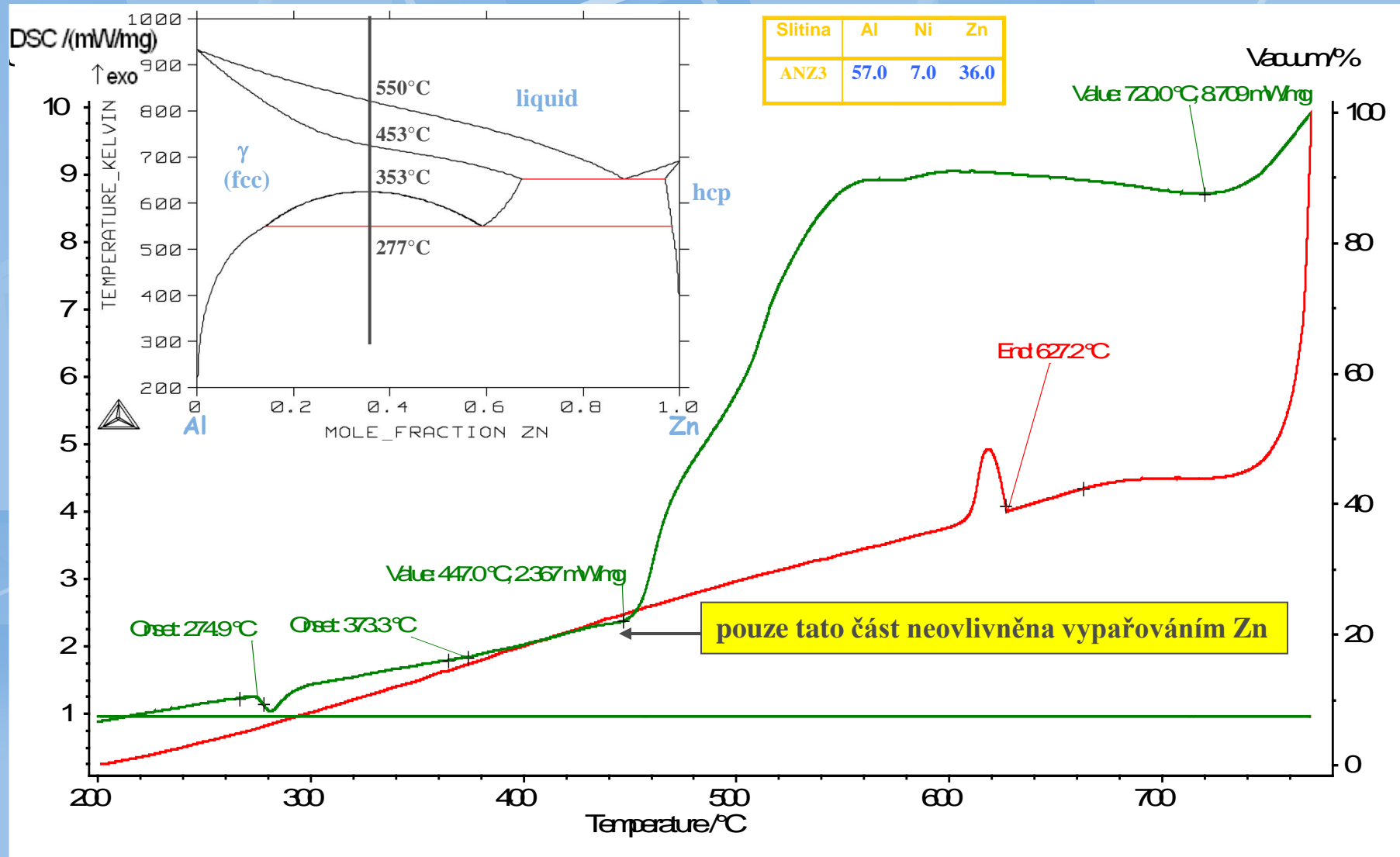


Plochy peaků odpovídají latentnímu teplu tání a tuhnutí.



DSC signál čistého In a nanočástic Sn.

DSC měření Al-Ni-Zn



Vyhodnocení DSC **křivek** pro vzorek ANZ3

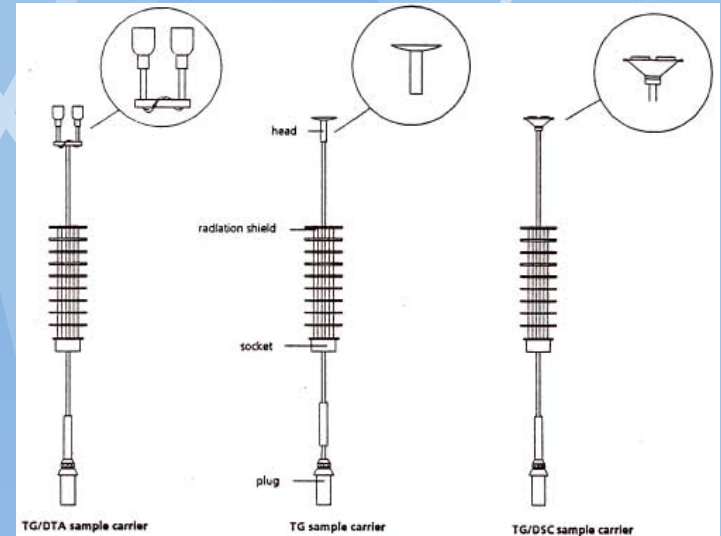
Vlastnosti fDSC

● Výhody 😊

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

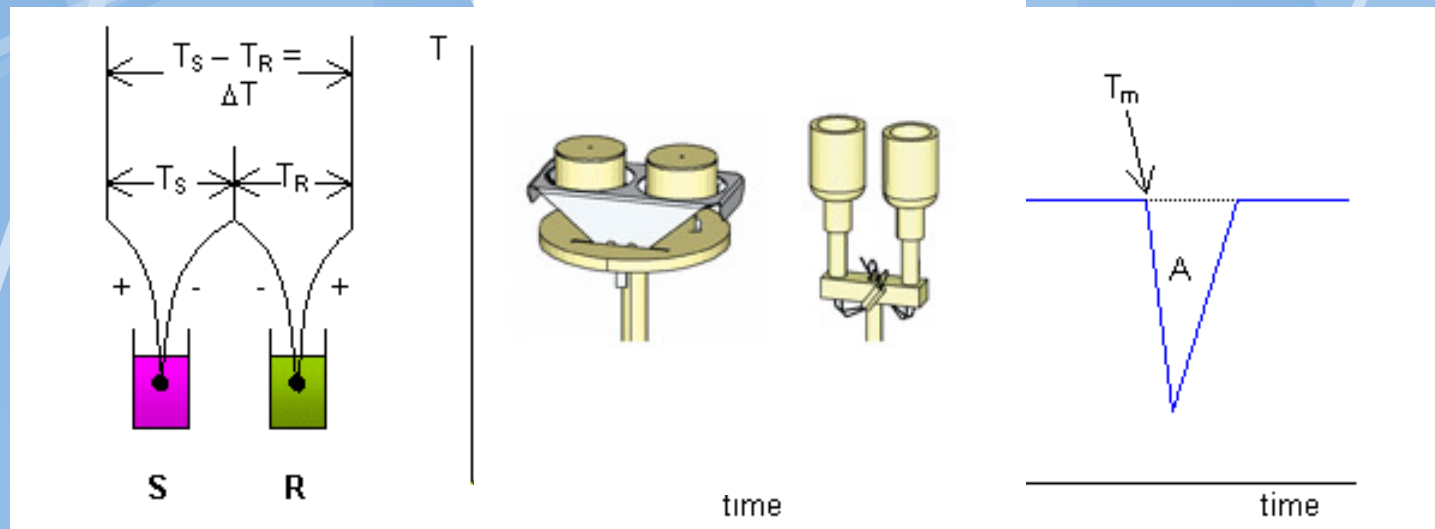
● Nevýhody ☹️

- Pozor na reagující vzorky



Držák DTA, DTA/TG, DSC

hfDSC vs. DTA



hfDSC

DTA

- Heat flow differential scanning calorimetry
- (Diferenciální skenovací kalorimetrie s tepelným tokem)

- Differential thermal analysis
- (Diferenciální termická analýza)

DTA.....1-0,3g vzorku
DSC.....10-50mg vzorku

Použití DTA a DSC

Určování fázových diagramů pomocí DSC

Jednoduché bináry

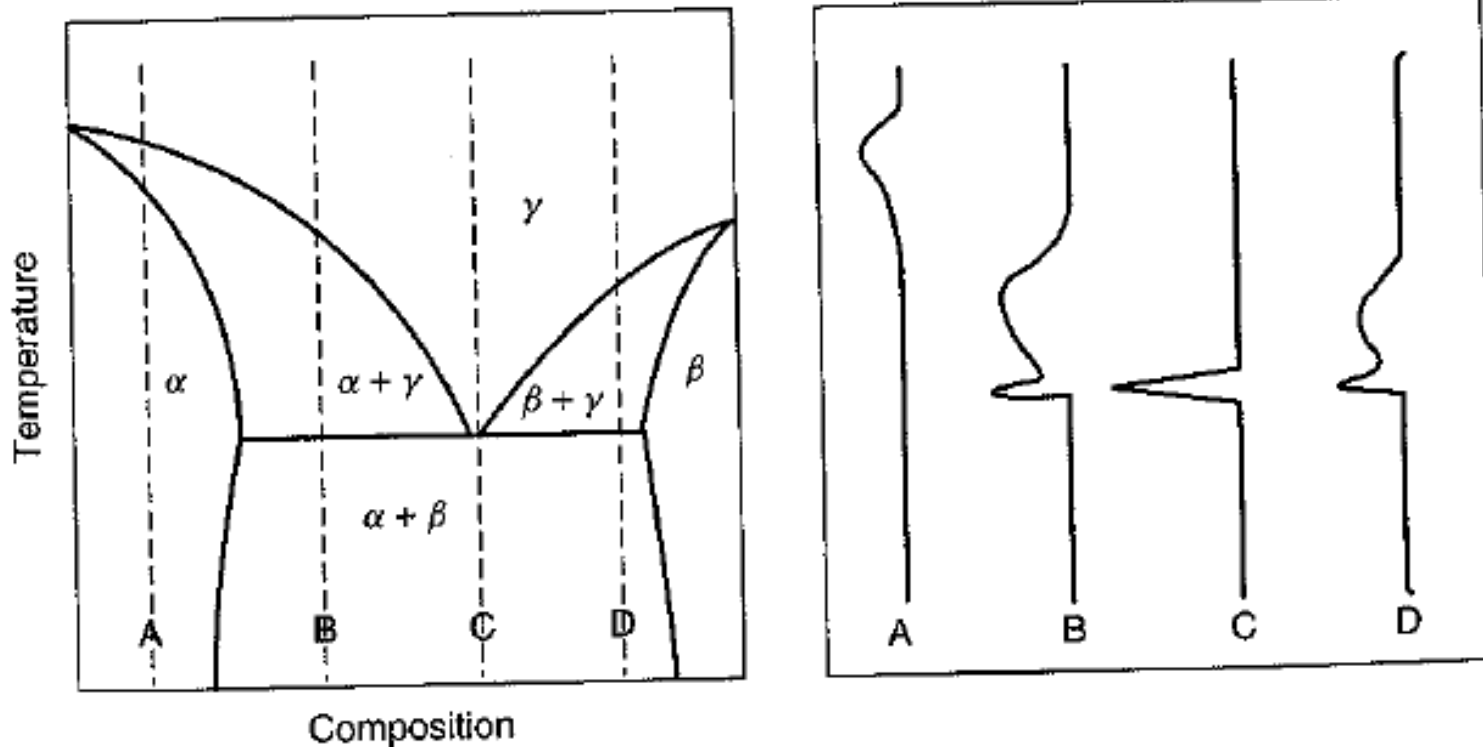
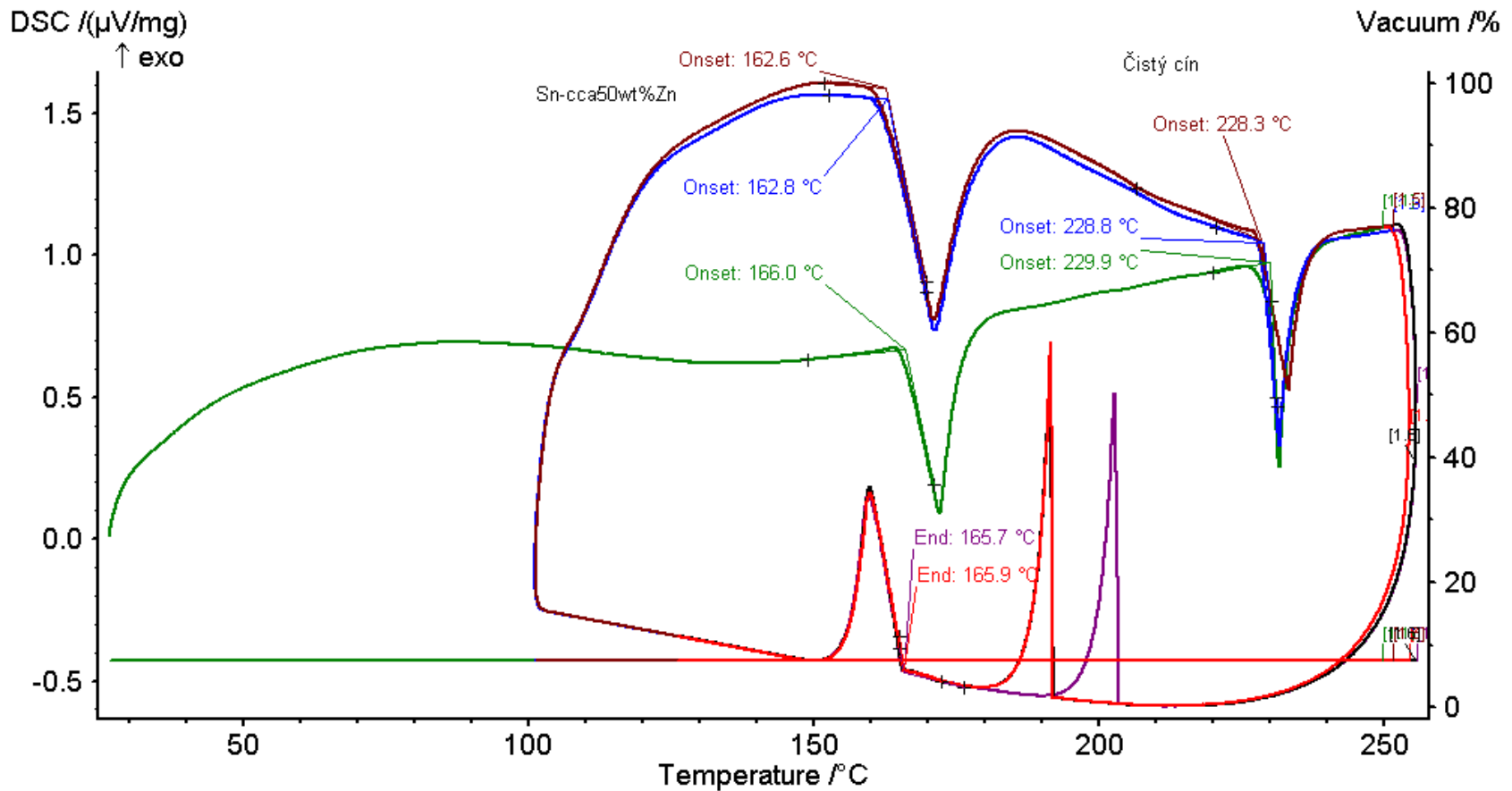


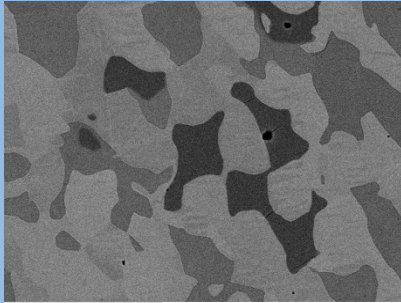
Figure 1 Schematic phase diagram for a binary system with a eutectic phase transition $\alpha + \beta \rightarrow \gamma$, and the corresponding DSC curves for compositions A, B, C and D respectively

Teplotní závislost

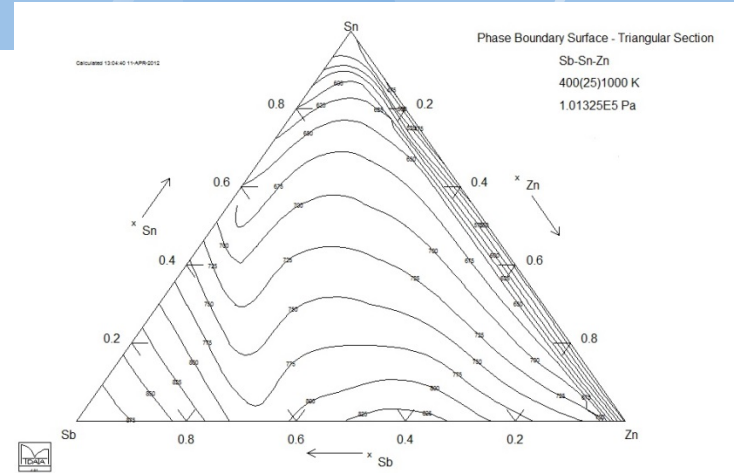
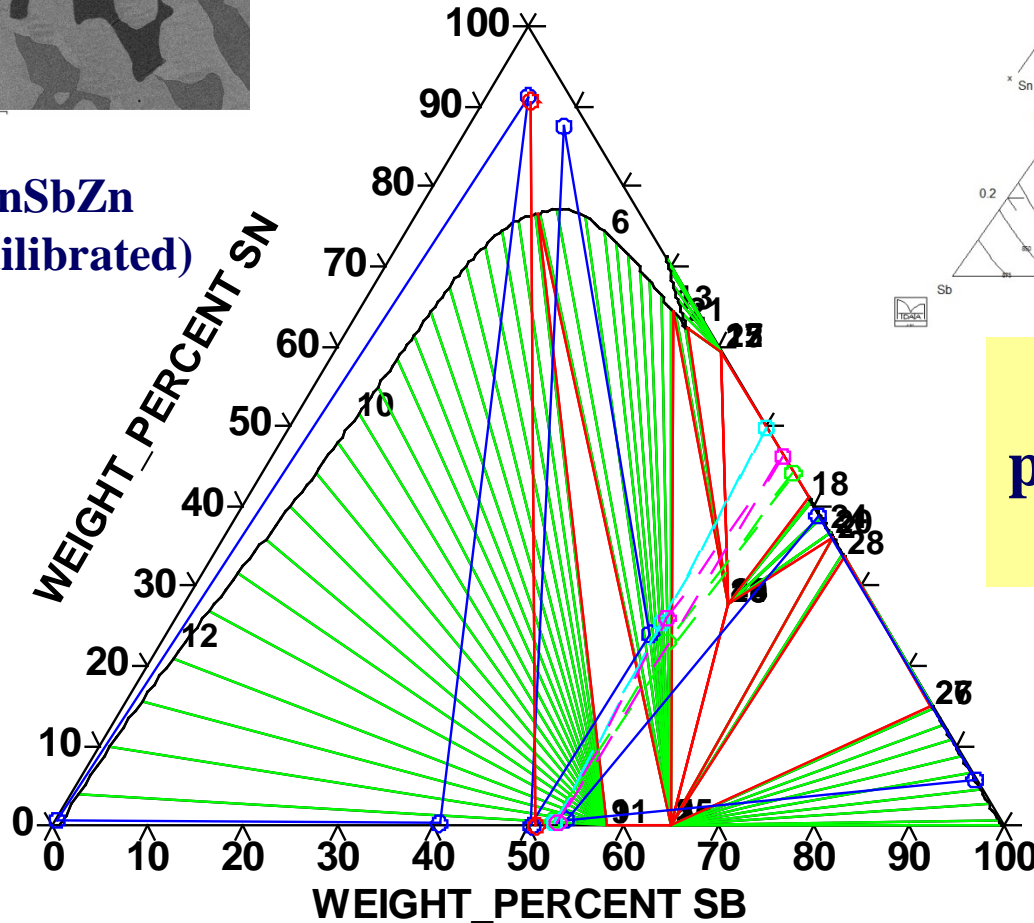


Slitina SnZnSb závislost hfDSC signálu na teplotě. 1.2.3 cyklus (run). Reprodukovatelnost při ohřevu, podchlazení při chlazení. (10Kmin, 70mlAr6Nmin).

DTA+isotermní ohřev



**SnSbZn
(equilibrated)**



**Liquid
projection (DTA)**

26:*BETA SBZN: 1
27:*SBSN RHOMBC
28:*SBSN RHOMBC

2011-02-09 10:06

DTA - Žáropevné oceli

**Master alloy +
přidavky různých
legur (C,Nb,Al,Mo,
Ti)**

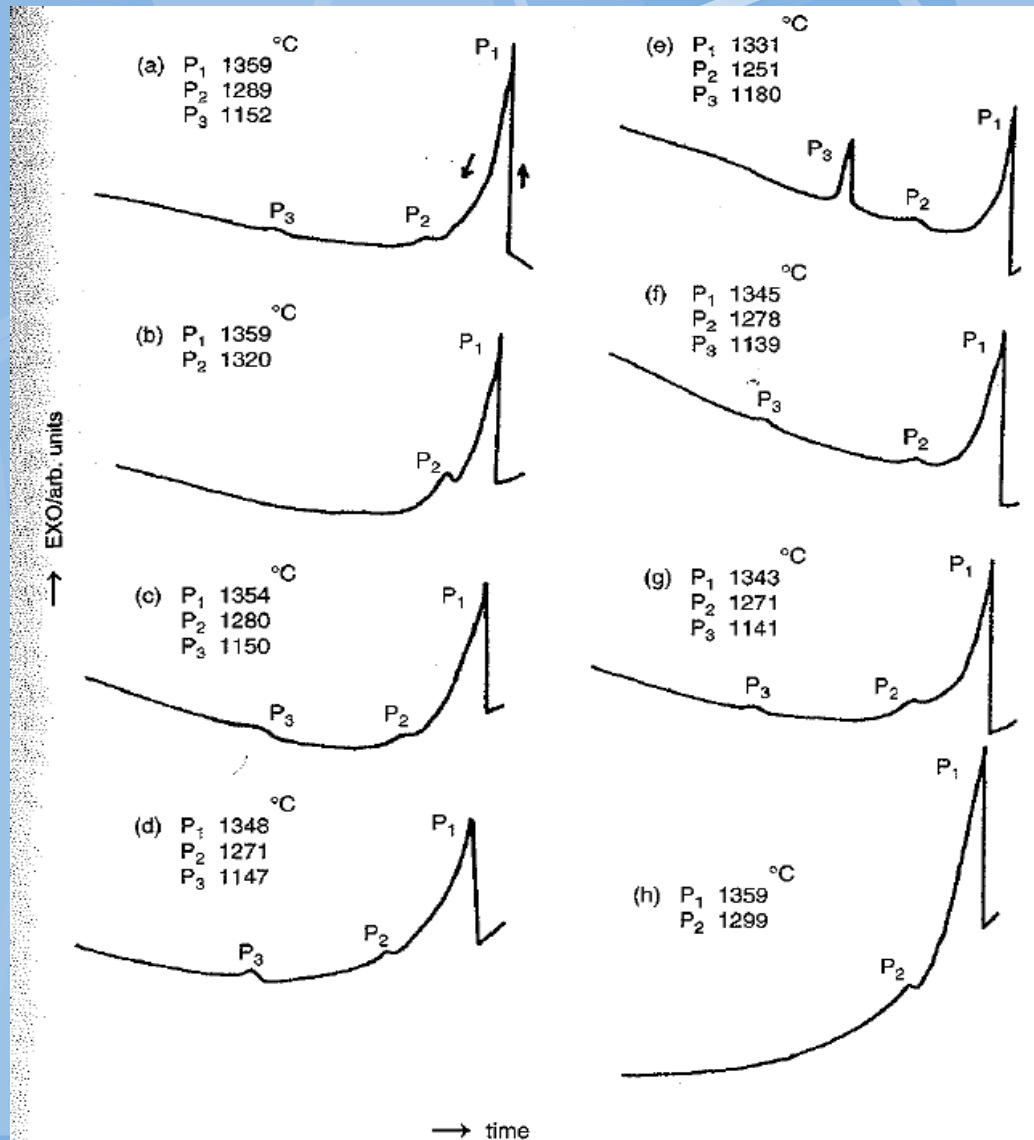


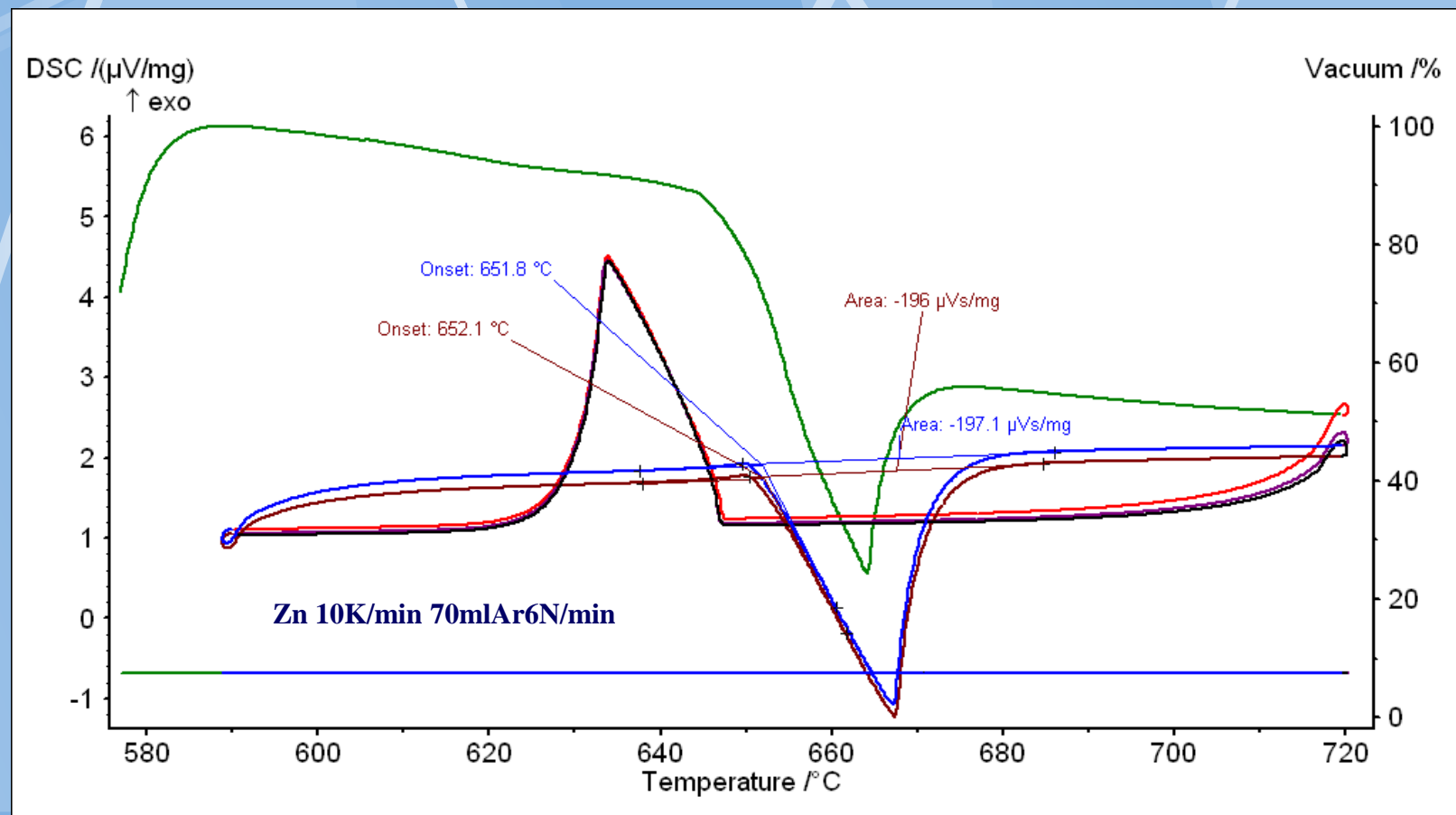
Figure 1 DTA curves of Inconel 718 alloy itself and Inconel 718 alloys containing small amounts of various additive elements subjected to continuous cooling from liquid: (a) master alloy; (b) + 0.04 mass% C; (c) + 0.5 mass% Nb; (d) + 1.0 mass% Nb; (e) + 2.0 mass% Nb; (f) + 0.2 mass% Al; (g) + 1.0 mass% Mo; (h) + 0.5 mass% Ti

Měření latentních tepel FT

Fázová transformace

$$\Delta_{\text{trs}}H = K_{\phi}(T)A$$

A...plocha peaku u
hf DSC



EXO – Endo (změna entalpie ΔH)

Process	Exotherm	Endotherm
Solid-solid transition	*	*
Crystallisation	*	
Melting		*
Vaporisation		*
Sublimation		*
Adsorption	*	
Desorption		*
Desolvation (drying)		*
Decomposition	*	*
Solid-solid reaction	*	*
Solid-liquid reaction	*	*
Solid-gas reaction	*	*
Curing	*	
Polymerisation	*	
Catalytic reactions	*	

Exo -
Endo
↑↓

Měření C_p pomocí hf I pc DSC

- 1. Cyklus: prázdné kelímky CR a CS (tzv. baseline)
- 2. Cyklus: prázdný kelímek CR a CS s korundem Al_2O_3 .
- 3. Cyklus: prázdný kelímek CR a CS se vzorkem.

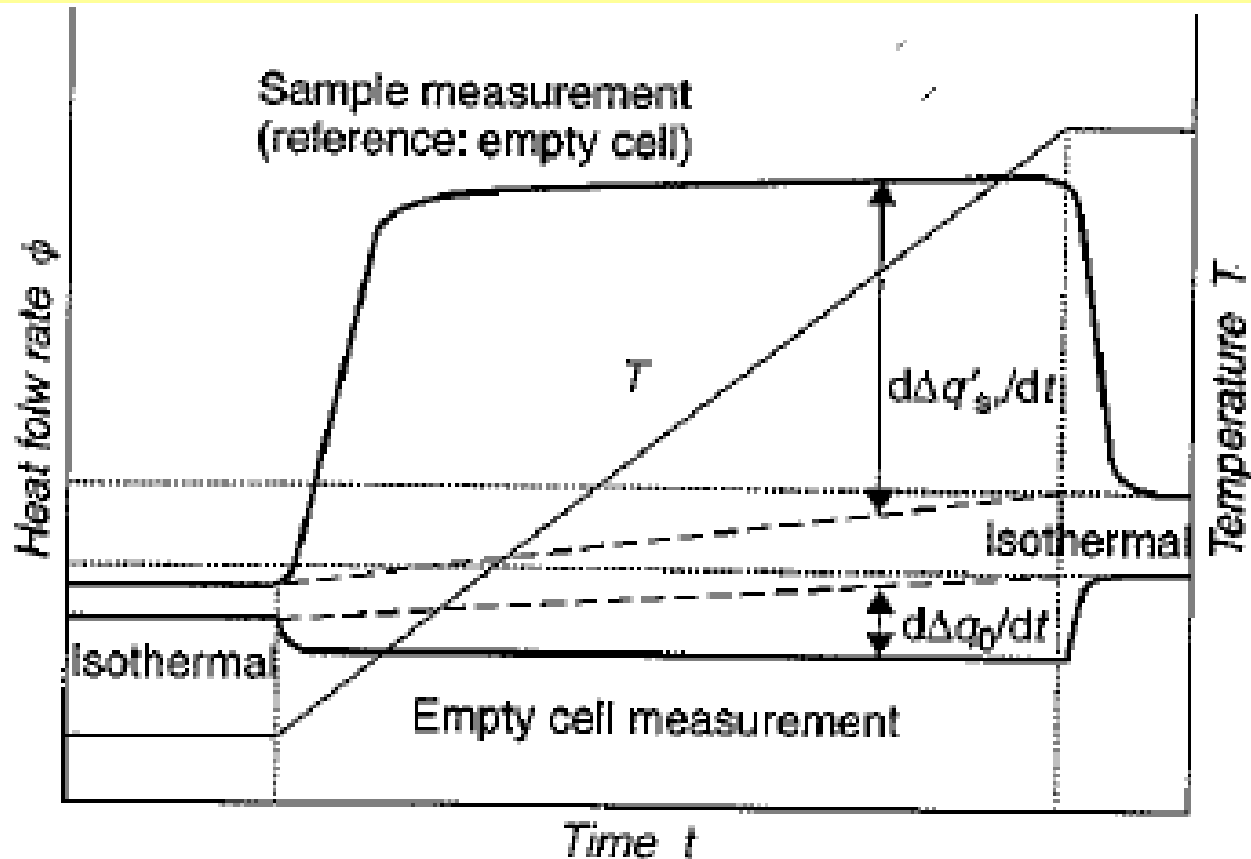
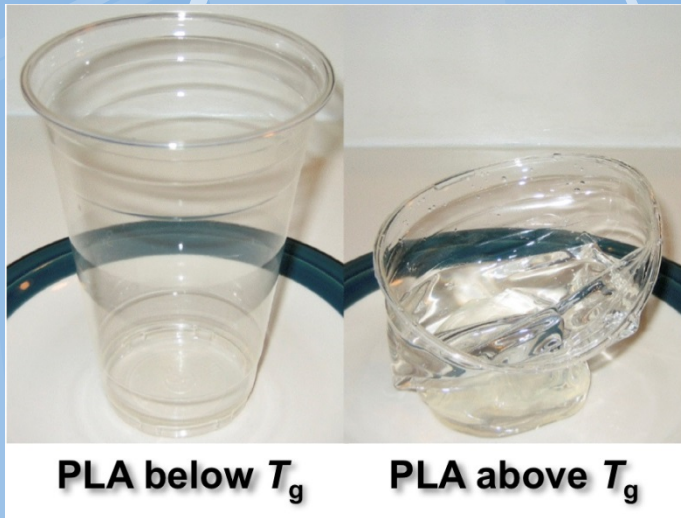


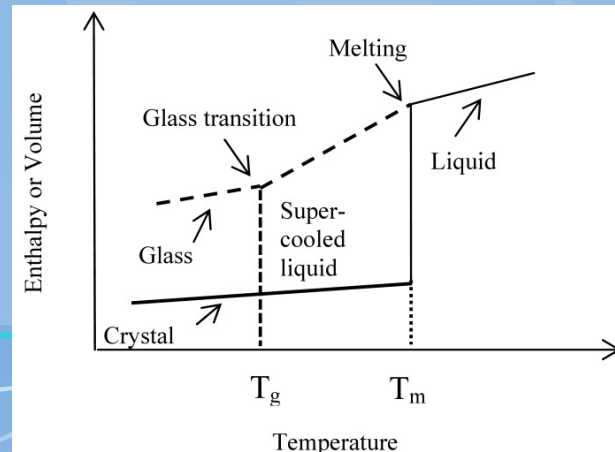
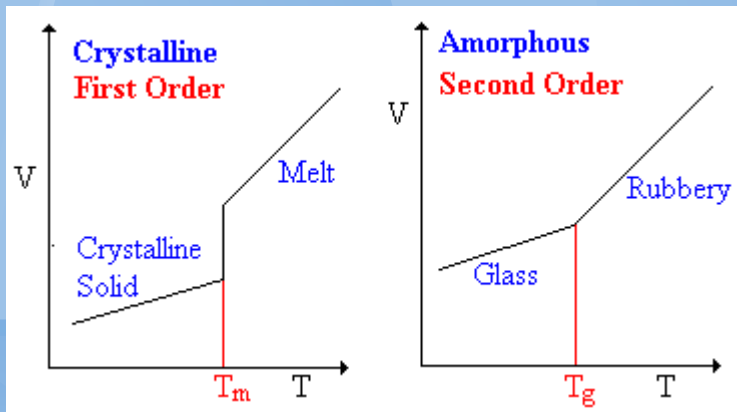
Figure 3 Schematic diagram of DSC output for heat capacity measurement

Glass transition (skelný přechod) T_g

Skelný přechod reverzibilní přeměna druhého řádu, kdy látka tuhého a relativně křehkého charakteru (např. polymer) přechází při ohřevu do viskózního nebo „gumovitého“ charakteru.

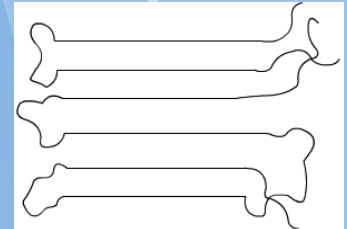
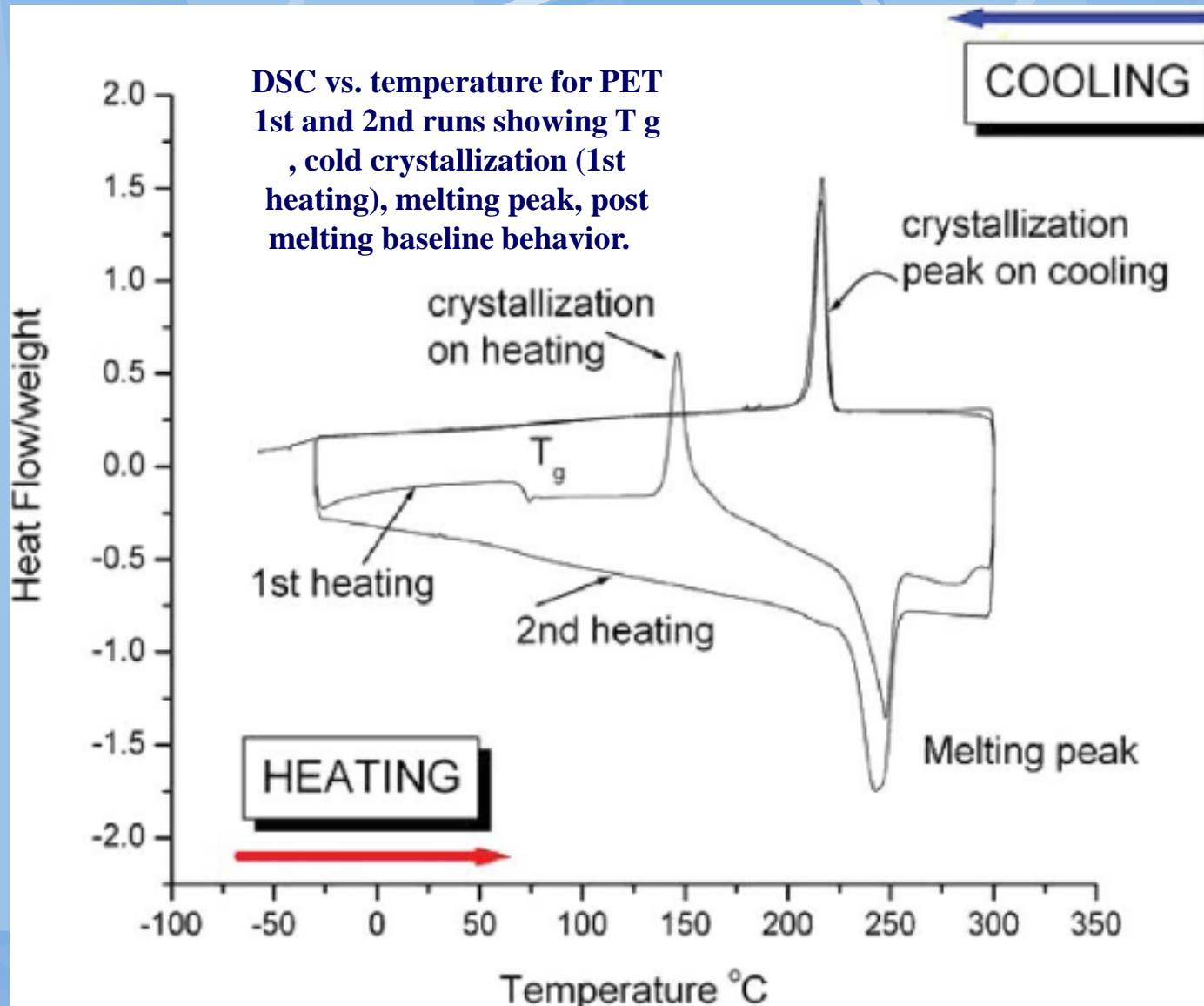


Polymer	T_g (oC)
Polyethylene (LDPE)	-125
Polypropylene (atactic)	-20
Poly(vinyl acetate) (PVAc)	28
Poly(ethyleneterephthalate) (PET)	69
Poly(vinyl alcohol) (PVA)	85
Poly(vinyl chloride) (PVC)	81
Polypropylene (isotactic)	100
Polystyrene	100
Poly(methylmethacrylate) (atactic)	105



DSC signál skelného přechodu a krystalizace

DSC vs. temperature for PET
1st and 2nd runs showing T_g
, cold crystallization (1st
heating), melting peak, post
melting baseline behavior.



Krystalický stav

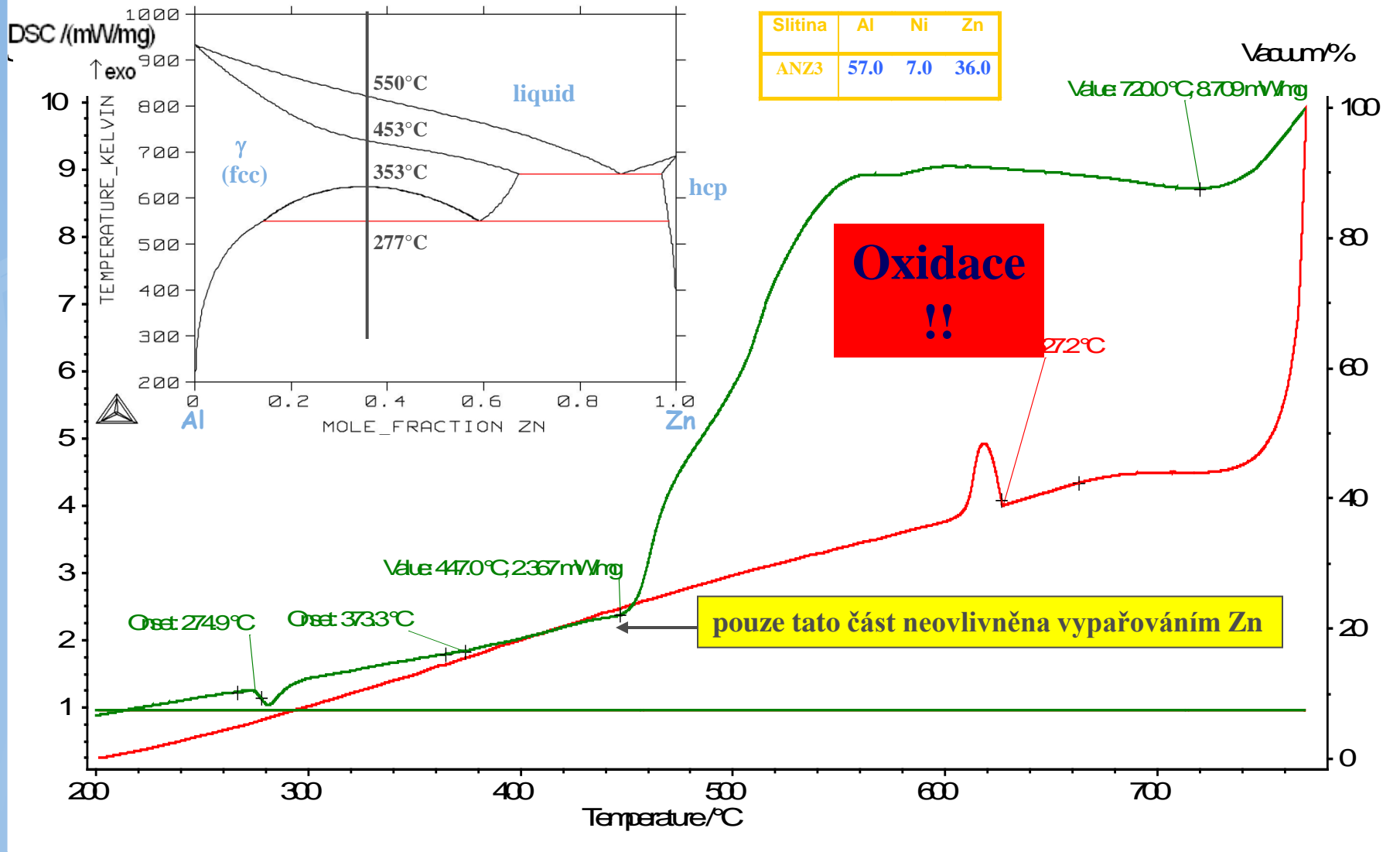


amorfní



**Semikrystalický
stav**

Termická analýza – DSC - problémy



Vyhodnocení DSC **křivek** pro vzorek ANZ3

Další metody TA

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

Měřicí uspořádání TGA

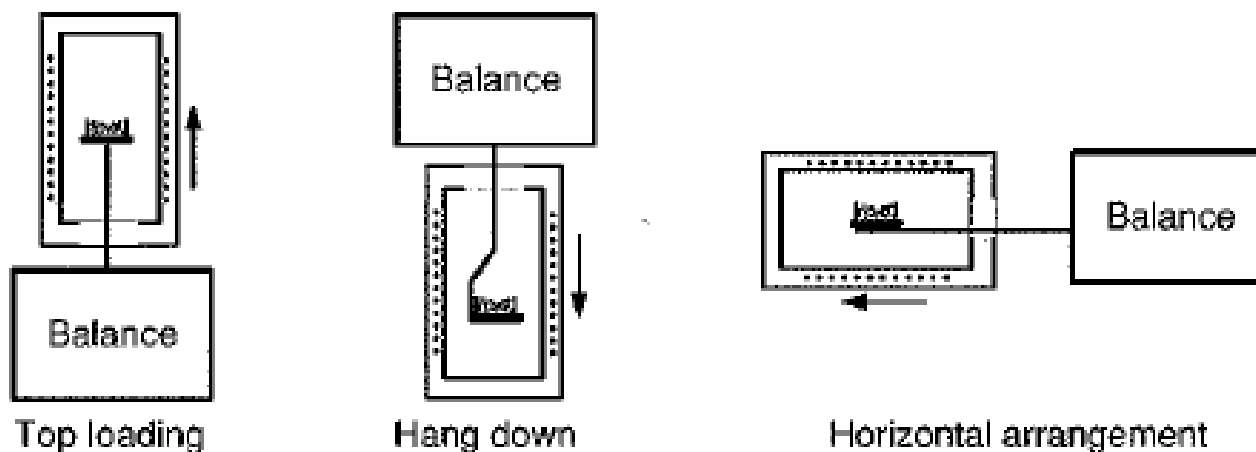


Figure 3.2 Thermobalance designs showing the top loading, hang down and horizontal arrangements.

Pozor na:

- Zahřívání vah, ovlivnění nosným plynem
- Princip měření (klasický vs. elektronický)
- Koroze a poškozování závěsu
- Rozdíly v složení atmosférz v peci a ve vahách (proplachy, **nelze vakuovat**)

Schéma měření TGA

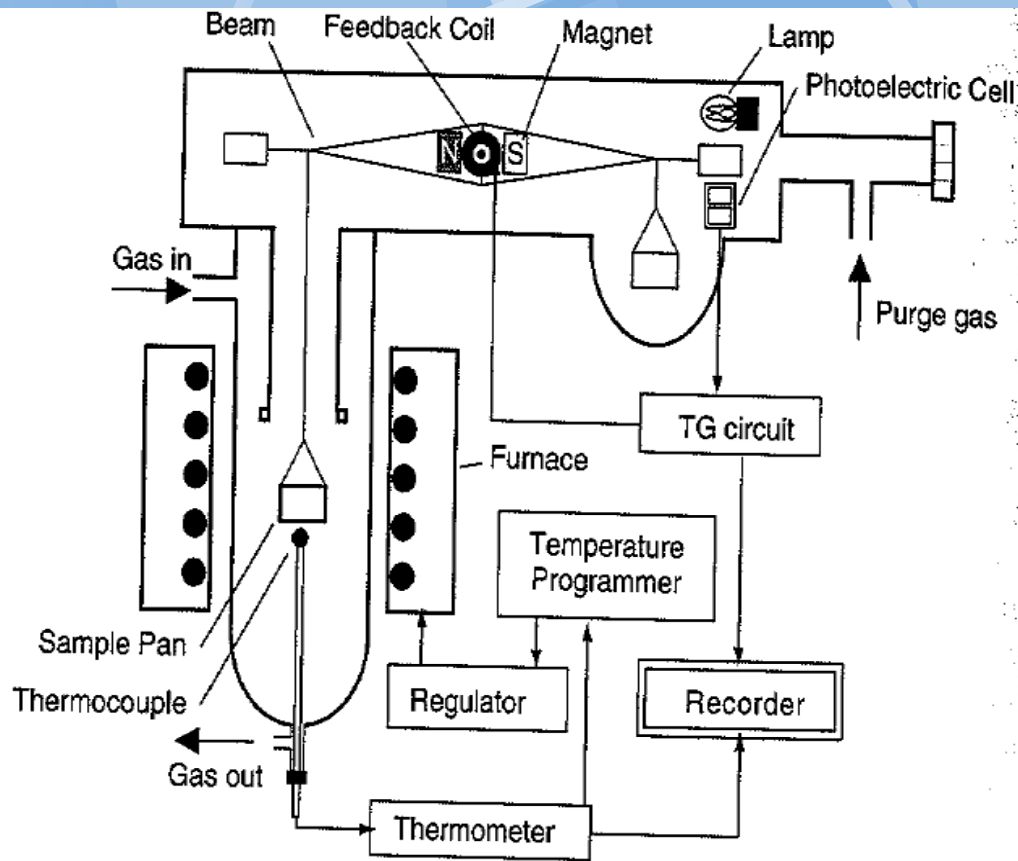
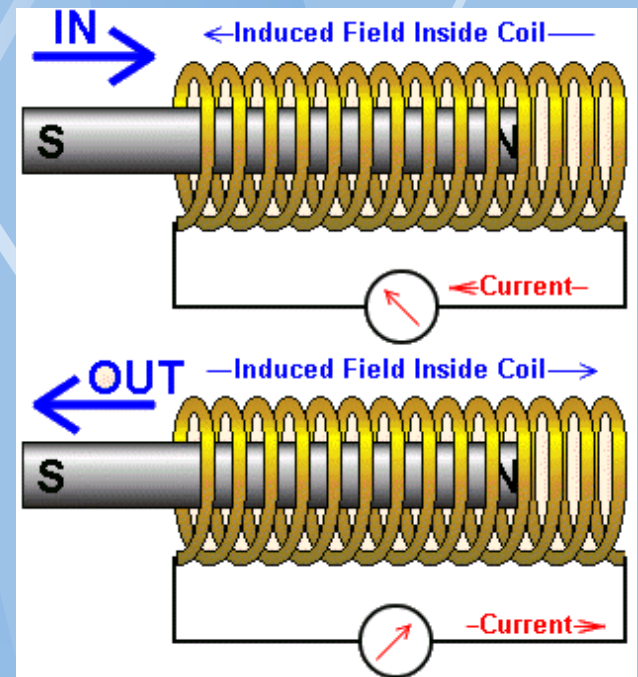


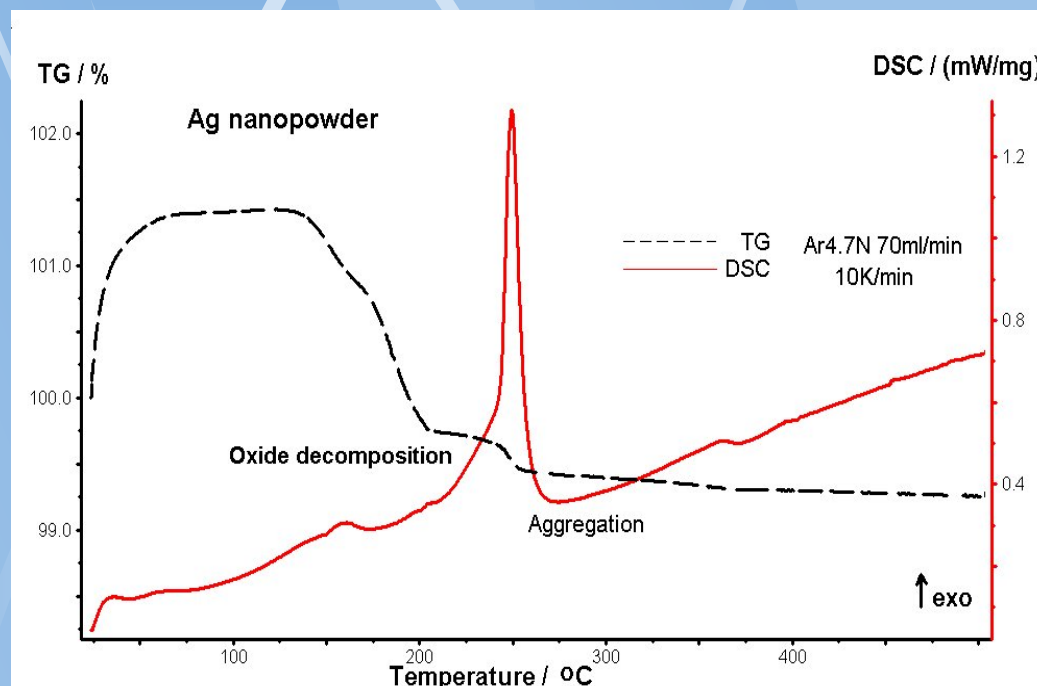
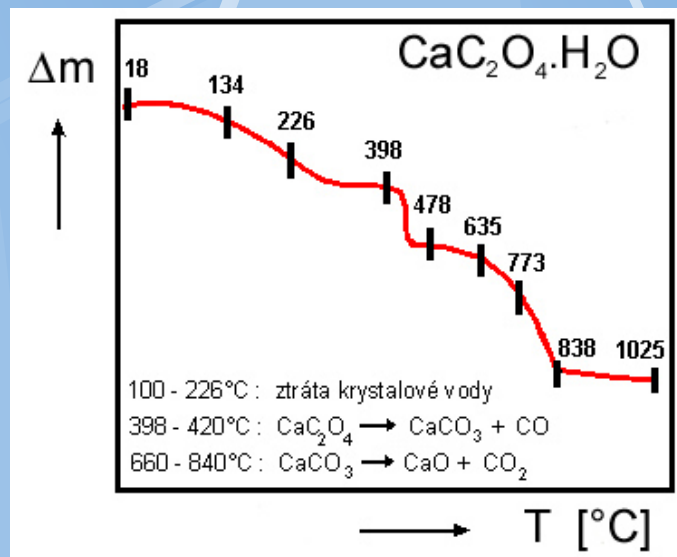
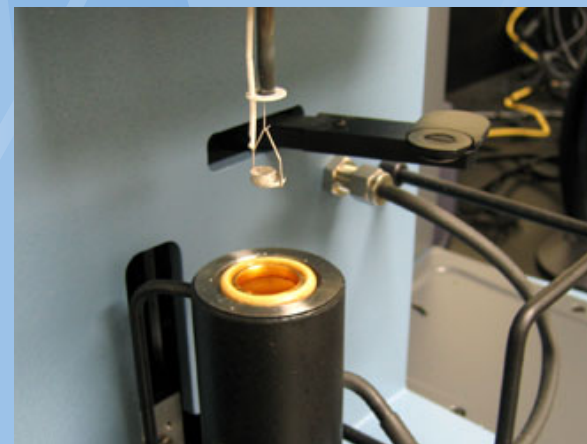
Figure 1 Schematic illustration of a TG apparatus of suspending type



Nutno provádět kalibraci vah standardem hmotnosti.

Termogravimetrie (TG)

- Často kombinováno s DTA nebo DSC

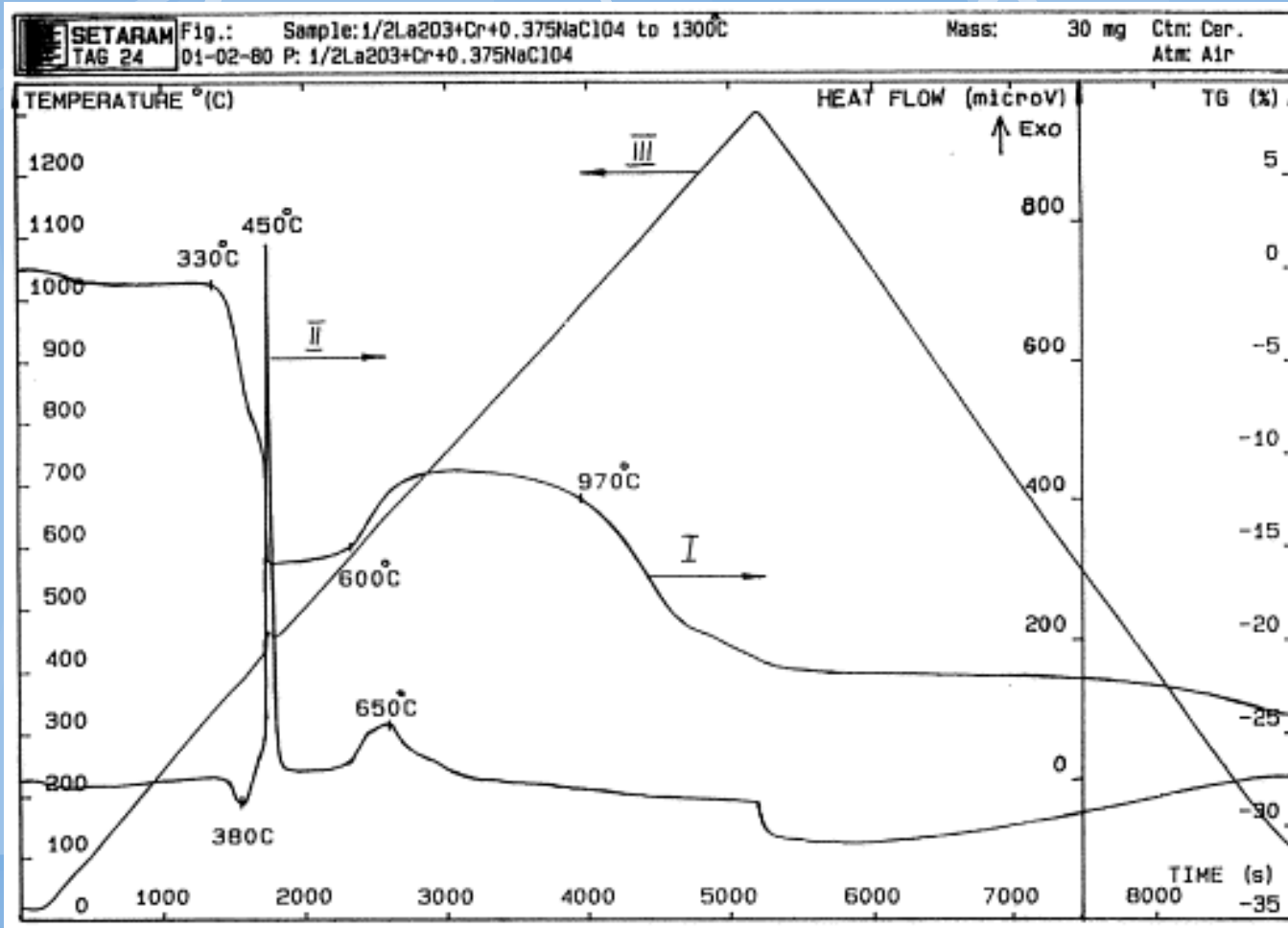


**Obr.13: Termogram
šřavelanu vápenatého**

**Obr. 12: Sledování oxidace a deoxidace Ag
nano.**

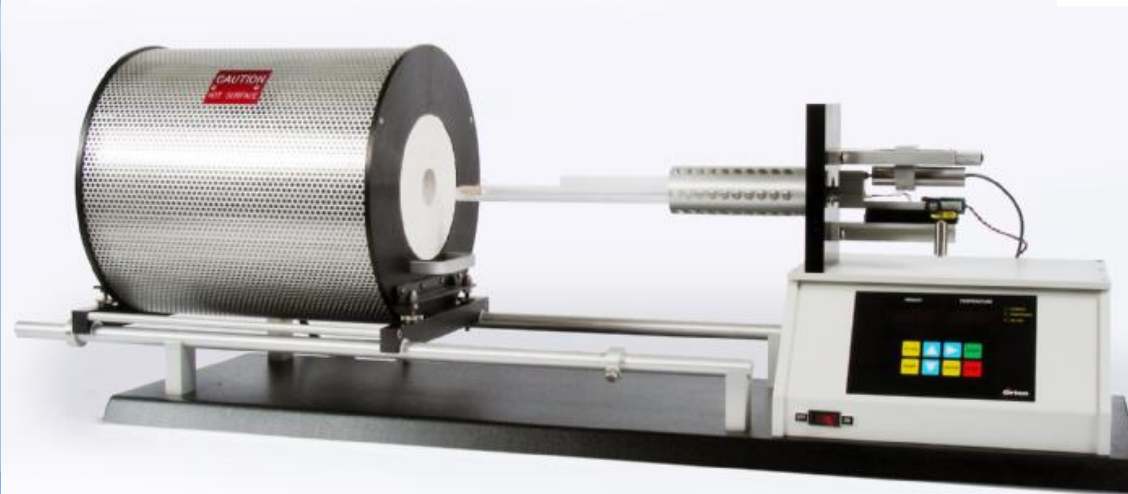
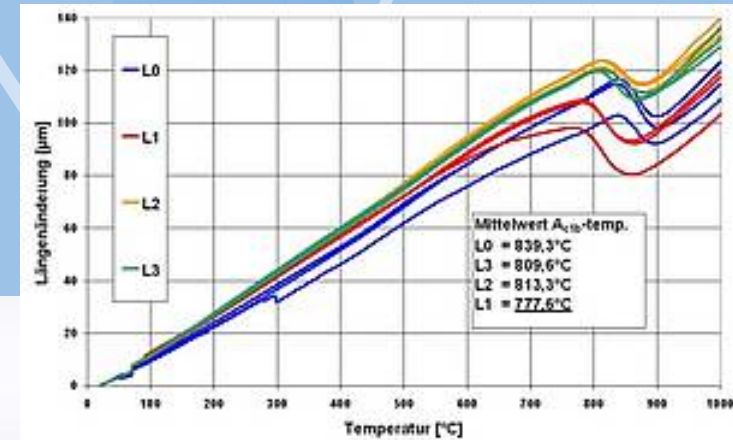
TGA + DSC = STA

- Měření změn hmotnosti vzorku vystaveného změnám teploty (ohřev, chlazení, lineární, isothermická prodleva).



TERMICKÁ DILATOMETRICKÁ ANALÝZA (TDA)

- Sledování fázových transformací spojených se změnou objemu



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.)

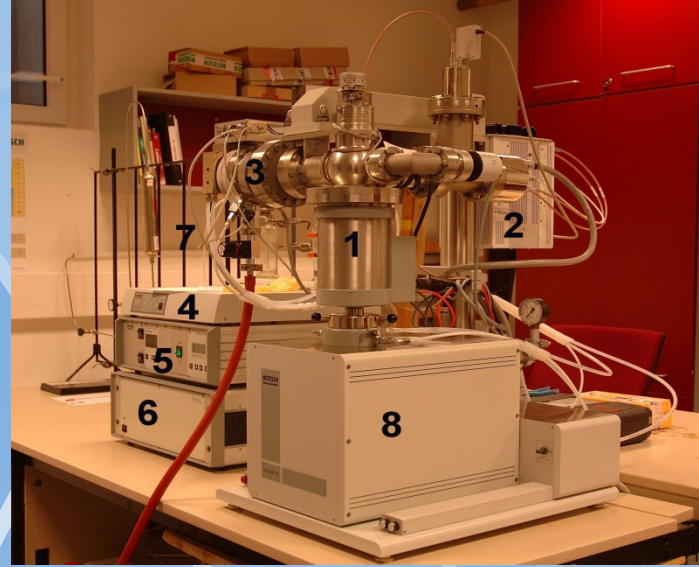


STA/QMS



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

