

# C5060 Metody chemického výzkumu

Audio test:



## P01 Termická analýza

Přednášející: Prof. Jiří Sopoušek

Ústav chemie

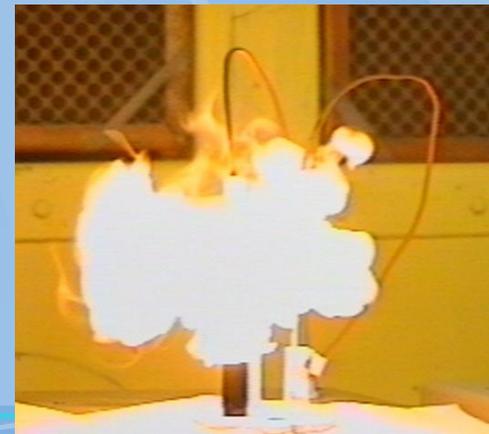
[sopousek@mail.muni.cz](mailto:sopousek@mail.muni.cz)

Tel. 549497138,



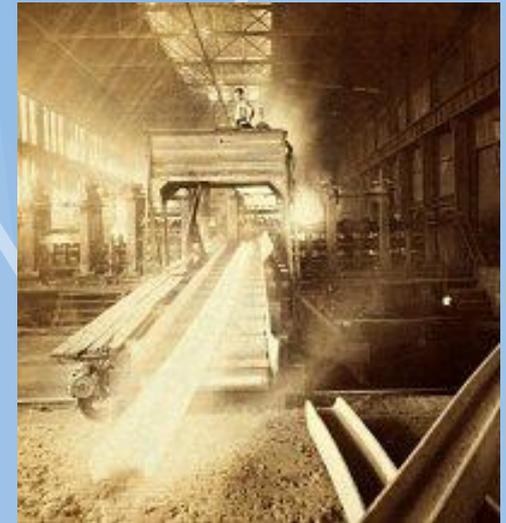
# Obsah přednášky

- 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



# Historický úvod

- Experimentální metalurgie
- Počátky kvantitativního měření tepelného obsahu
- Průmyslová revoluce
- Moderní technologie
- Kontrola technologie – potřeba zavedení termické analýzy do materiálového výzkumu



# Historie

- (cca –8000) - získávání kovů, (-3400) - Sklo
- Cca 1500 – Počátky měření teploty a tepla (renaissance)
- Začátek 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)

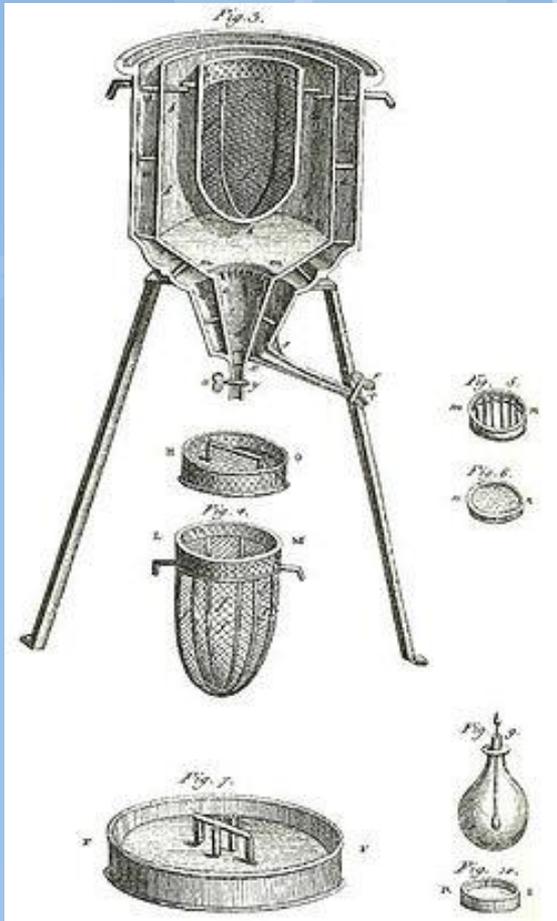


[http://www.google.cz/books?hl=cs&lr=&id=1rw2eVYII4oC&oi=fnd&pg=PR9&dq=History+thermal+analysis+platinum&ots=X2iBYaZlay&sig=ZivDXJlkbxIDEG\\_BNTd10SbSoes&redir\\_esc=y#v=onepage&q&f=false](http://www.google.cz/books?hl=cs&lr=&id=1rw2eVYII4oC&oi=fnd&pg=PR9&dq=History+thermal+analysis+platinum&ots=X2iBYaZlay&sig=ZivDXJlkbxIDEG_BNTd10SbSoes&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false)

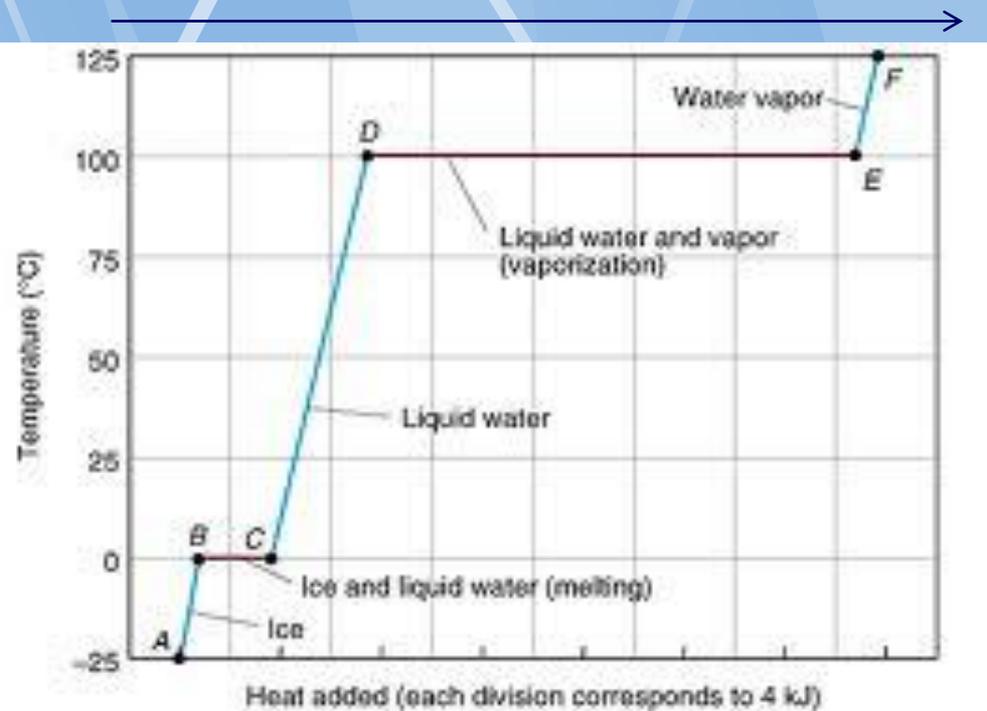
# Počátky kvantitativního měření Stanovení tepelného obsahu (entalpie)

## 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,  $\Delta H$ )

# 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	<b>Henning</b>	Dilatometry
1915	Honda	Thermobalance

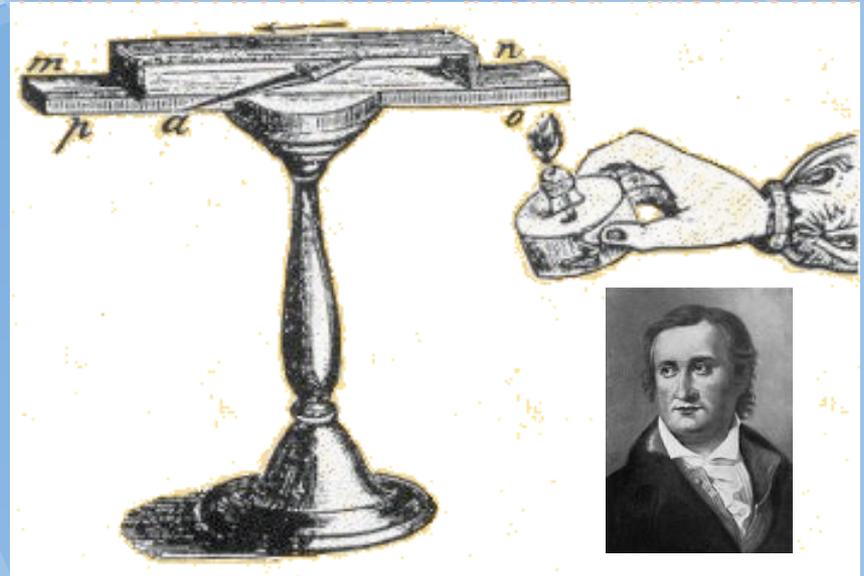
Vychází ze dvou základních referenčních bodů. Teplota 0 °F je nejnižší teplota, jaké se podařilo Fahrenheitovi dosáhnout (roku 1724) smícháním chloridu amonného, vody a ledu a 98 °F teplota lidského těla. Později byly referenční body upraveny na 32 °F pro bod mrazu vody a 212 °F bod varu vody. Tyto referenční body jsou od sebe vzdáleny 180 stupňů, tudíž jeden stupeň Fahrenheita odpovídá 5/9 kelvinu nebo stupně Celsia.



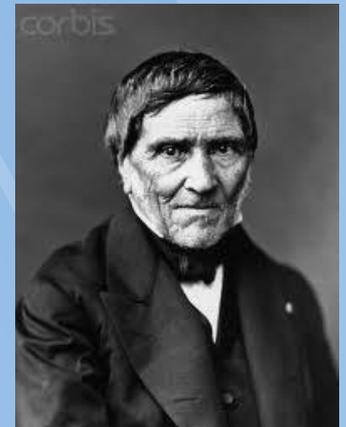
Celsius/°C	Fahrenheit/°F	Celsius/°C	Fahrenheit/°F
-50°	-58°	5°	41°
-45°	-49°	10°	50°
-40°	-40°	15°	59°
-35°	-31°	20°	68°
-30°	-22°	25°	77°
-25°	-13°	30°	86°
-20°	-4°	35°	95°
-15°	5°	40°	104°
-10°	14°	45°	113°
-5°	23°	50°	122°
0°	32°	55°	131°

## Historie termočlánku

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



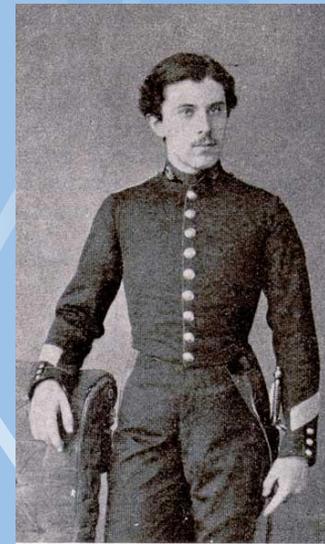
1826- Antoine Char Becquerel využití Seebeckova efektu pro měření teploty, objev nejlepšího spoje Pt/Pd měření do 1350stC. Pomluva o nefunkčnosti Profesorem C. S. M. Pouillet, Paris. Efekt rehabilitoval až syn Becquerela Edmont.



1872 Měreno EMF termočláunku Ir/Pt  
Professor Peter Tait of Edinburgh, vznik  
přesného pyrometru.

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

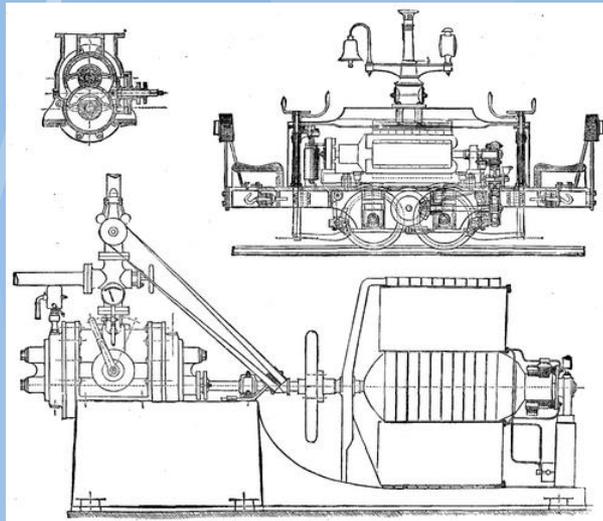
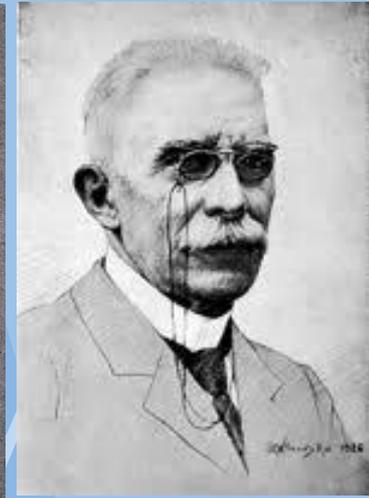
1871 Odporový Pt termometr (Roberts-  
Austen a Sir William Siemens).



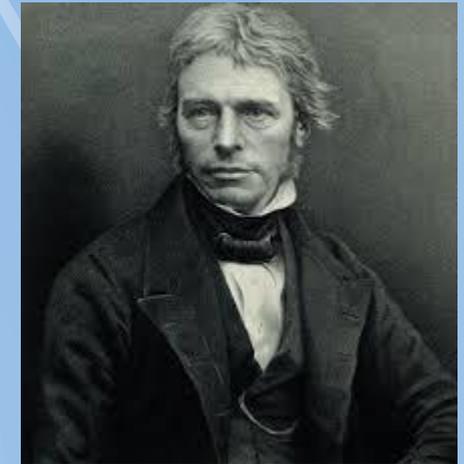
Cliché Franck)

Henry LE CHATELIER

Élève à l'École Polytechnique  
(1869-1871)



Simens history

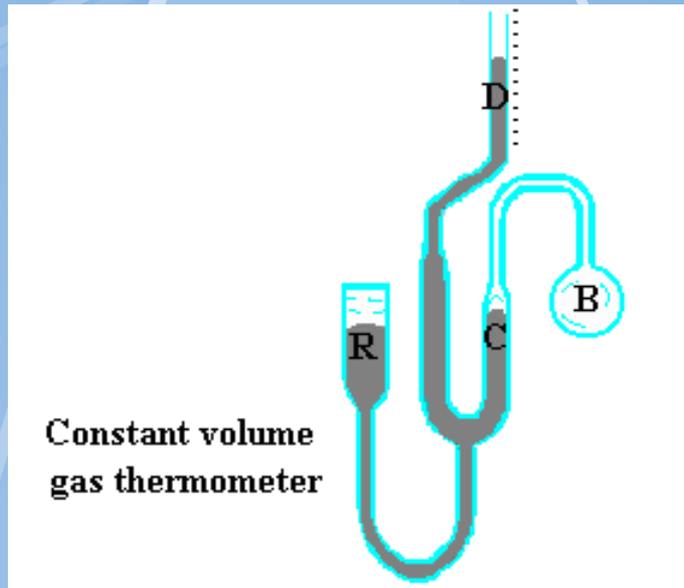


[http://www.siemens.com/history/en/news/1090\\_adventure-on-the-high-seas.htm](http://www.siemens.com/history/en/news/1090_adventure-on-the-high-seas.htm)

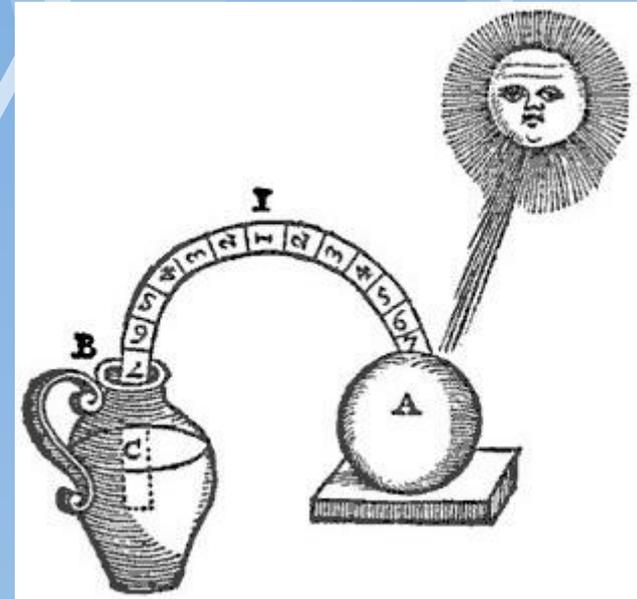
Faraday  
8

# Historie teploměrů

žároměrky



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



Středověk a dále (různé  
náplně vč. Hg.)

# Zajímavá data – hlavní milníky vývoje moderní termické analýzy

The history of modern calorimetry began at the University of Provence in Marseille (France). 1920's

Professor Albert Tian giving a chemistry lecture to P.C.N. (Physics, Chemistry and Natural Science) students. Zakladatel moderní termické analýzy



Edouard CALVET (1895-1966) představil diferenciální setup (1948) a praktickou konstrukci s referenčním a měrným kelímkem. Takto transformoval Tianův kalorimetr na prakticky použitelný přístroj od něhož se odvíjí současné přístroje firmy Setaram.



1948: Vznik společnosti ARAM (lab. Vybavení)  
1965 :Přejmenování z ARAM na Setaram,  
nový výrobní program: termováhy,  
kalorimetry, wolframové pece do 1600°C,  
grafitové pece Simultanní analýza TA/TG  
1970: První Calvet DSC

calorimètre  
différentiel programmé

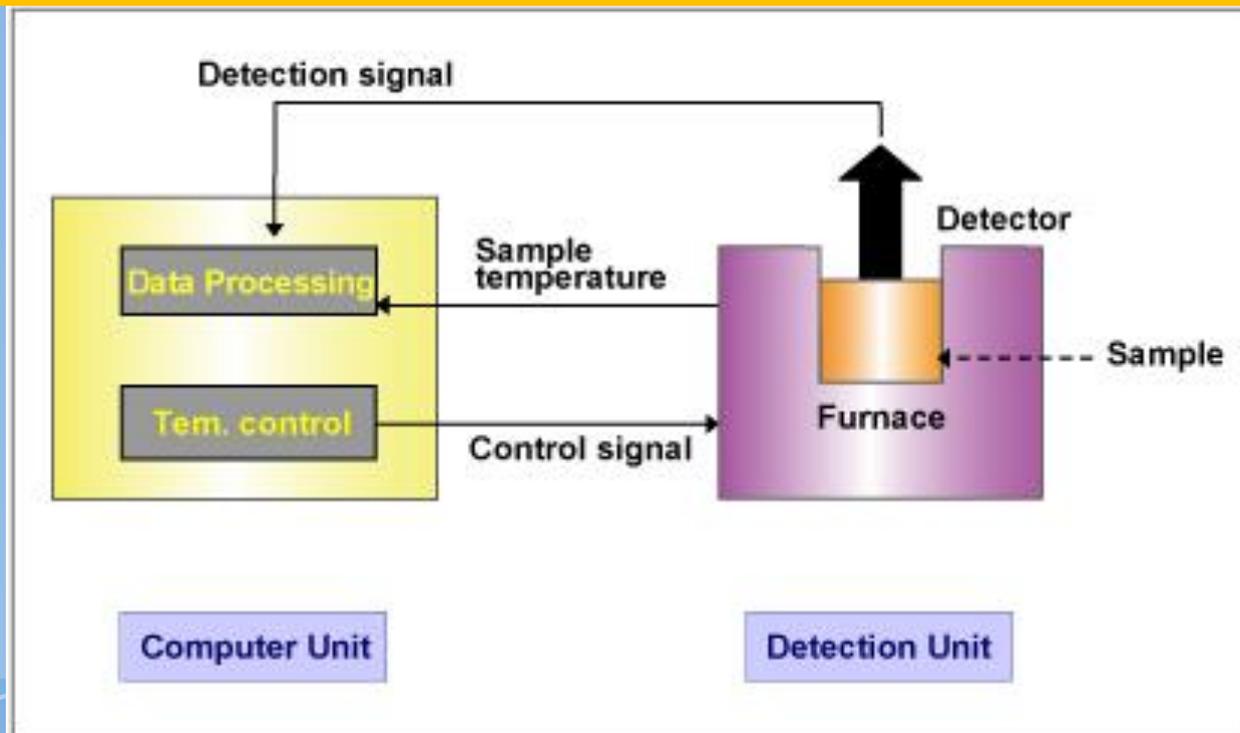


Historie firmy  
SETARAM:  
<http://www.setaram.com/history-setaram/>

# Definice termické analýzy

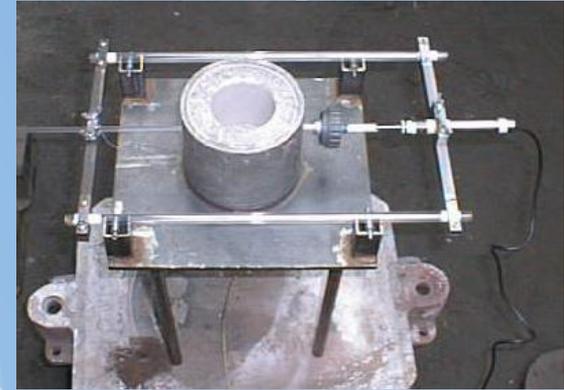
**ICTAC (International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry, 1991):**

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

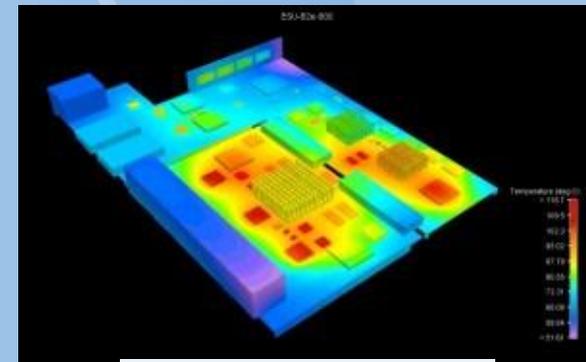


# Termická analýza se zabývá

- 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  $\mu\text{V}^*$

### Differential Scanning Calorimetry (DSC)

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

### Thermogravimerty (TG)

Mass gram

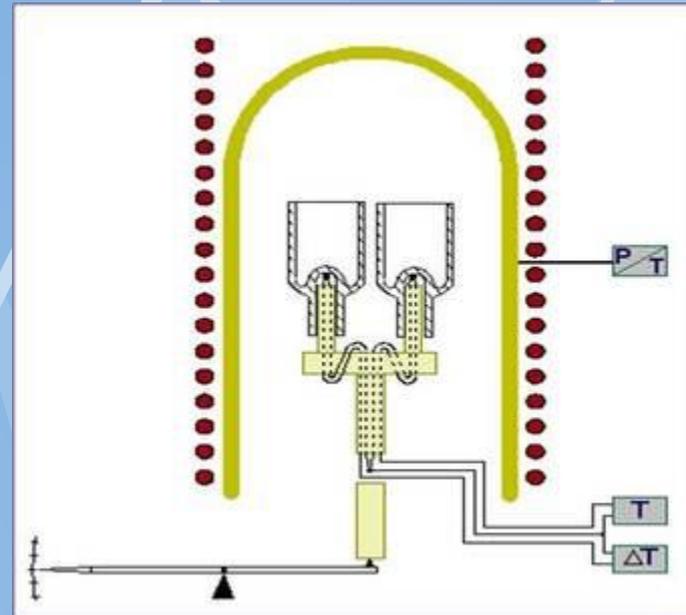
### Thermomechanical Analysis (TMA)

Deformation meter

### Dynamic Mechanical Analysis (DMA)

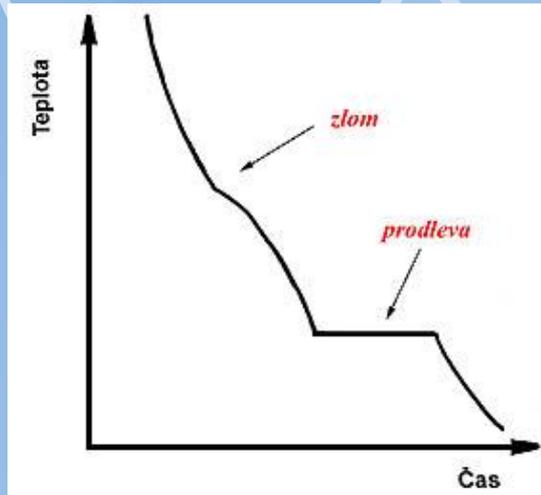
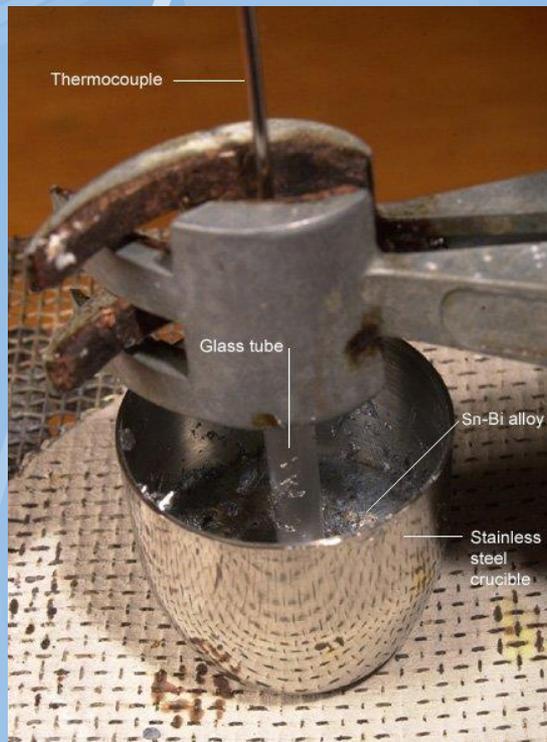
Elasticity  $\text{Pa} = \text{N}/\text{m}^2$

# Přehled (a vývoj ) metod termické analýzy

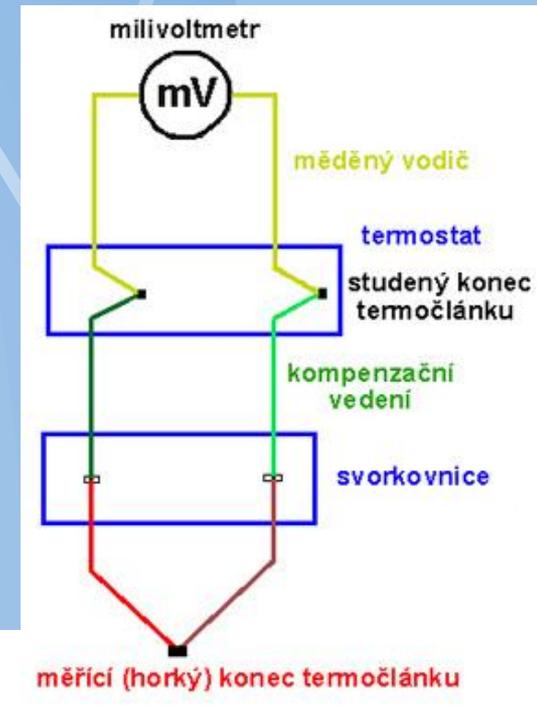


# KLASICKÁ TERMICKÁ ANALÝZA (TA)

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

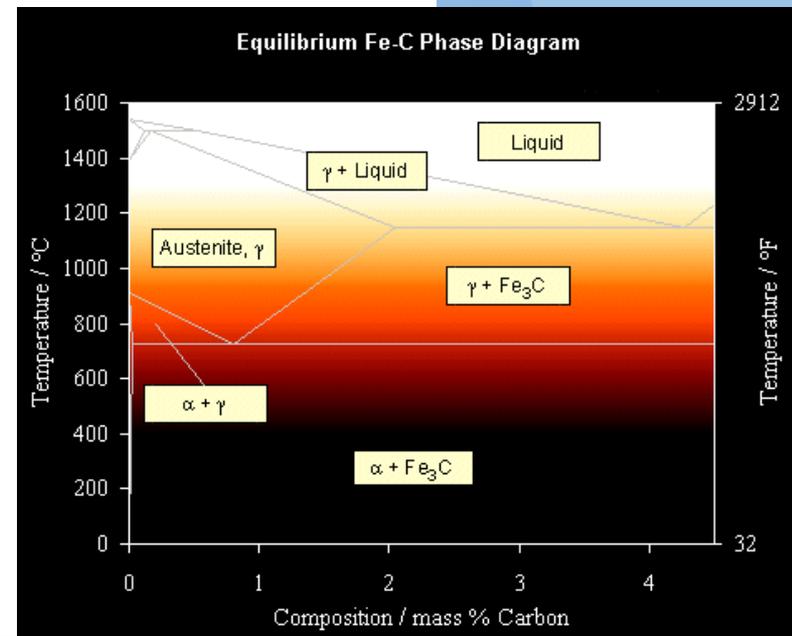
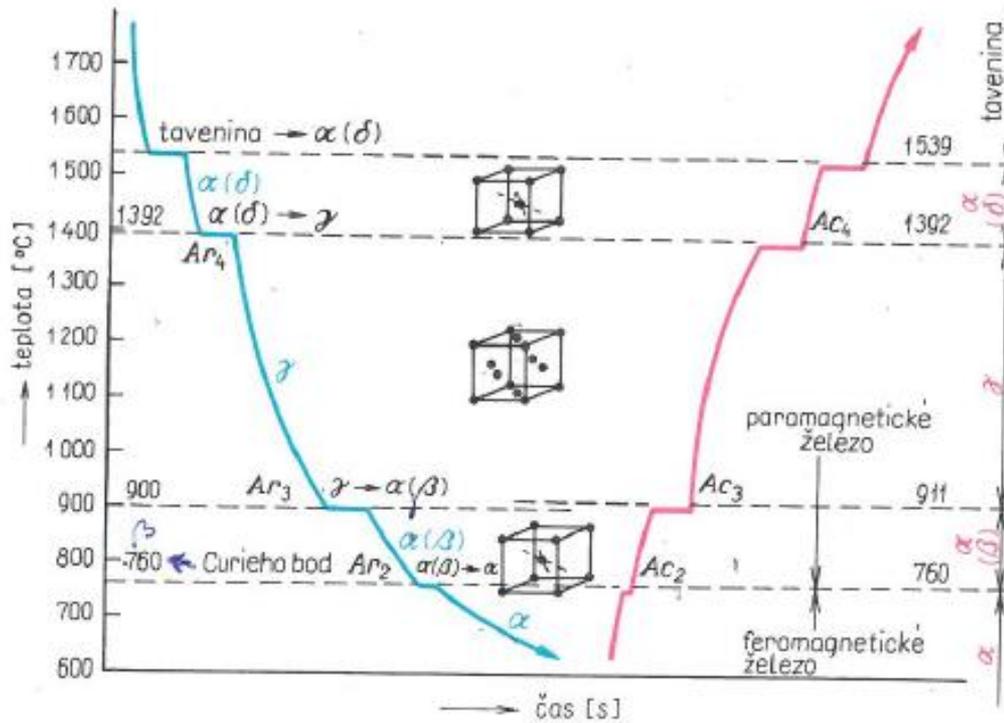


Obr.1: křivka chladnutí

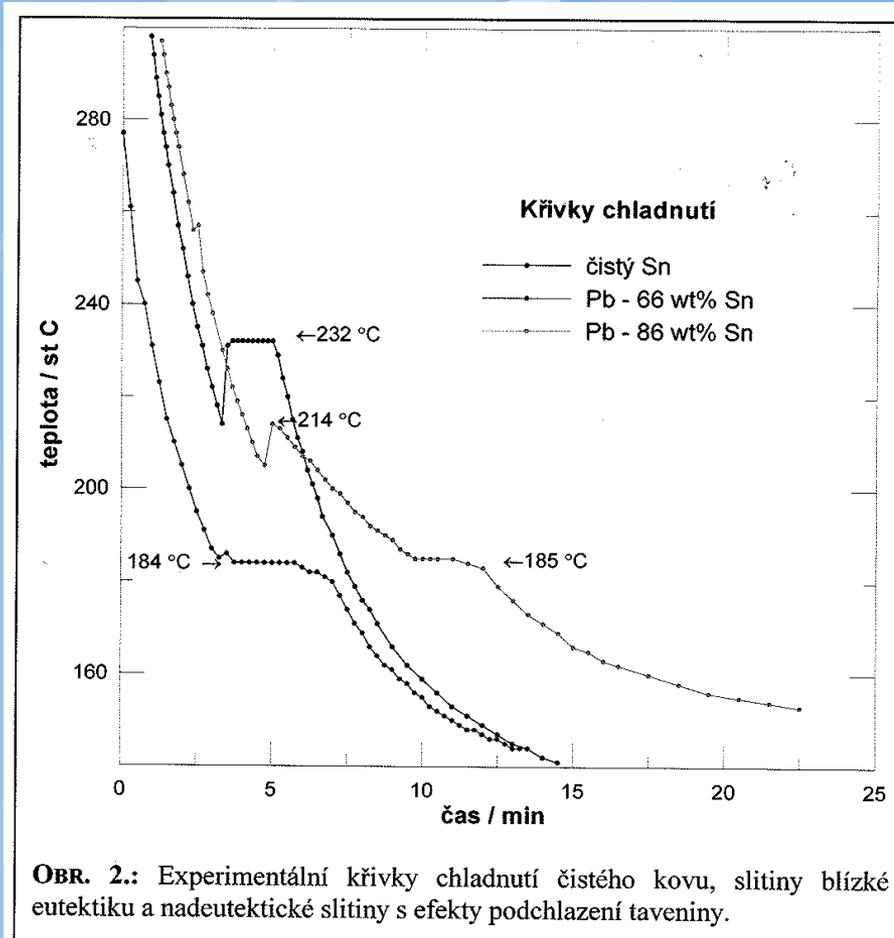


Typické  
zapojení  
termočlánu

# Křivky chladnutí a ohřevu čistého Fe



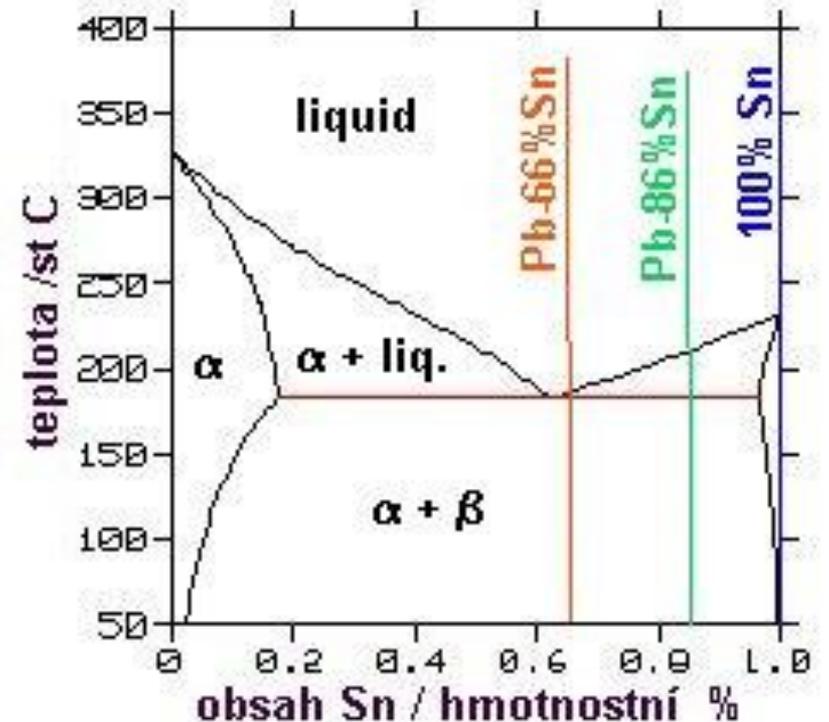
# Křivky chladnutí a ohřevu slitiny Sn-Pb



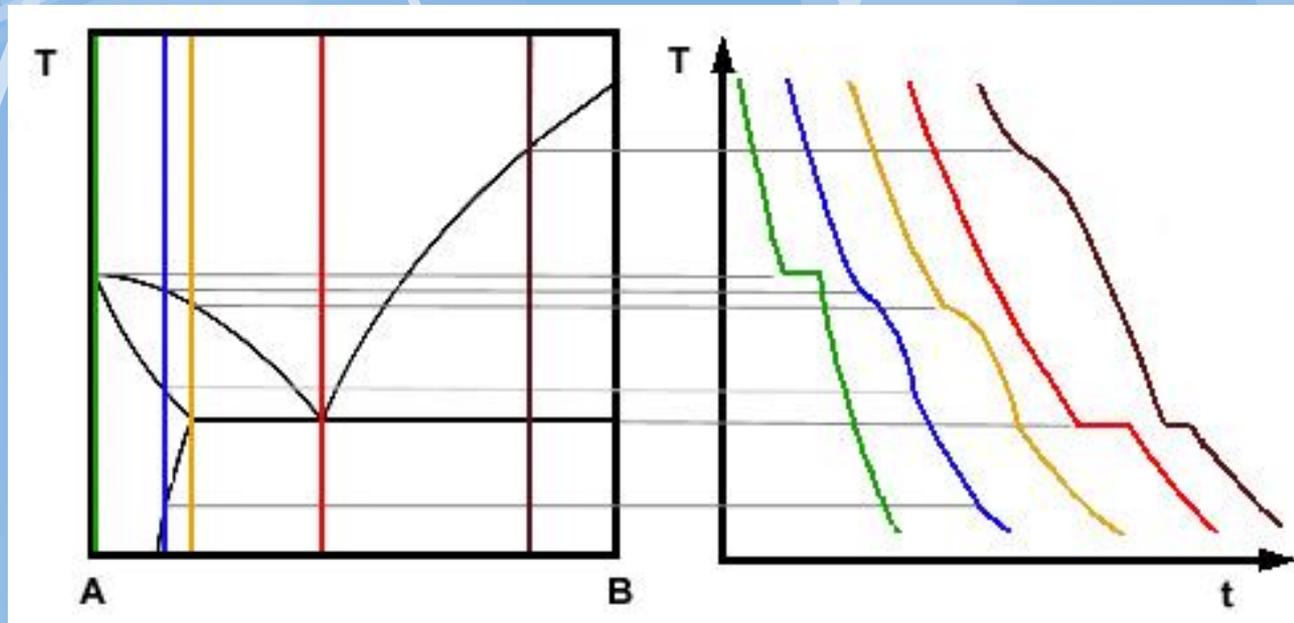
**Obr. 2 : Experimentální křivka chladnutí čistého olova, eutektika Sn-Pb a slitiny Sn-20Sn.**

Jedna z prvních metod stanovování fázových diagramů slitin

## Fázový diagram Pb-Sn



# Základní vyhodnocení křivek chladnutí slitin měřených TA

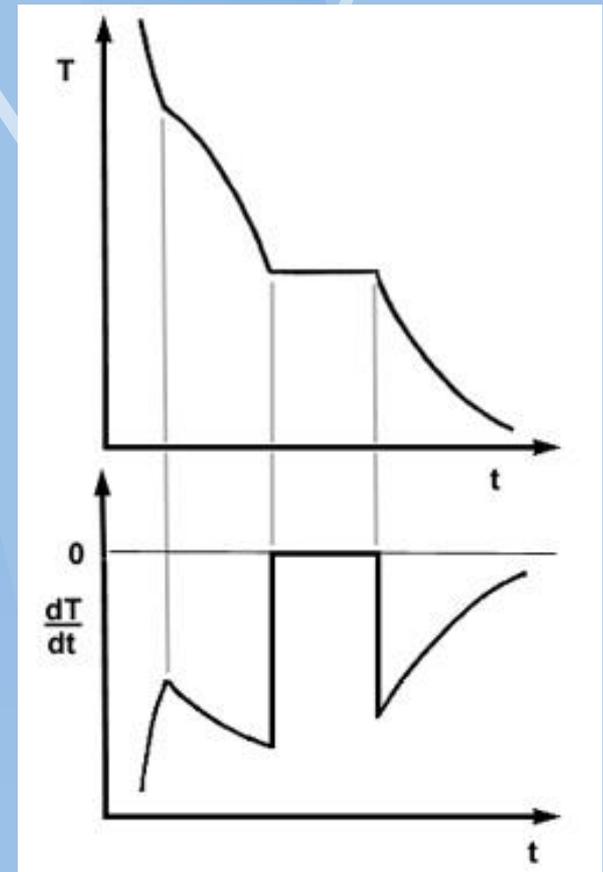


**Obr.7: Vliv chemického složení systému na tvar ochlazovací křivky pro binární stavový diagram s eutektickou rovnováhou**

# Možnosti zvýšení přesnosti měření klasické TA

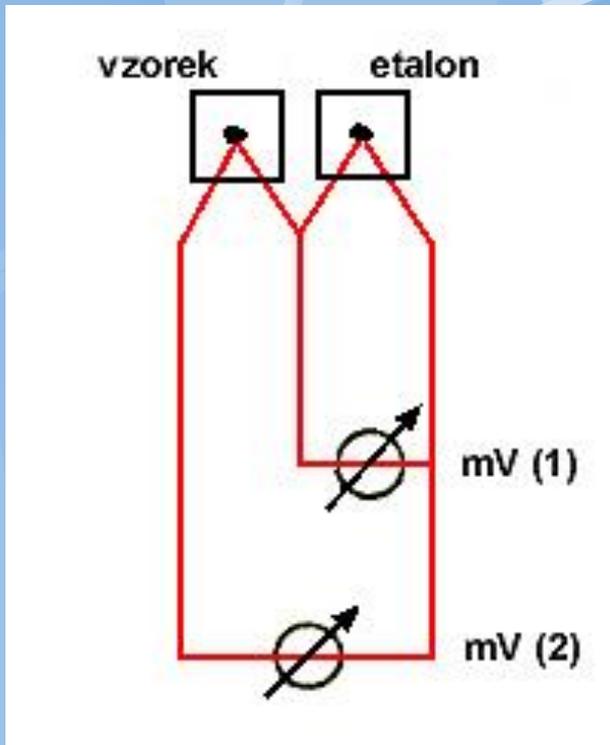
- **Kvalitnější experiment**  
(lepší termočlánek, přestup tepla, eliminace okolí, vhodná rychlost chladnutí, inertní atmosféra, ...)
- **Interpretace dat** – derivace signálu (diferenciální termická analýza dTA)
- **Změna uspořádání měření**

Reference, lineární scan teploty

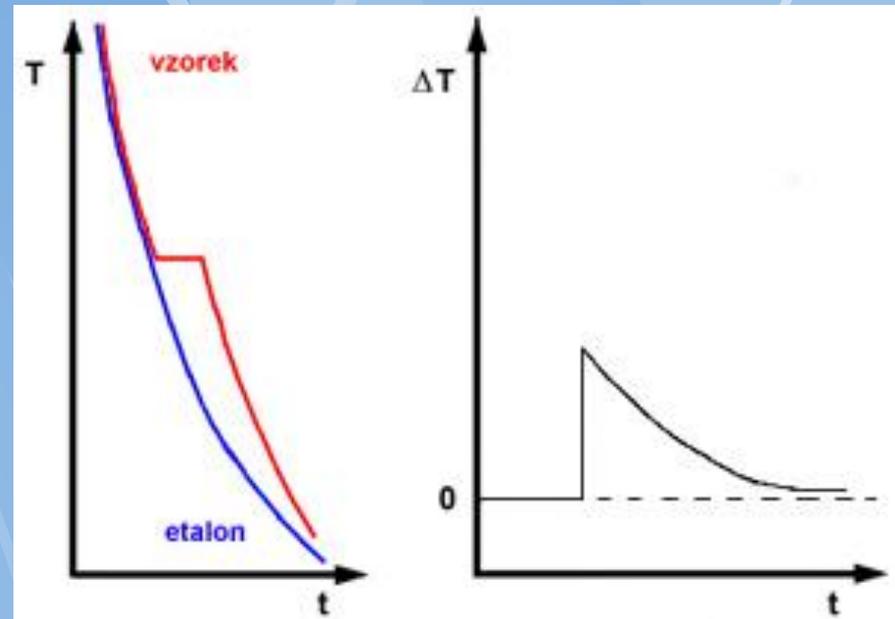


# Diferenční termická analýza (DTA)

Differential Thermal Analysis (DTA) Difference temperature °C or  $\mu\text{V}^*$



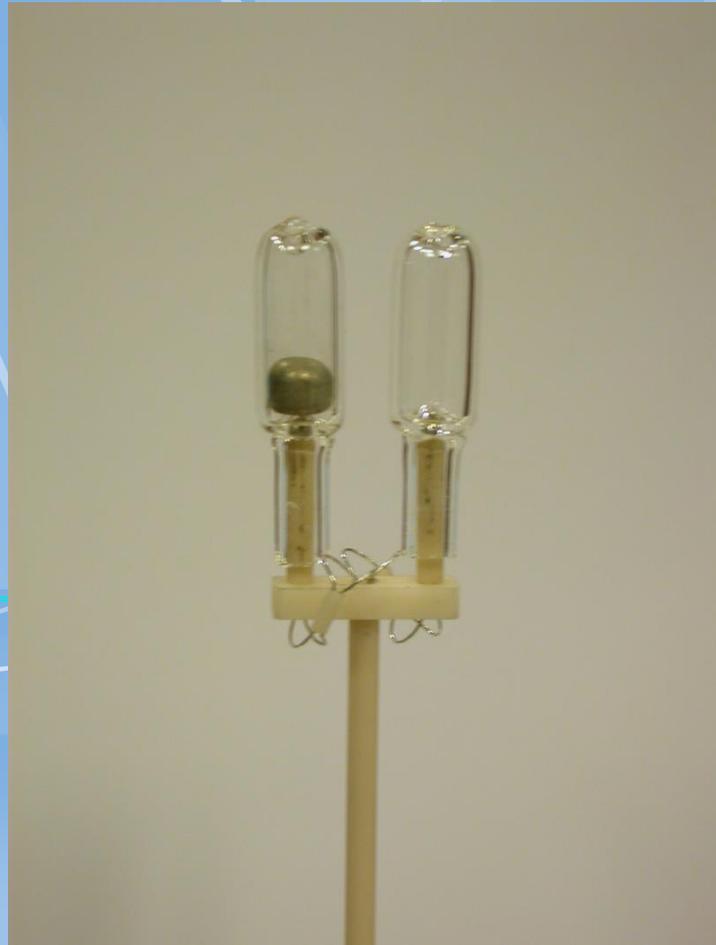
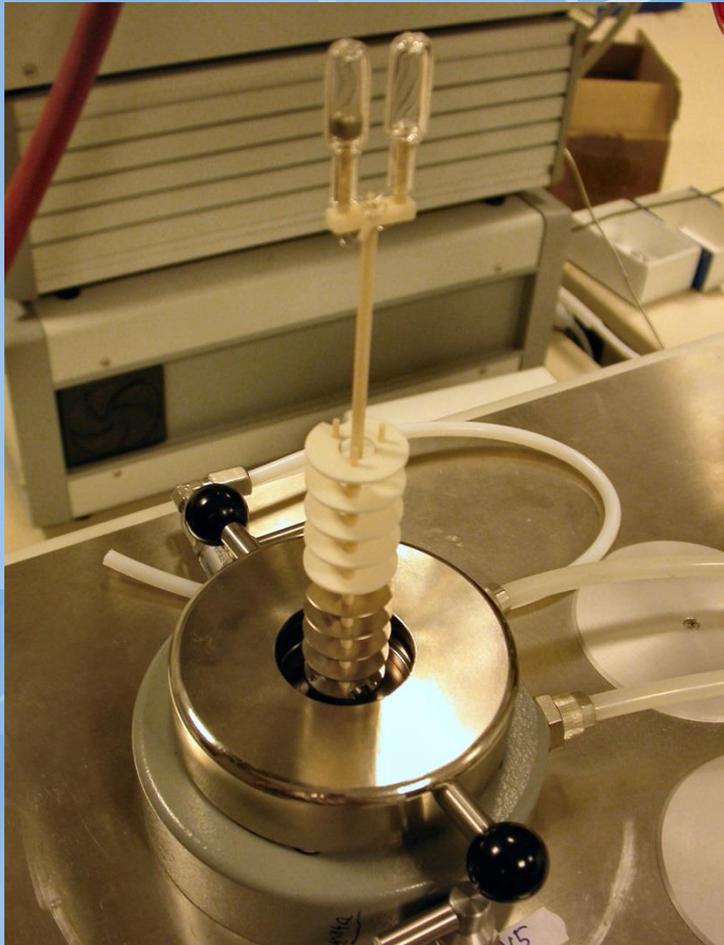
Obr.3: Schéma zapojení termočlánků u DTA



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.  $d(\Delta T)/dt = f(t)$ .

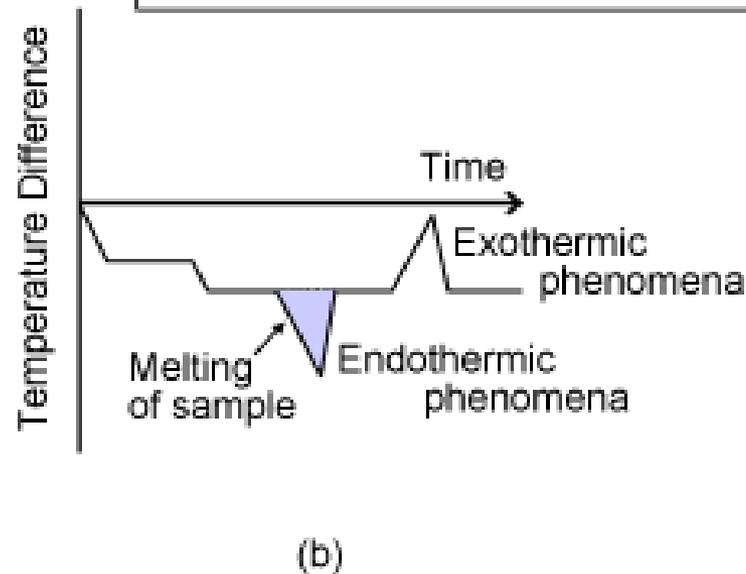
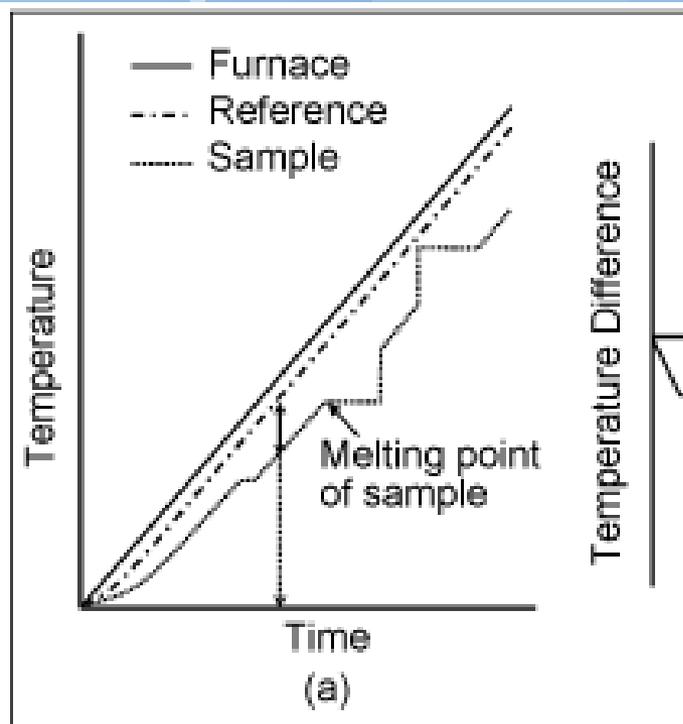
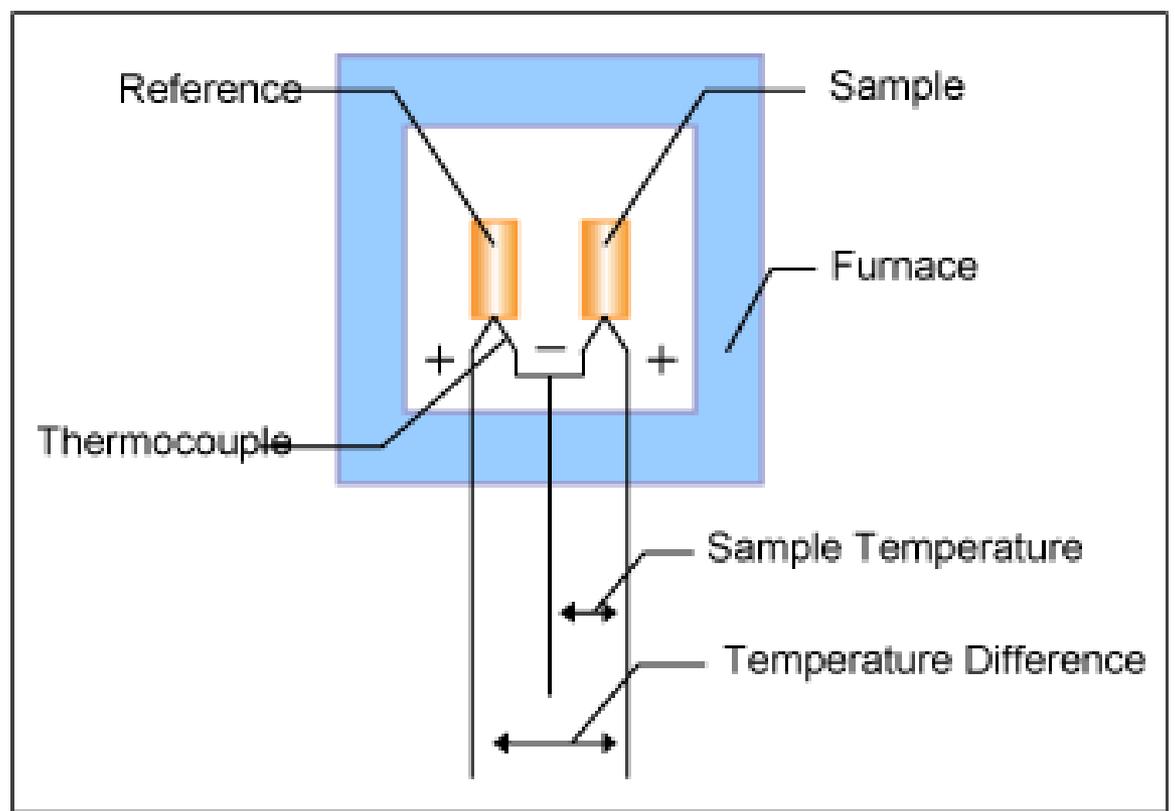
# DTA Ampule pro STA 409 Netzsch



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

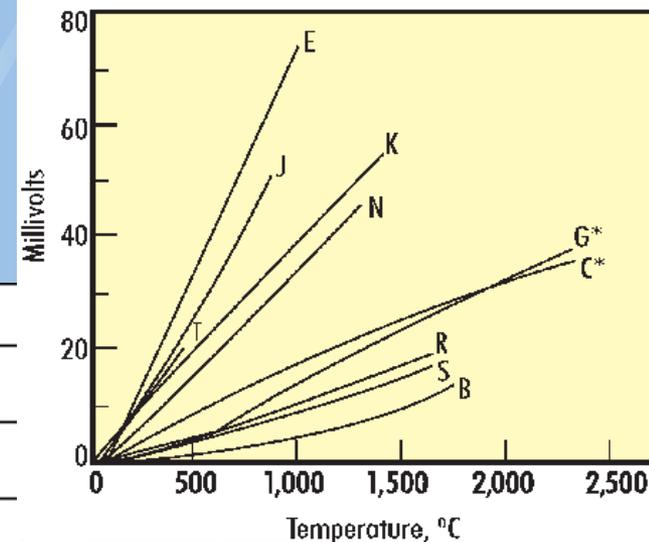
# Signál DTA

## Lineární scan teploty



# 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 $\Omega$ at 0°C	0.00385
Platinum JIS	-200 to 650°C (-330 to 1200°F)	100 $\Omega$ at 0°C	0.003916
Copper	-100 to 260°C (-150 to 500°F)	10 $\Omega$ at 25°C	0.00427
Nickel	-100 to 205°C (-150 to 400°F)	120 $\Omega$ at 0°C	0.00672

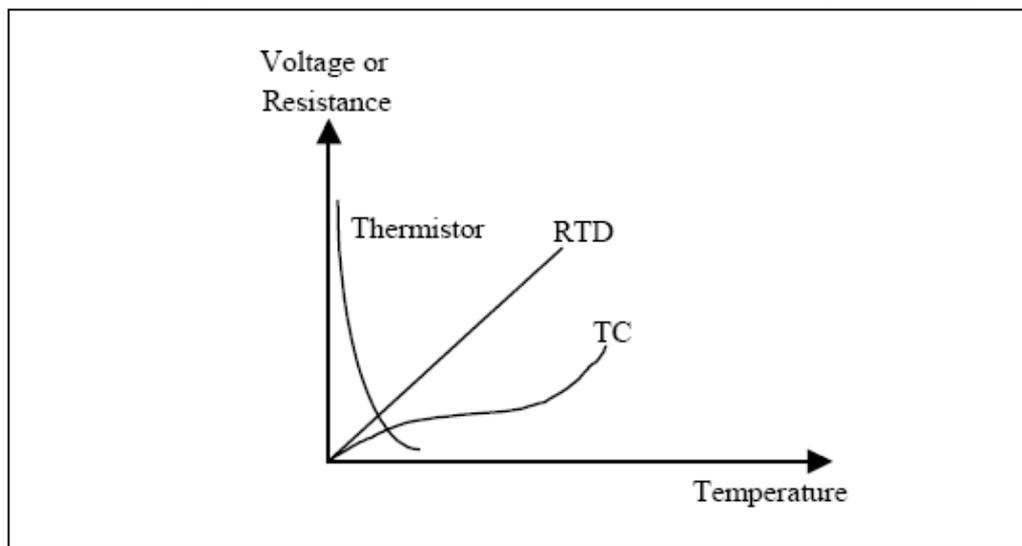
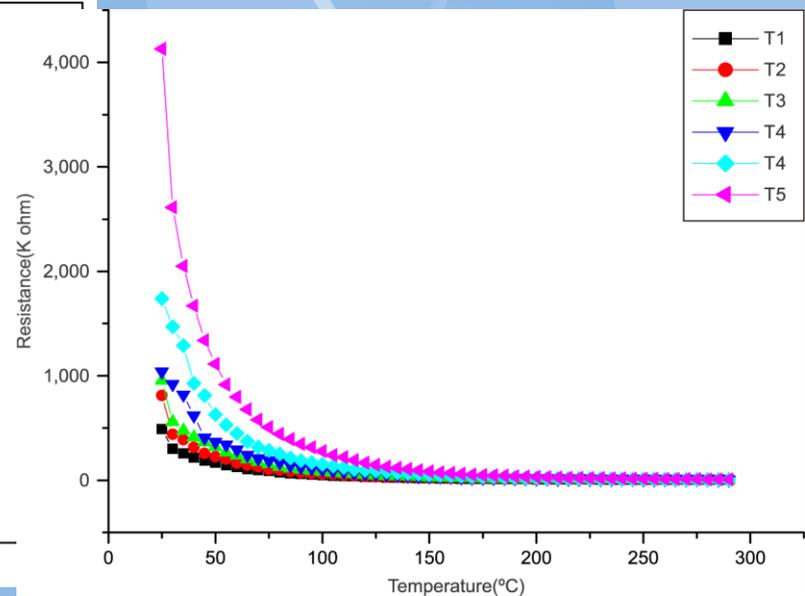
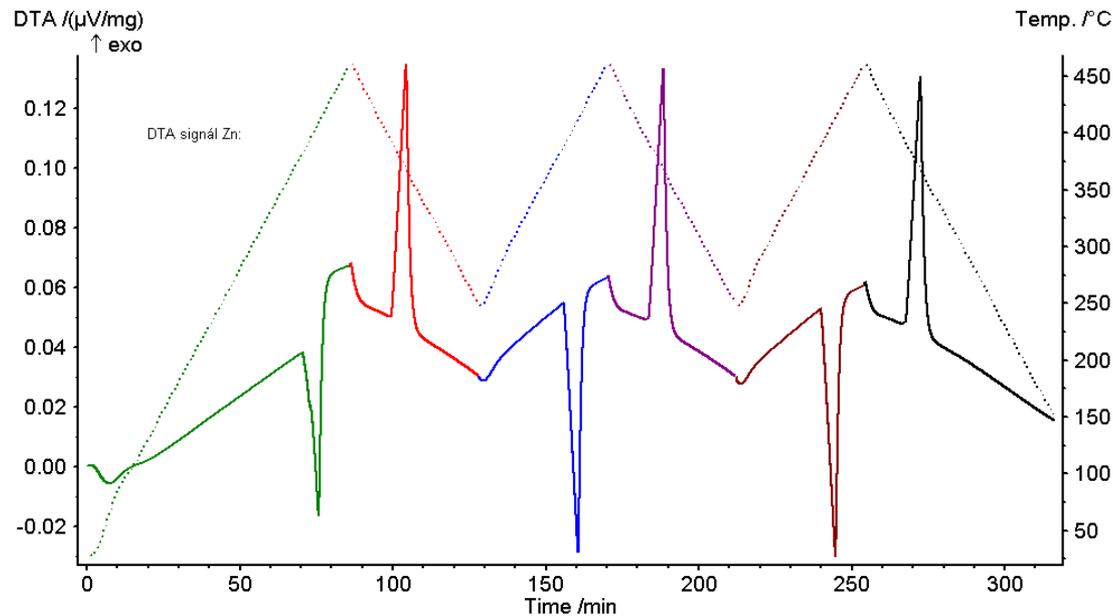


Figure 7-19. Comparison of TC, RTD, and thermistor



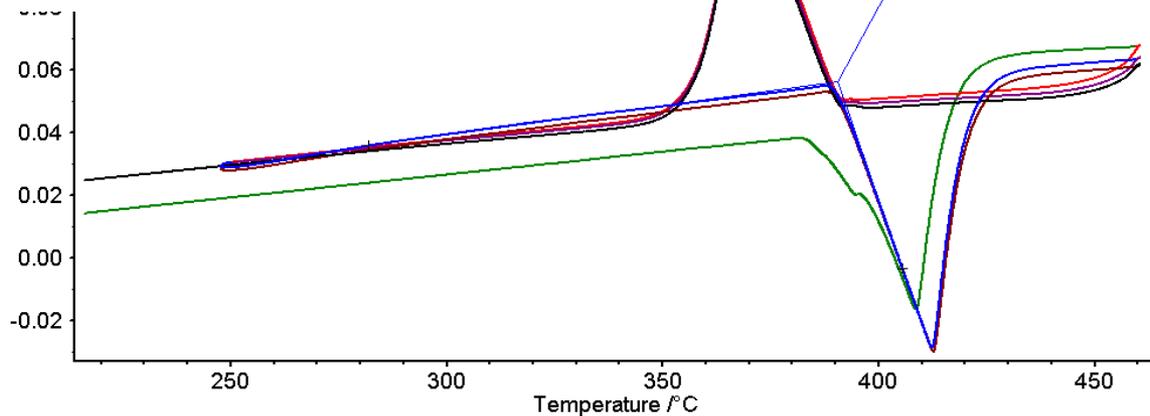
**Termistory: Oxidy, křehké, laciné, ale nelineární**

# 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

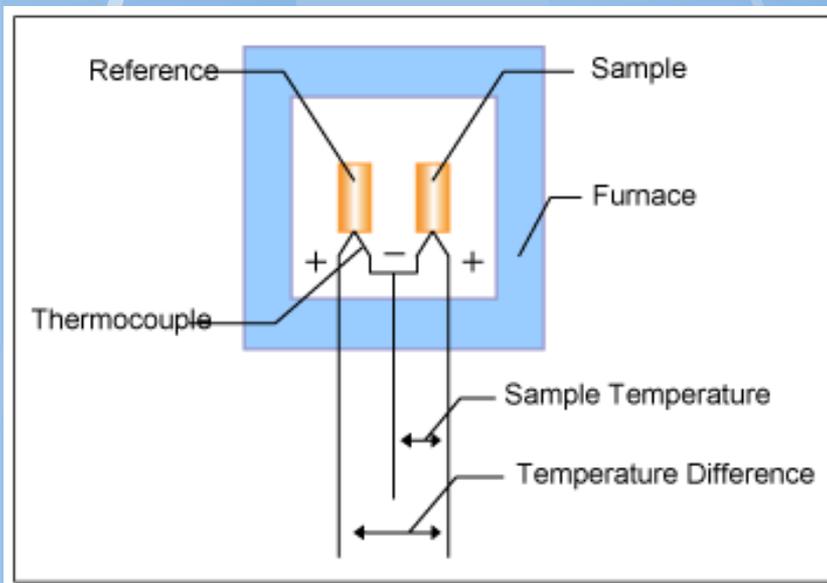
- Obvyklé parametry:
  - Programovatelný teplotní režim 0,1-20Kmin, 0-300ml IG/min
  - 25-1500stC, různé kelímky na vzorky
- Výhody 😊
  - Vysoká přesnost stanovení teploty (tání, fázové transformace, ...)
  - Sledování agresivních vzorků (ampule)
- Nevýhody ☹️
  - Malá citlivost pro stanovení tepelných efektů (nelze stanovit  $C_p$  a změny entalpie)



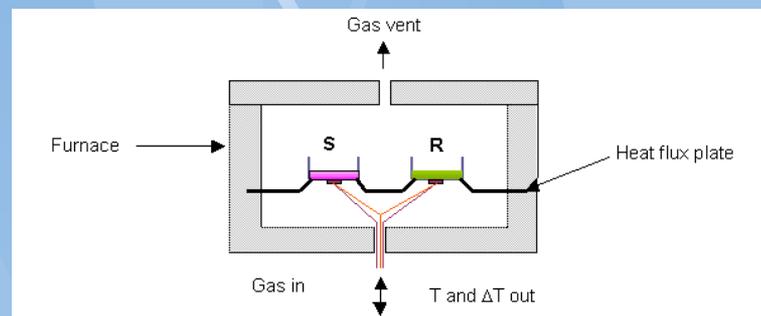
# Vylepšení DTA na DSC

- 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)**



# Model přenosu tepla v kalorimetru

TD rovnováha  $dT_p/dt =$   
např. 0K/min

Radiace

konvekce

vedení tepla (Pt)

Sample S  
Kelímek sample CS

Reference R

Kelímek ref. CR

Tepelný odpor mezi CS a P

Tepelný odpor mezi CR a P

Tepelný odpor mezi CS a S

Tepelný odpor mezi CR a R

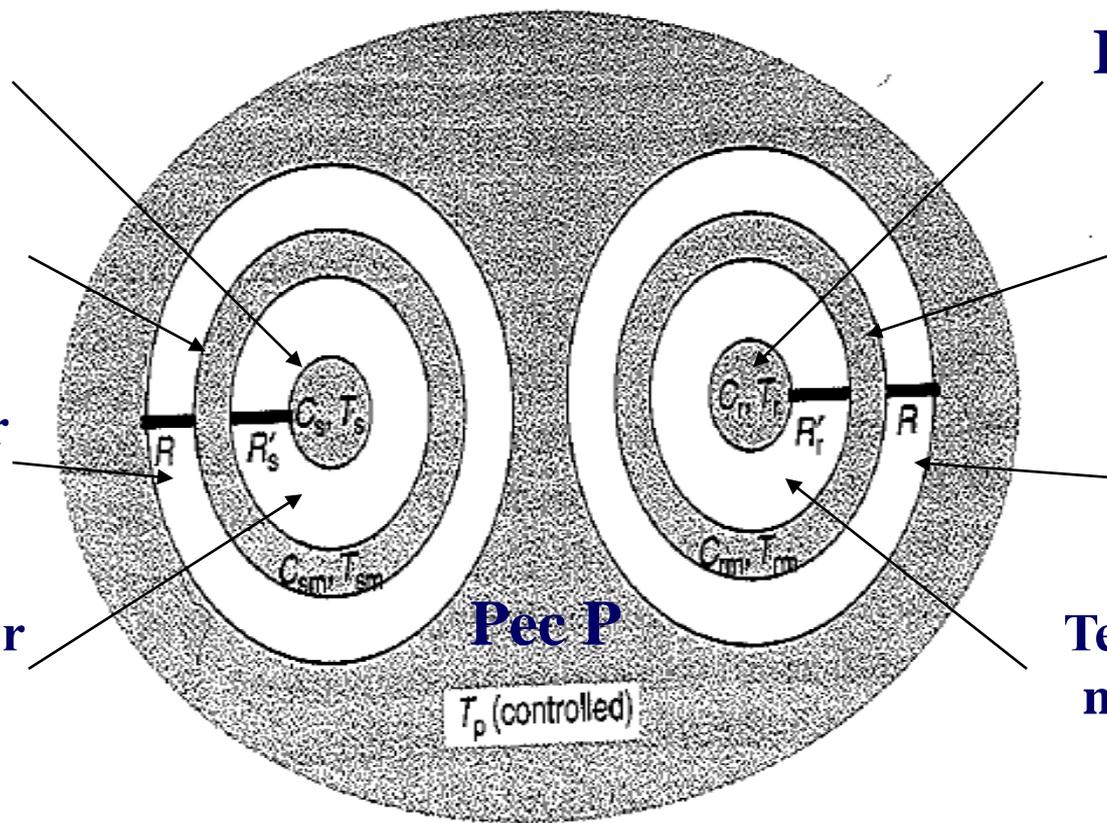


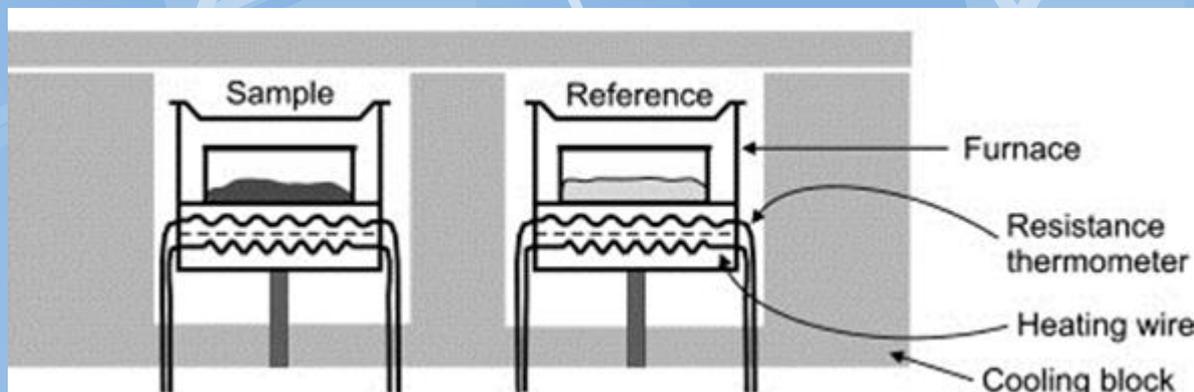
Figure 1 Mraw's model for classical DTA, power-compensated DSC and heat-flux DSC

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

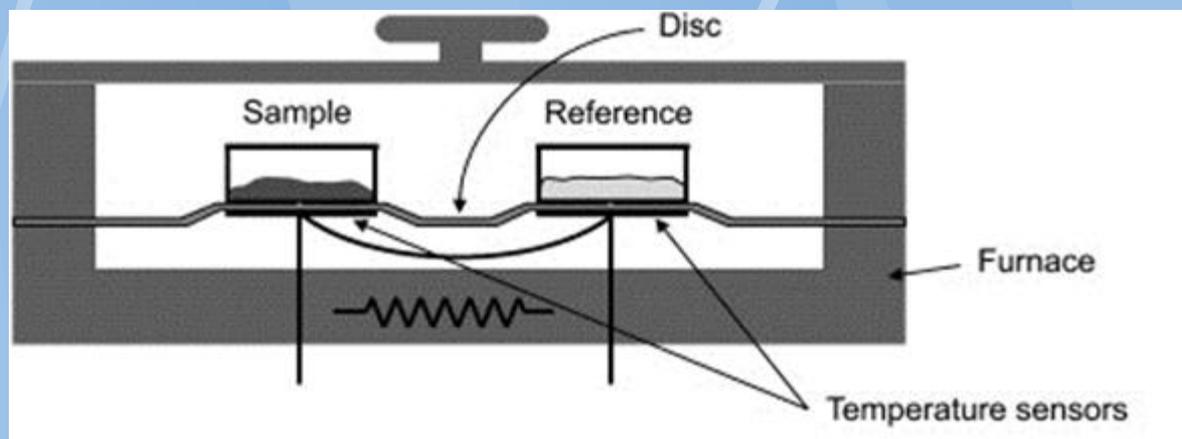
Differential Scanning Calorimetry (DSC) Enthalpy

$W = J/sec$

Power compensation (kompenzační DSC neboli „pravá“)



Heat-flux (DSC s tepelným tokem)



Rozdíly: cena, přesnost, periferie, výměna pecí, ....

# ICTAC: Definice

## ● Heat Flux DSCs

A technique in which the temperature of the sample unit, formed by a sample and reference material, is varied in a specified program, and **the temperature difference between the sample and the reference material** is measured as a function of temperature.

## ● Power Compensation DSC

A technique in which **difference of thermal energy** that is applied to the sample and the reference material per unit of time is measured as a function of the temperature to equalize their temperature, while temperature of the sample unit, formed by the sample and reference material, is varied in a specified program.

# Diferenční kompenzační kalorimetrie (pcDSC nebo cDSC)

- Tzv. pravá DSC kalorimetrie

Kompenzace  
zaostávání teploty  
vzorku dodatečným  
elektrickým  
ohřevem.

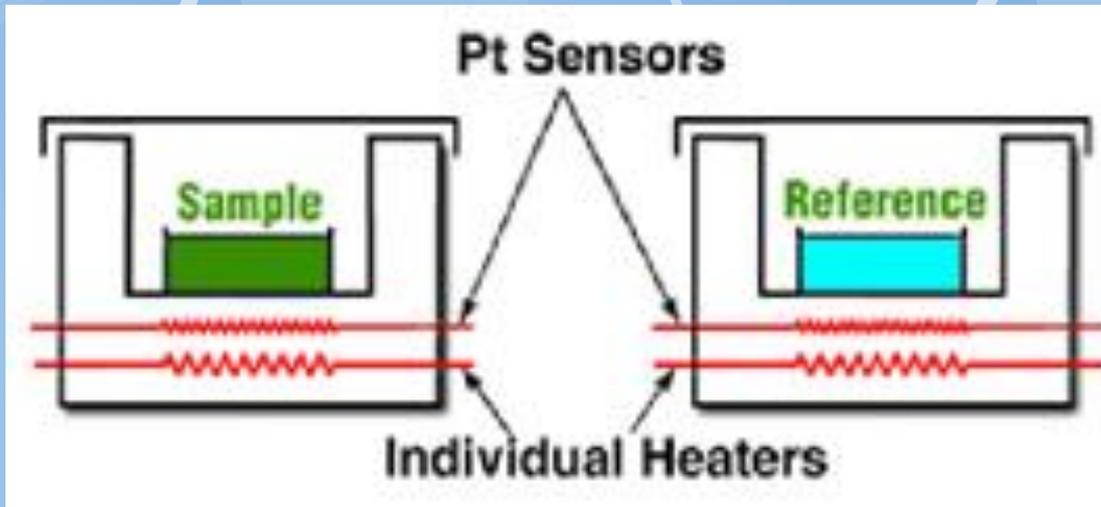
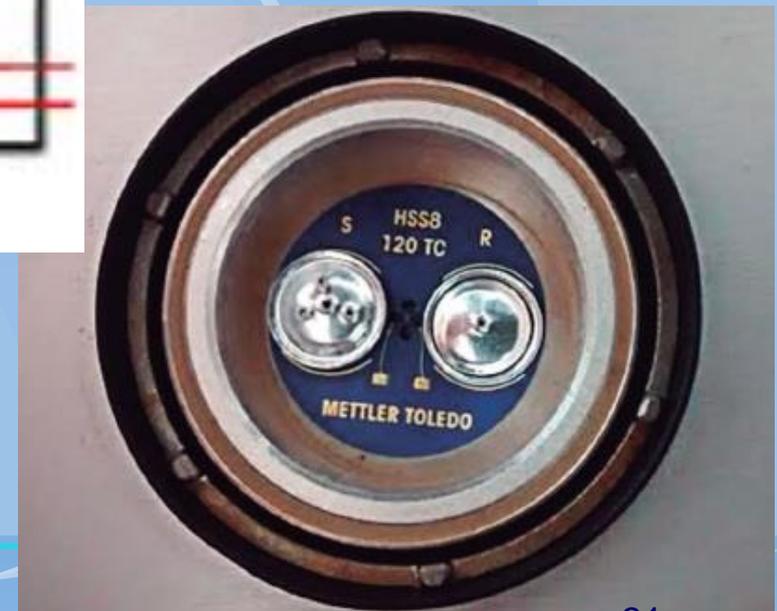
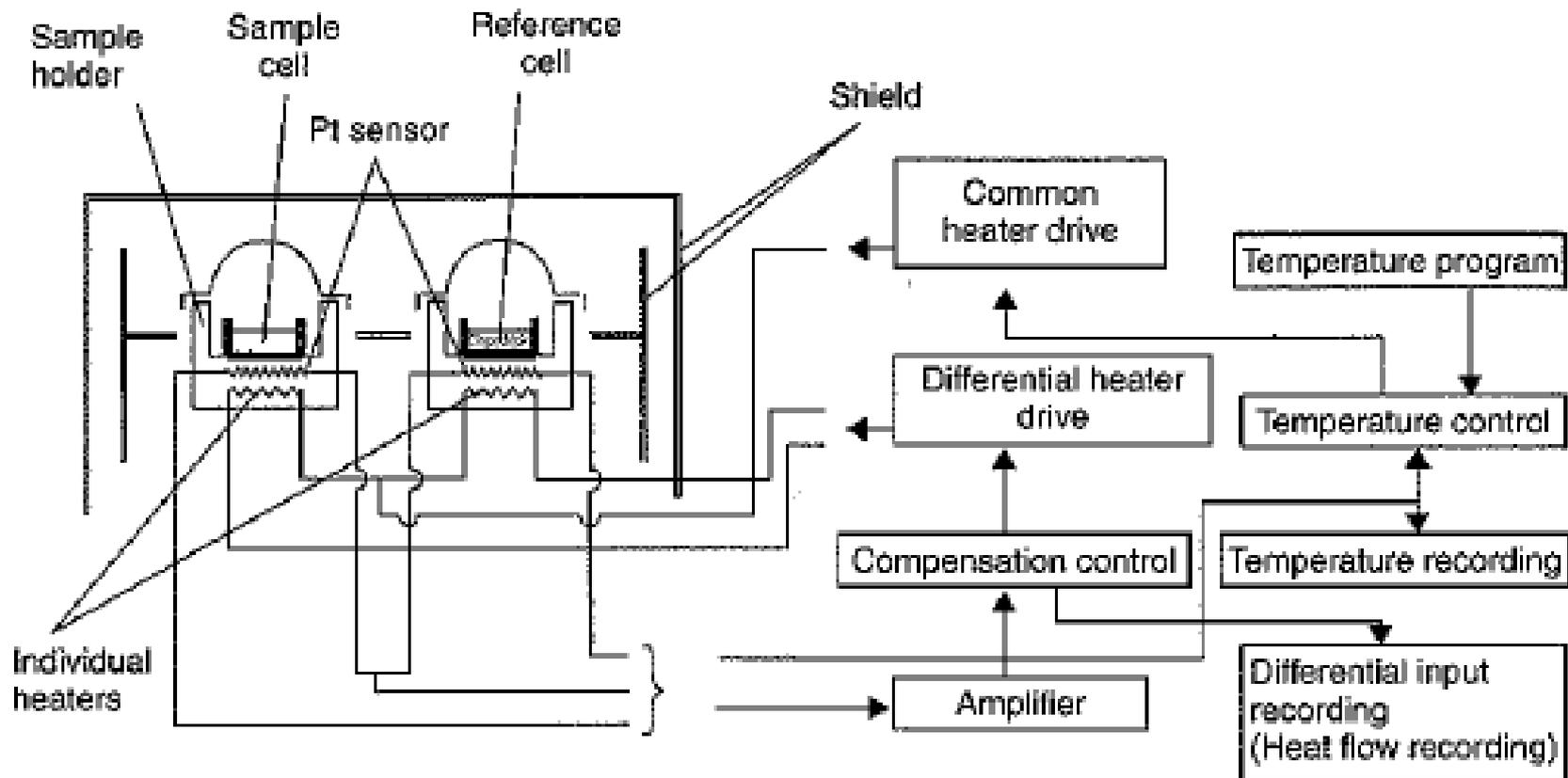


Schéma kompenzační DSC



# Konstrukční schéma pcDSC (kompensační DSC)



(b)

**Figure 2** (a) Basic construction of heat-flux DSC (with copyright permission from Seiko Instruments Inc.). (b) Basic construction of power compensation DSC (with copyright permission from Seiko Instruments Inc.)

# Vlastnosti cDSC

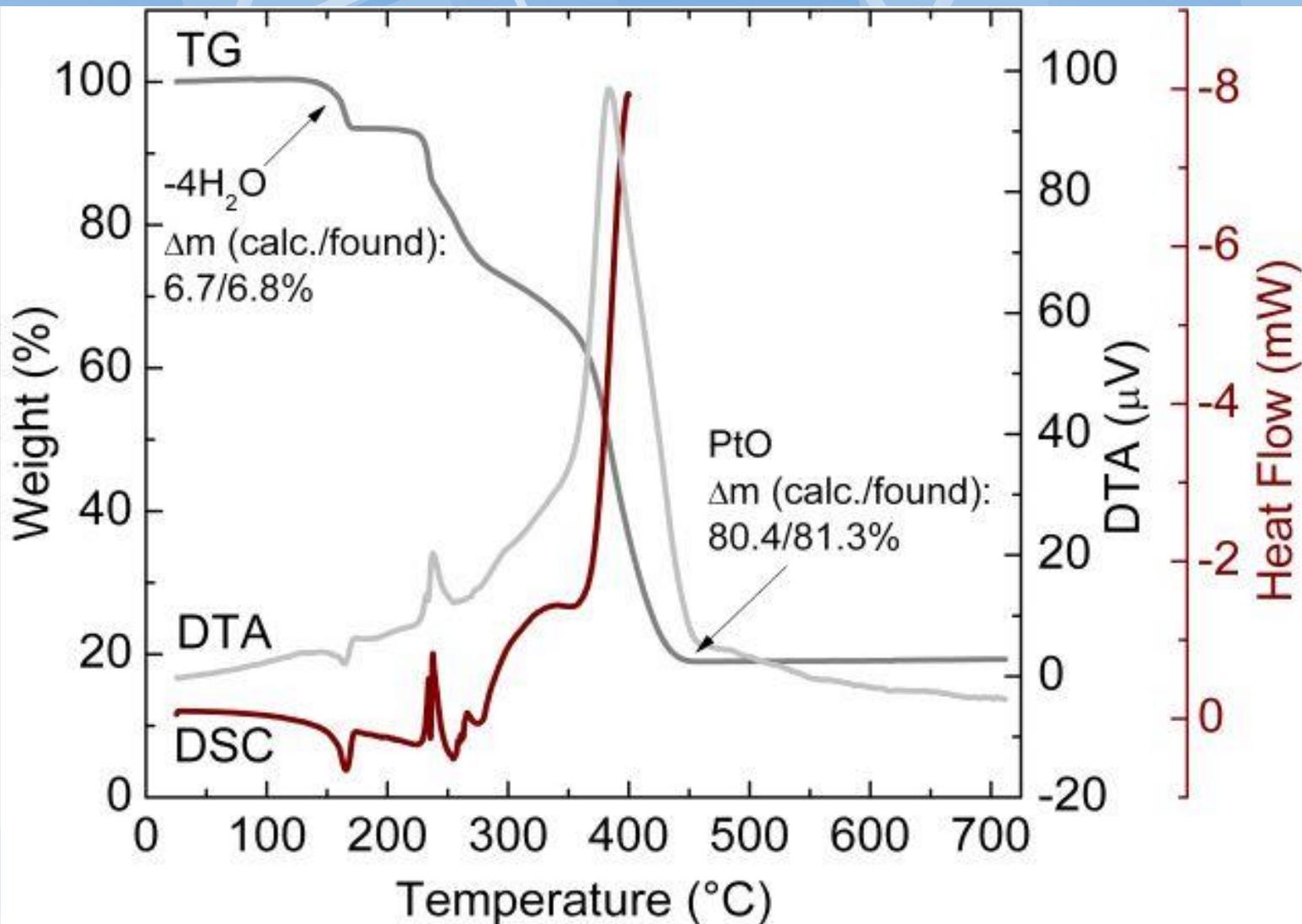
- Výhody 😊
  - Vynikající přesnost stanovení teploty efektů
  - Vynikající přesnost stanovení tepela (  $C_p$ , latentní tepla, změny entalpie, ... )
- Nevýhody ☹️
  - Drahý přístroj i provoz
  - Snadné poškození
  - Vyškolená obsluha se zkušenostmi



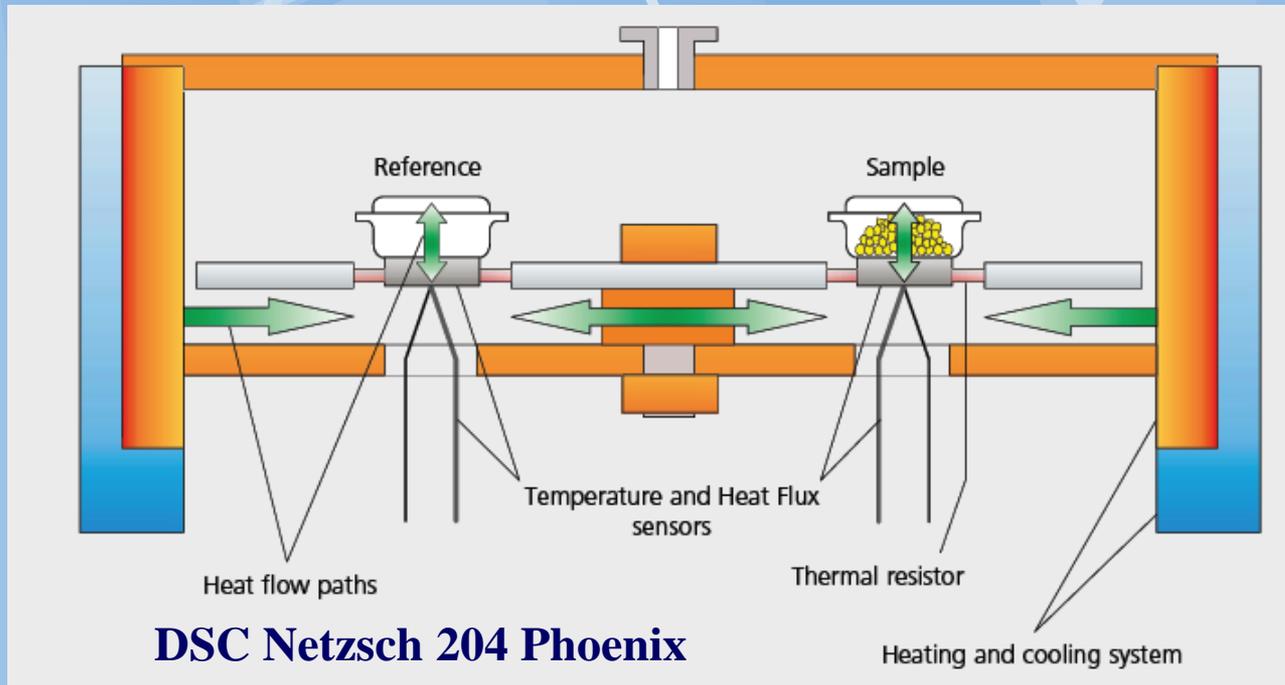
Kelímky pro cDSC

# 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].



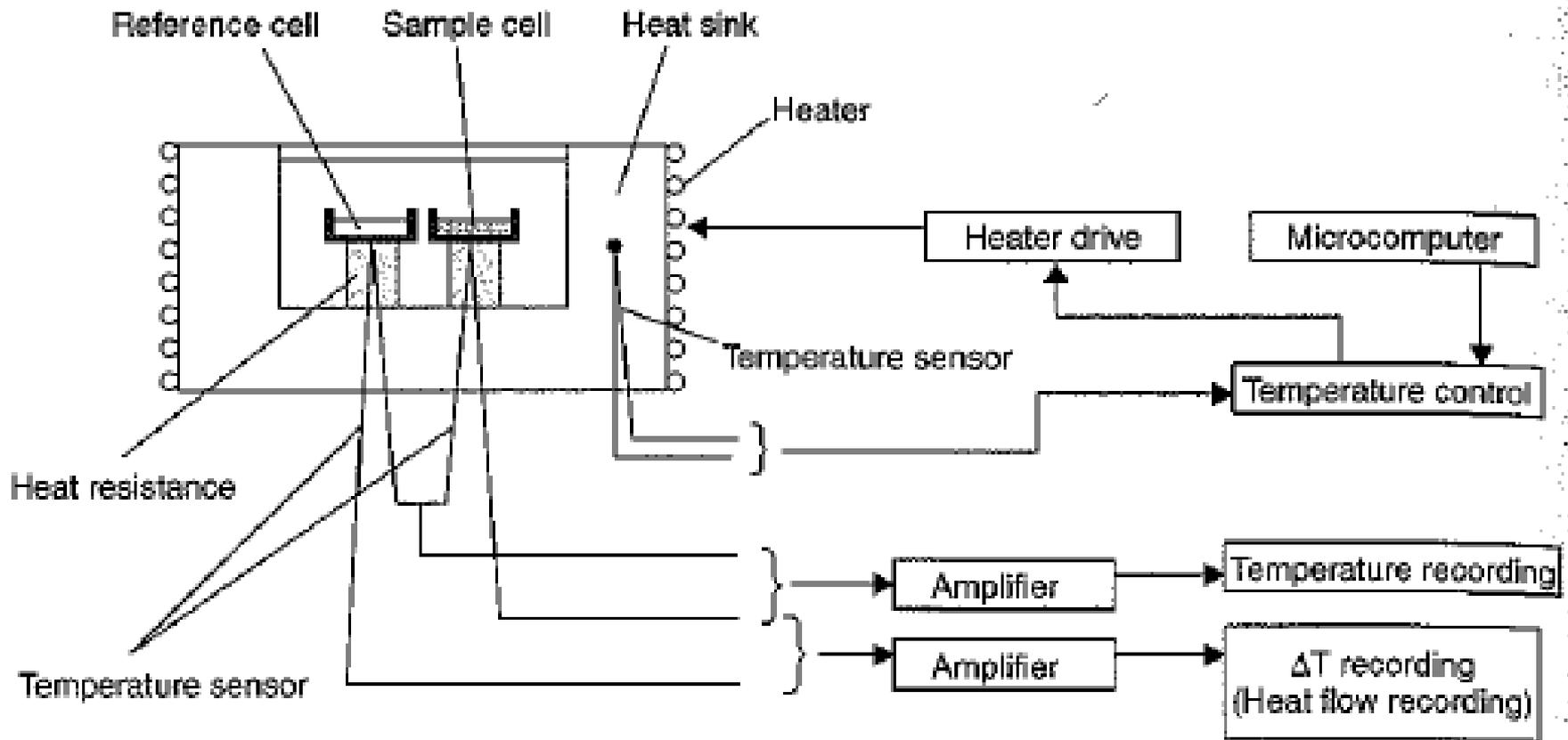
# DSC s tepelným tokem (heat flux DSC)



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

**Eliminace fluktuací přenosu tepla**

# hfDSC (heat-flux)

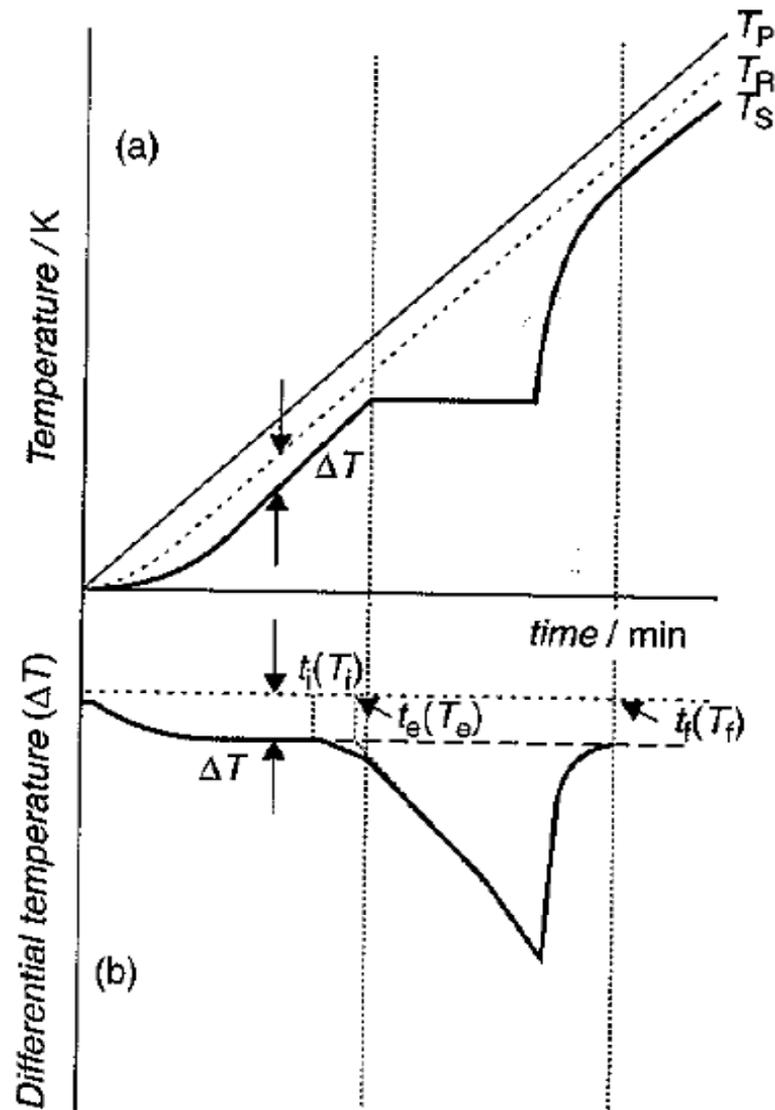


# Záznam hfDSC

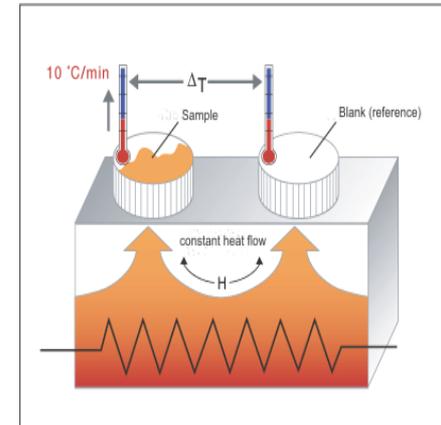
$dT_p/dt = \text{konst.}$

Stacionární  
stav

Uspořádání  
umožňuje  
udržet  
konstantní  
přísun (tok)  
tepla k ohřevu  
reference i  
vzorku



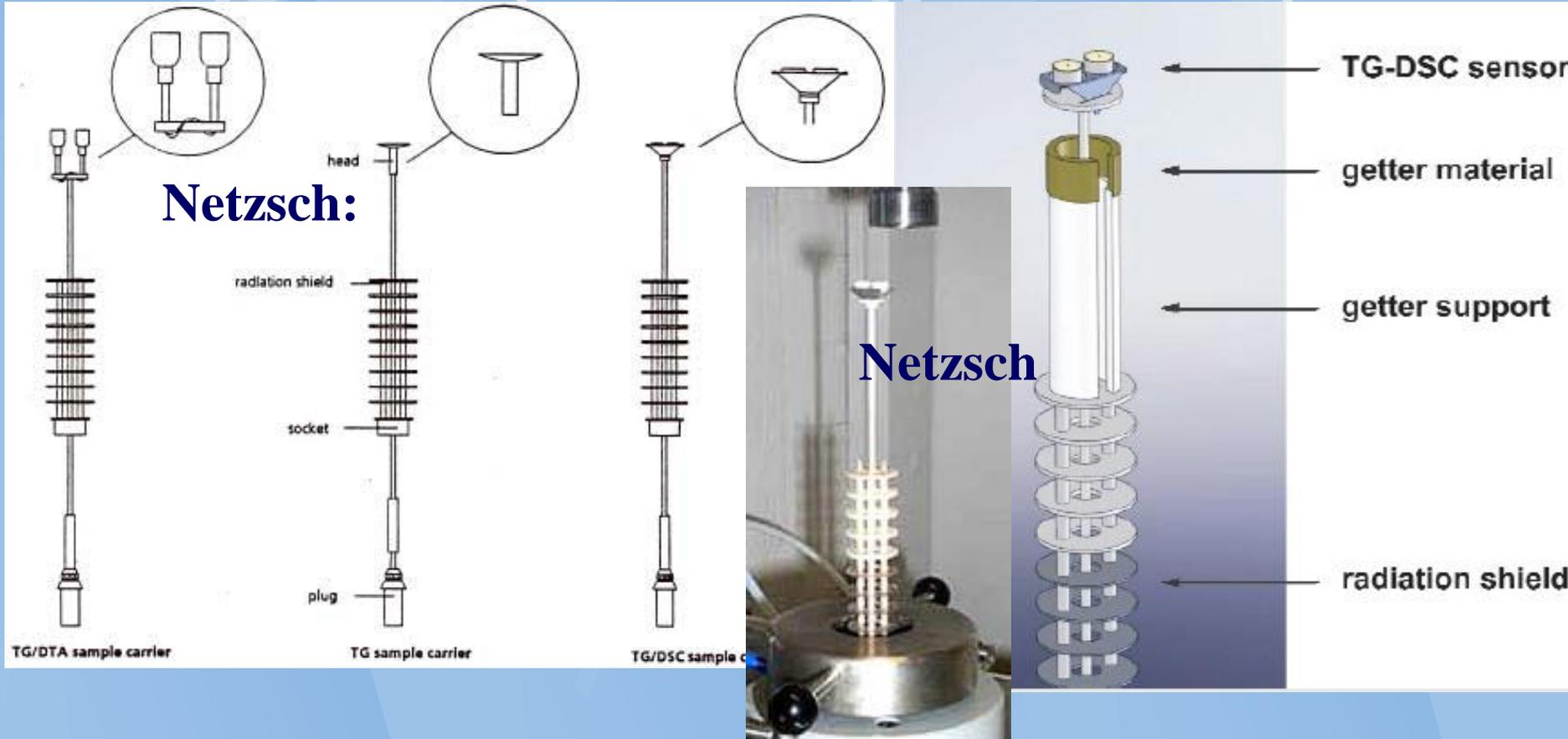
Differential Scanning Calorimetry (DSC)



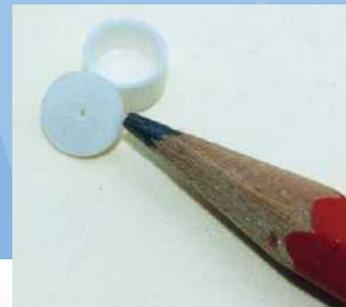
Signál DTA a hf DSC je  
kvalitativně podobný ale  
hfDSC je podstatně citlivější

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  $\Delta T$  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, ..**

# Kelímky

## ● Pan Type

- ↗ Aluminum
- ↗ Copper
- ↗ Gold
- ↗ Graphite
- ↗ Al Hermetic
- ↗ Al Alodined Hermetic
- ↗ Gold Hermetic
- ↗ High Volume (100 $\mu$ L)
- ↗ Al Solid Fat Index (SFI)
- ↗ Platinum

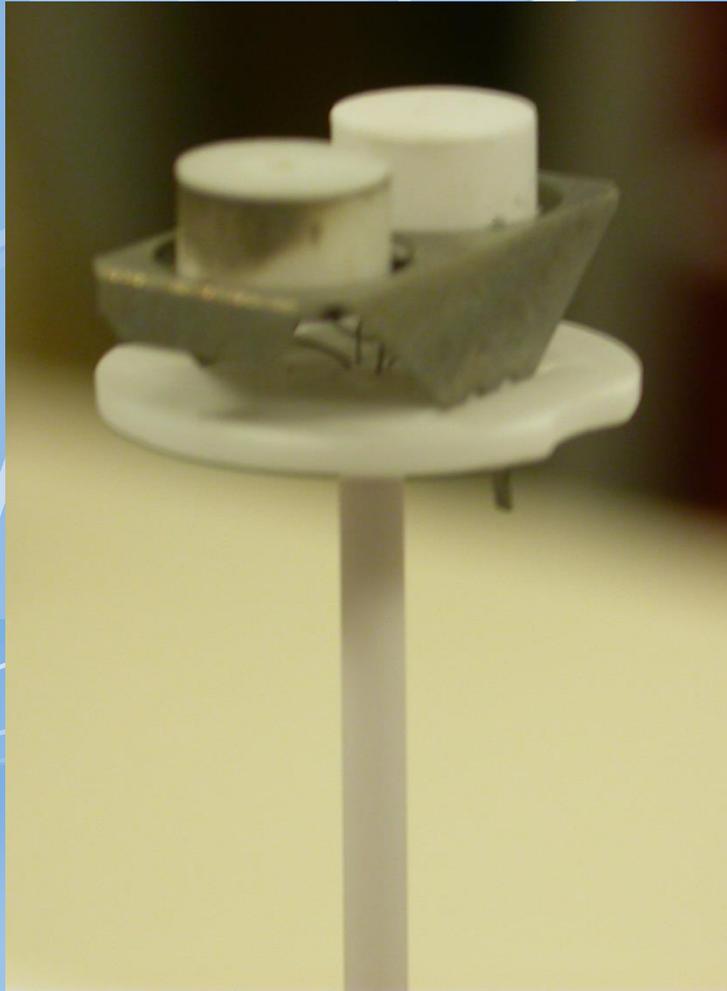
## ● Upper Temp Limit

- ↗ 600°C
- ↗ 725°C (in N<sub>2</sub>)
- ↗ 725°C
- ↗ 725°C (in N<sub>2</sub>)
- ↗ 600°C (3 atm.)
- ↗ 600°C (3 atm.)
- ↗ 725°C (6 atm.)
- ↗ 250°C (safety lid)
- ↗ 600°C (no cover)
- ↗ 725°C (no cover)

# Použití kelímků

Materiál	Ano	Ne		Pozn.
Slinutý Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Kovy	Oxidy		Levné, ne pro Ti
Pt	Anorganika, org. látky	Kovy		Drahé
Al	Organika	Kovy		Levné do 600stC
Cu				
Pf+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Kovy			Měření Cp
Fe				
Au	Biolog. materiál	Kovy		Spec. alikace, jinak nevhodné
grafit	Au,Ag			Pro nereaktivní kovy

# Kelímky DSC – korundové kelímky



**Měřící a referenční kelímek po měření vzorku AlNiZn (ANZ3)**



# Encapsulace



Organika, nano,

...

# Použití Ampulí z SiO<sub>2</sub> 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:

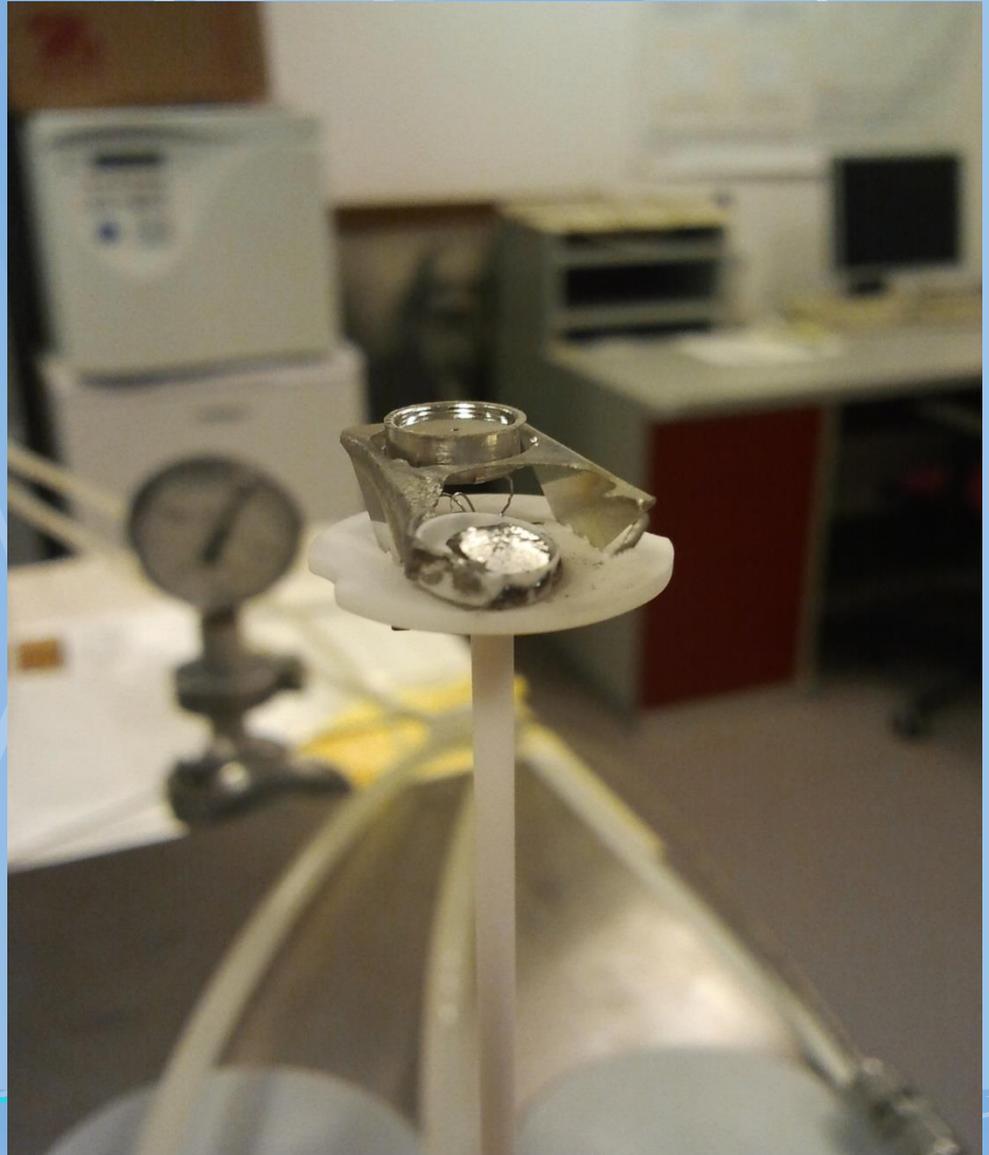
- menší citlivost,...
- Do cca 1100stC

**Existují křemenné ampule i pro DSC.**

# Špatná volba kelímků

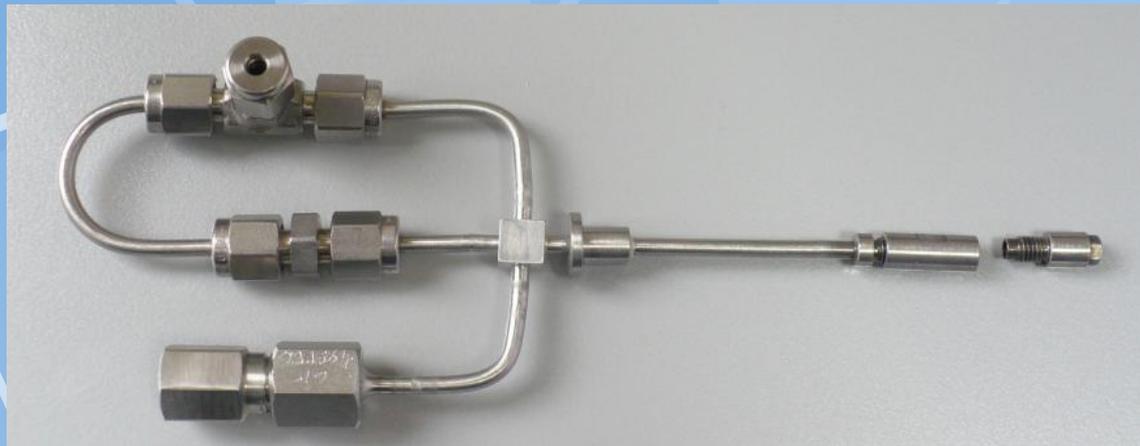
Včetně par

Pt nesnáší: Hg,  
Zn, Mn,... (vznik  
eutektik a  
intermetalik)



# Plyny

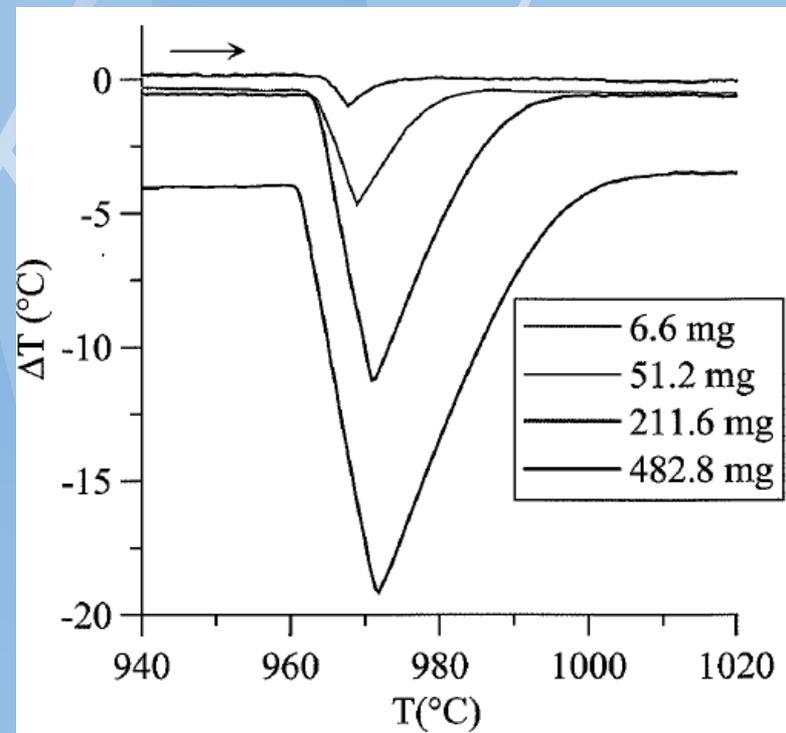
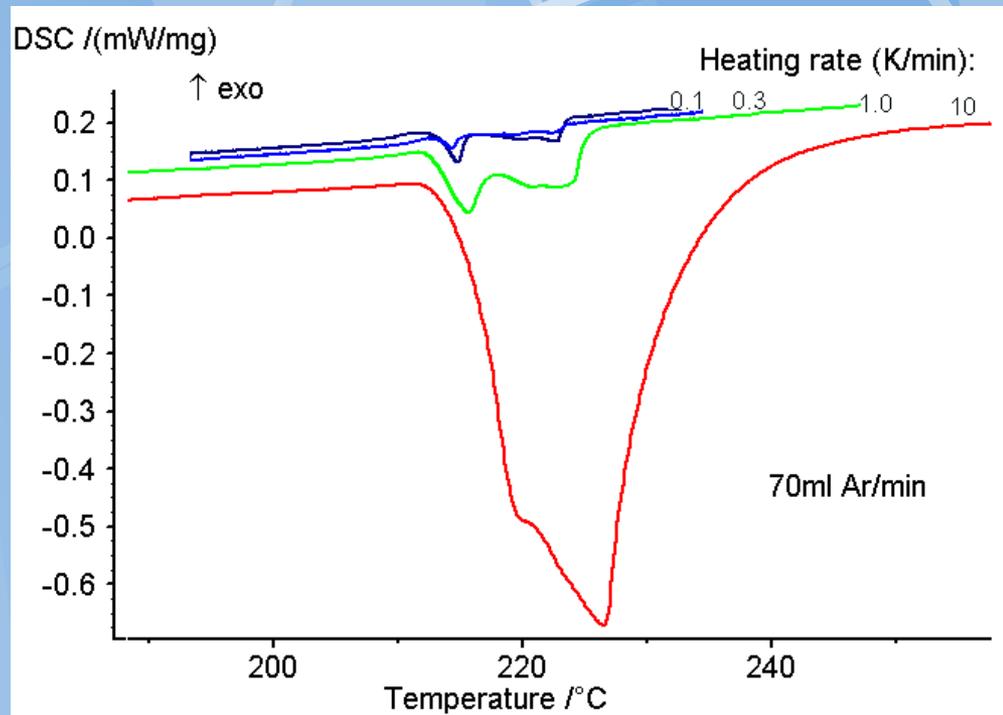
Čištění plynů:  
trapy, vymrazování  
N<sub>2</sub>, atd.



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

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

# Vliv rychlosti ohřevu a hmotnosti vzorku



# Praktické měření hfDSC

## ● Heat-flow DSC

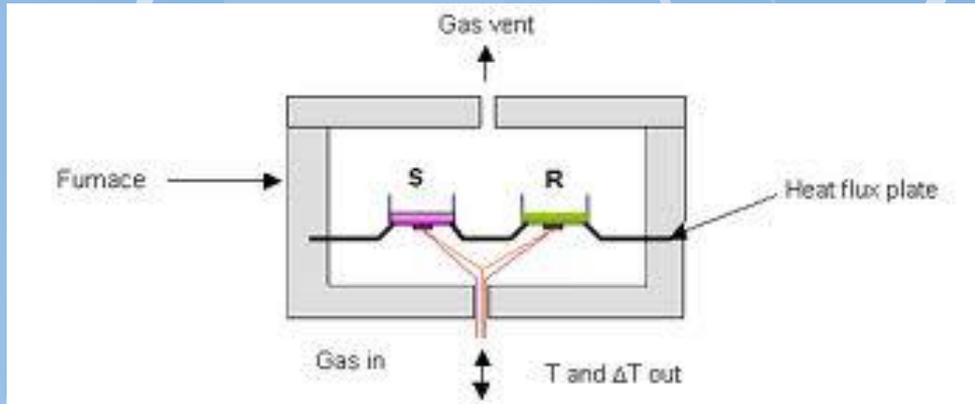
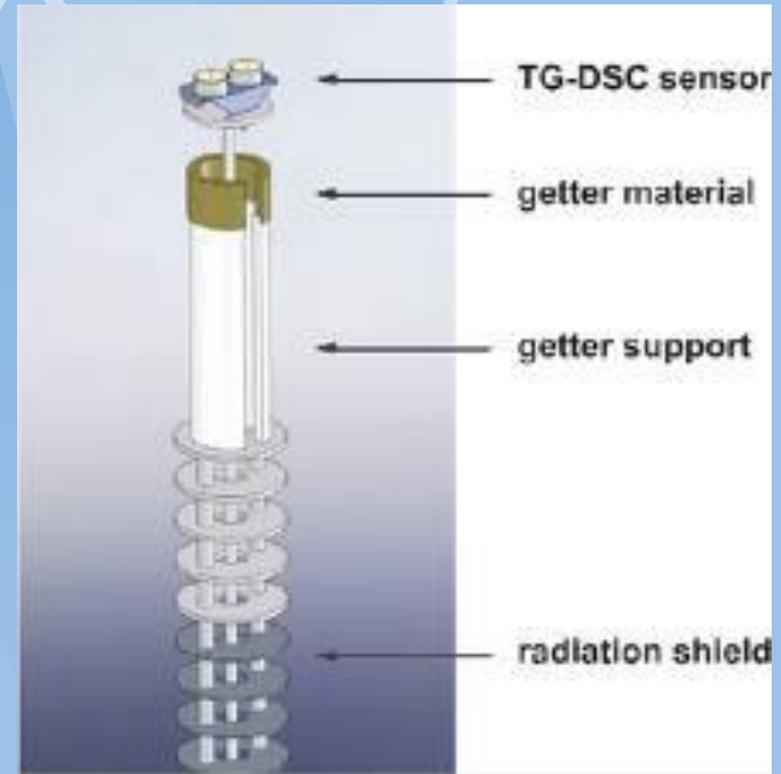
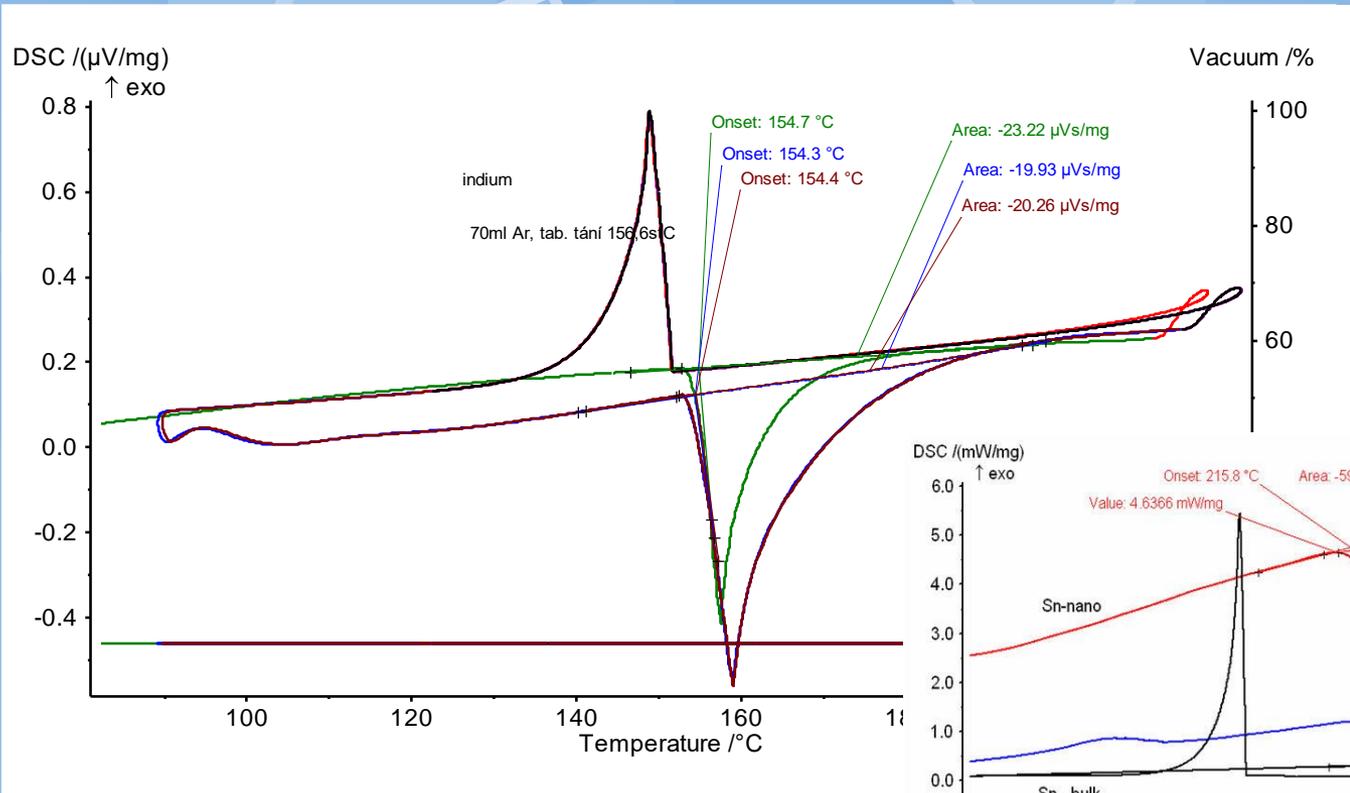


Schéma hf DSC

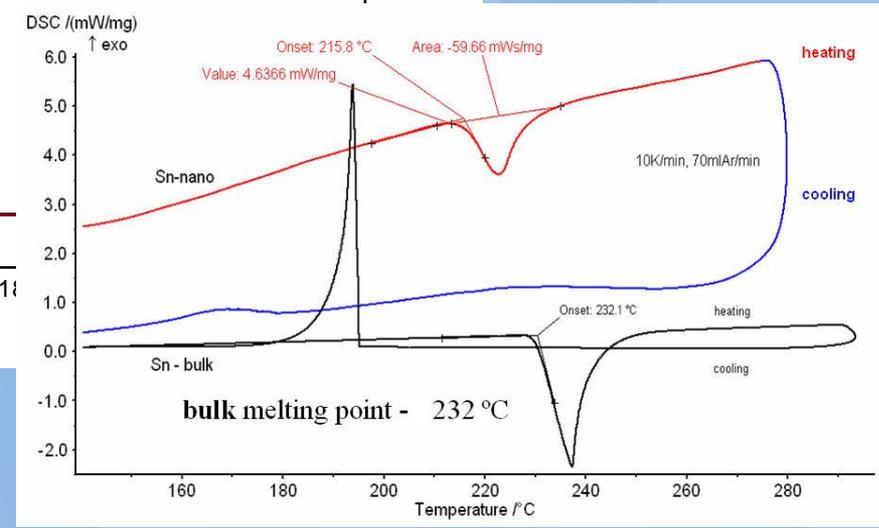


Výměnný držák hf DSC  
Netzsch

# Signál hfDSC



**Plochy peaků odpovídají latentnímu teplu tání a tuhnutí.**



DSC signál čistého In a nanočástic Sn.

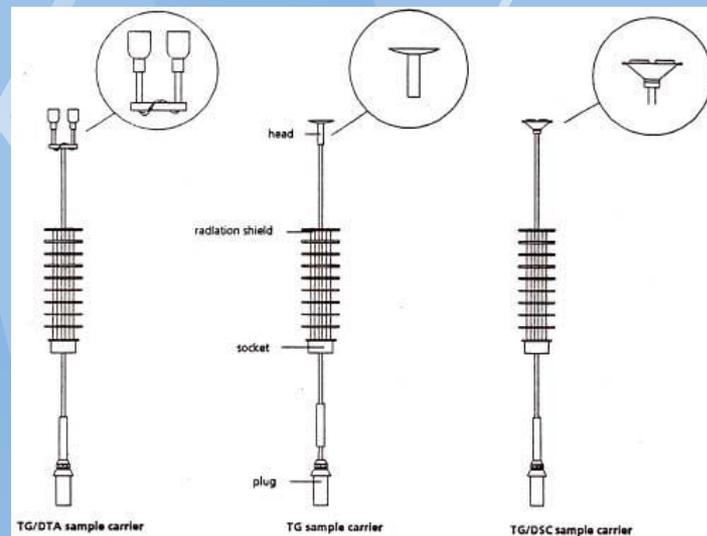
# Vlastnosti hfDSC

## ● Výhody 😊

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

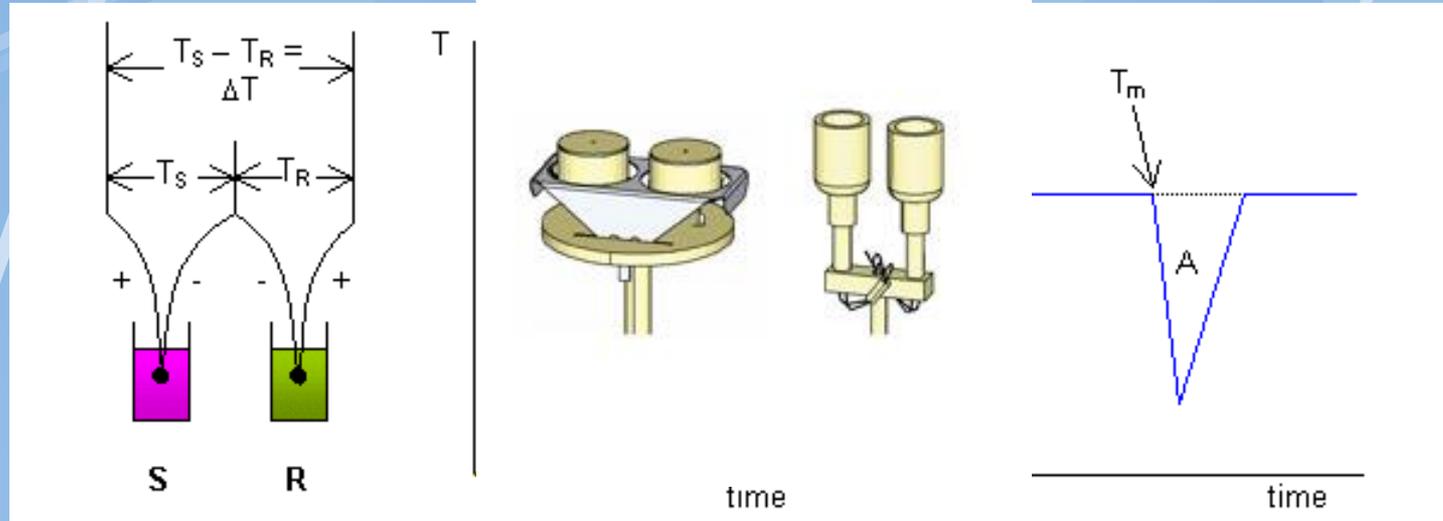
## ● Nevýhody ☹️

- 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)

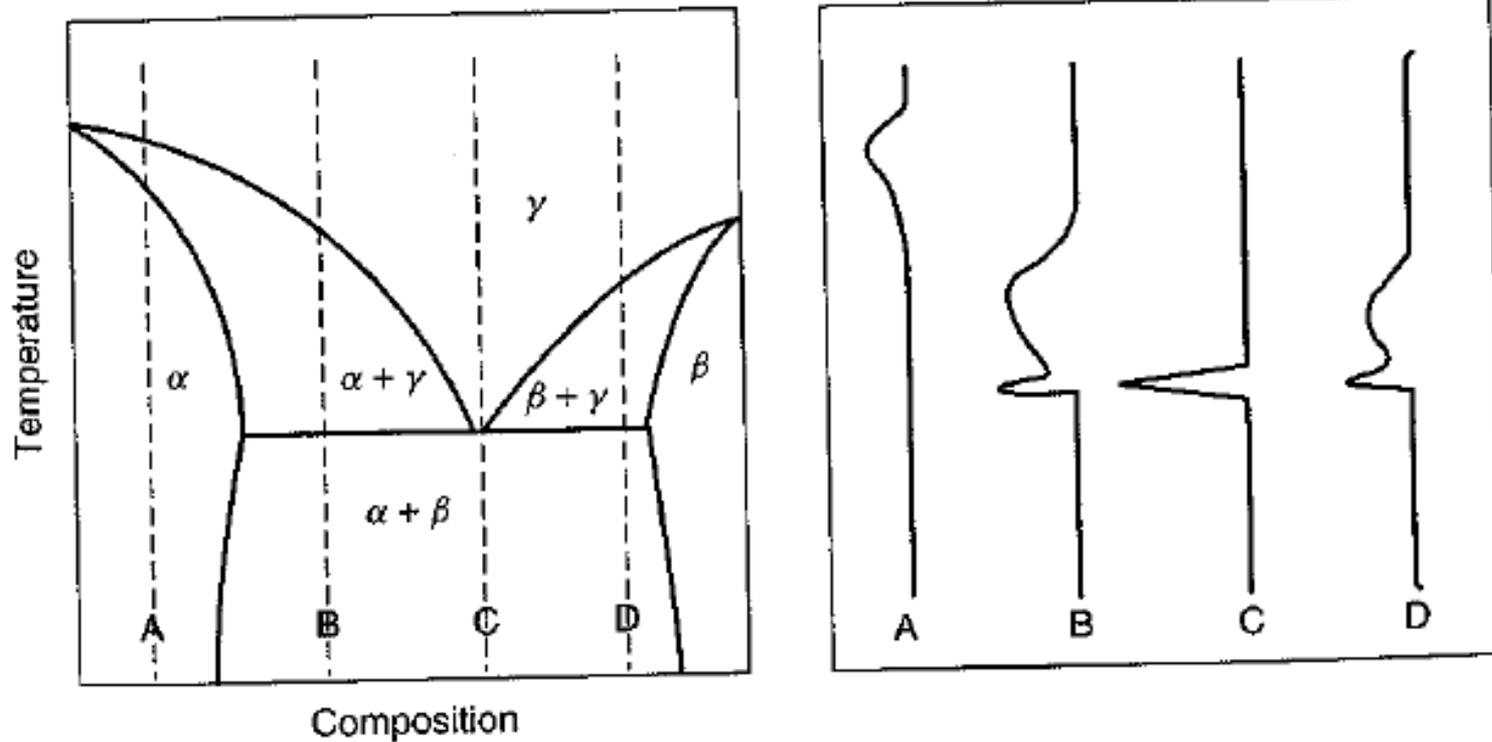
- Differential thermal analysis
- (Diferenciální termická analýza)

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

# Použití DTA a DSC

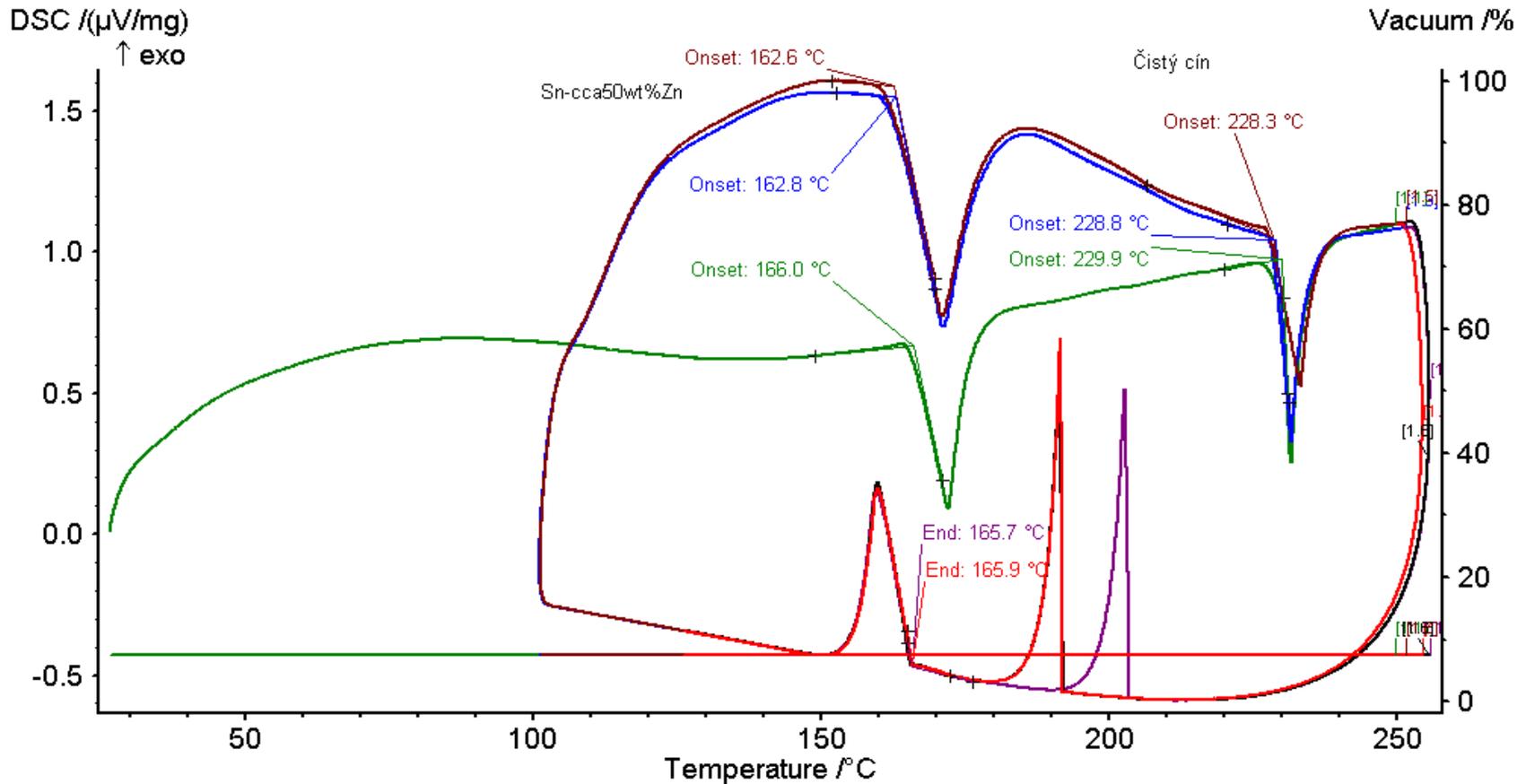
# Určování fázových diagramů pomocí DSC

## Jednoduché bináry



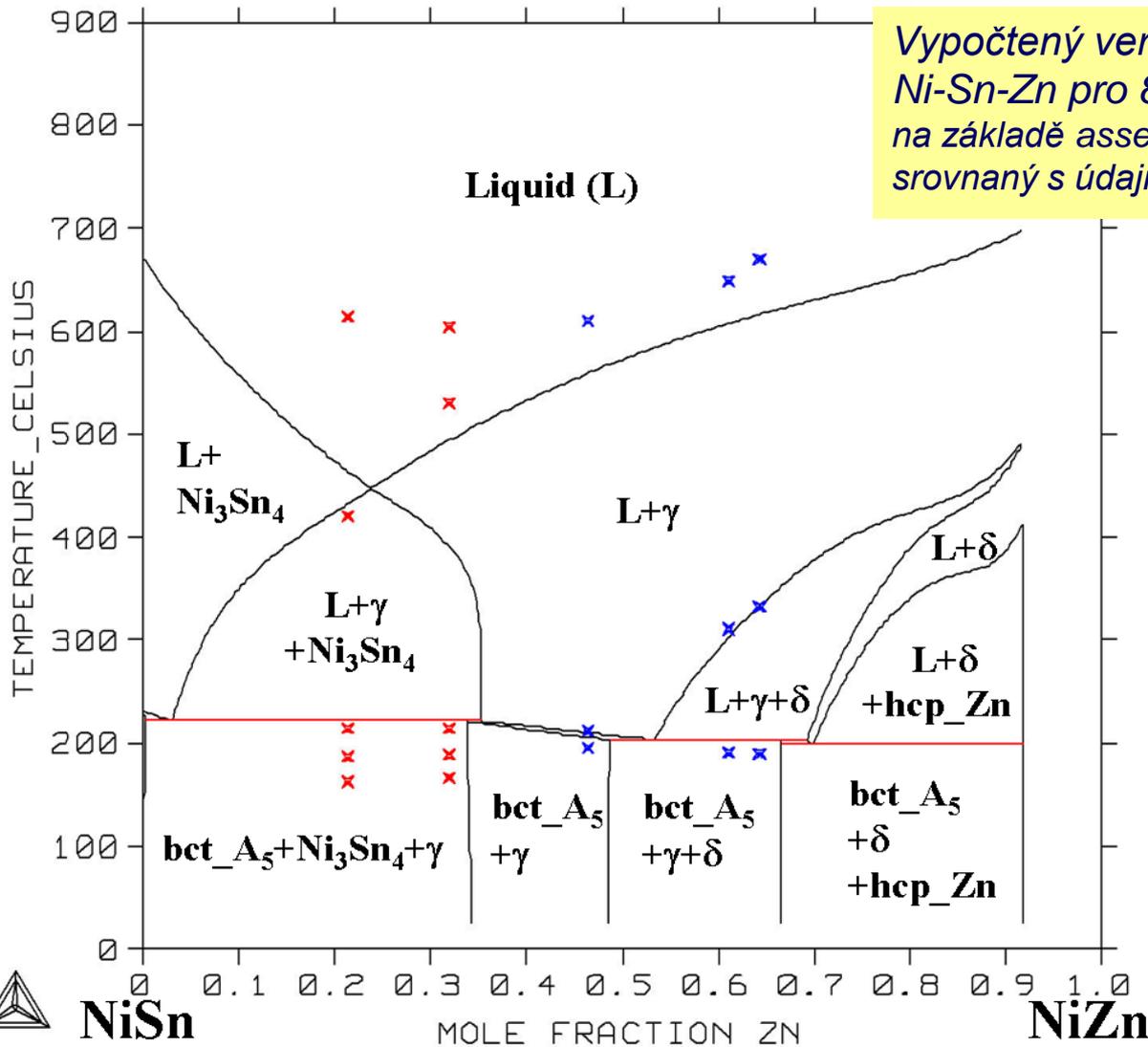
**Figure 1** Schematic phase diagram for a binary system with a eutectic phase transition  $\alpha + \beta \rightarrow \gamma$ , and the corresponding DSC curves for compositions A, B, C and D respectively

# Teplotní závislost



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

# 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

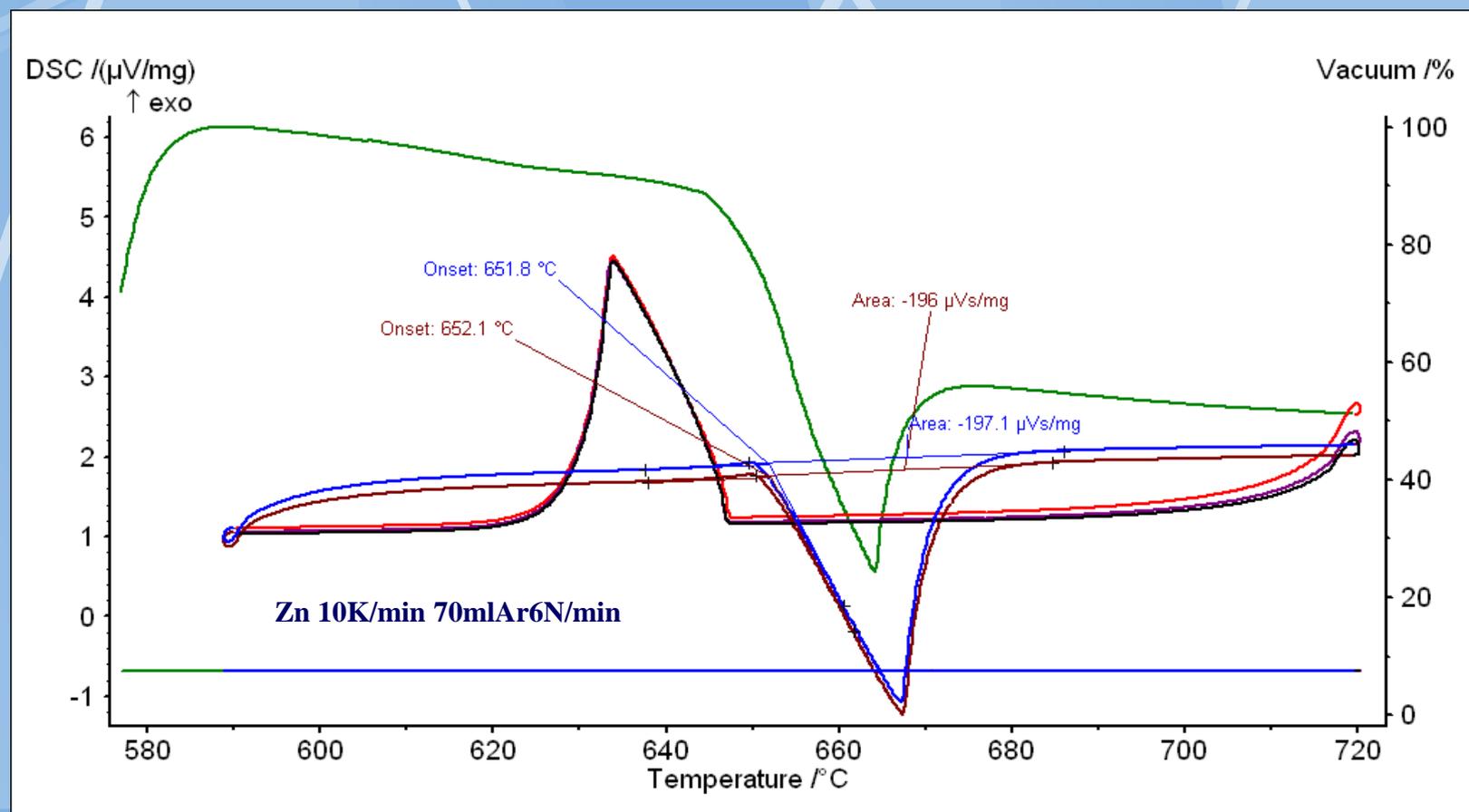


# Měření latentních tepel FT

Fázová transformace

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

A...plocha peaku u  
hf DSC



# 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.

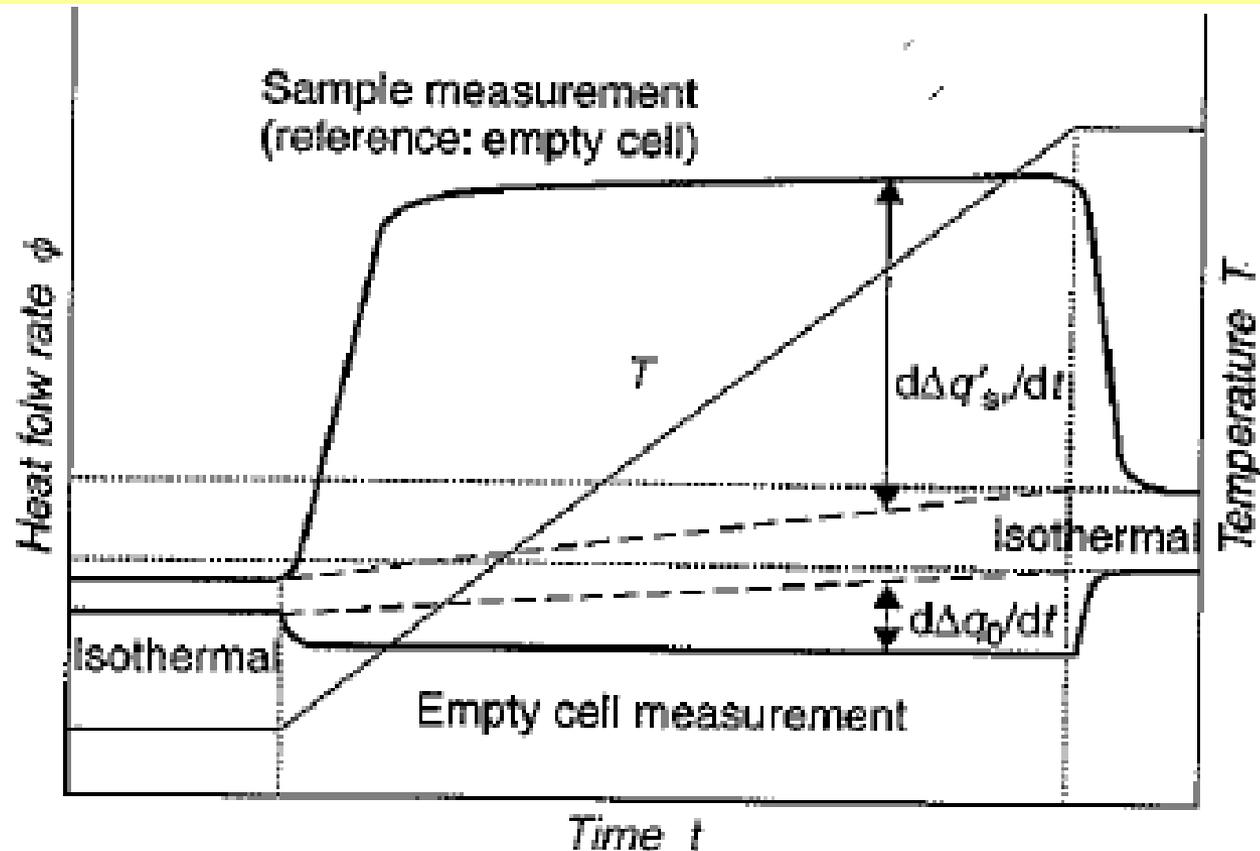


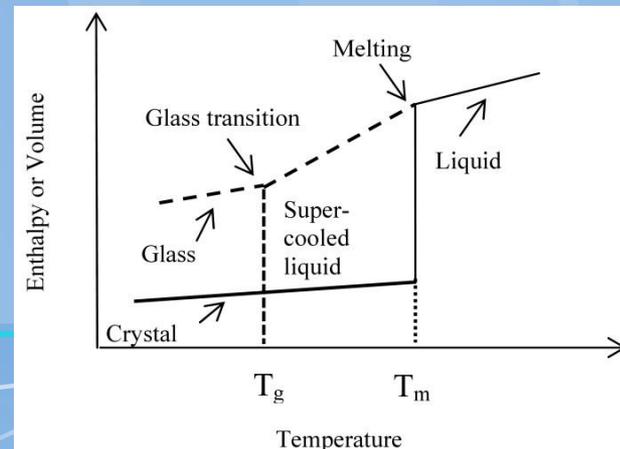
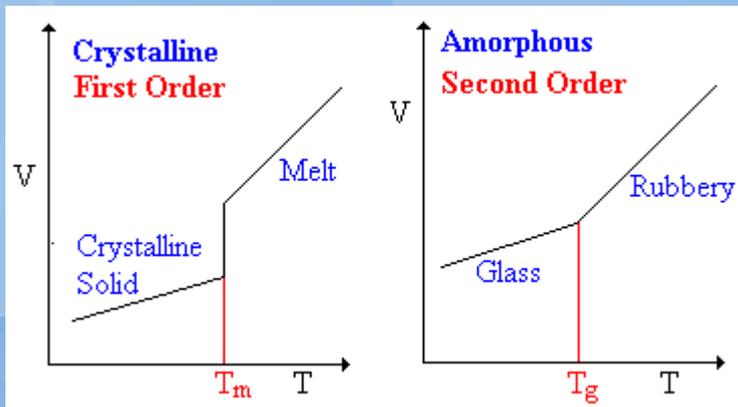
Figure 3 Schematic diagram of DSC output for heat capacity measurement

# 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.

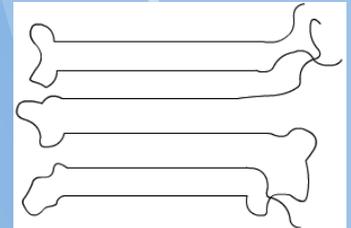
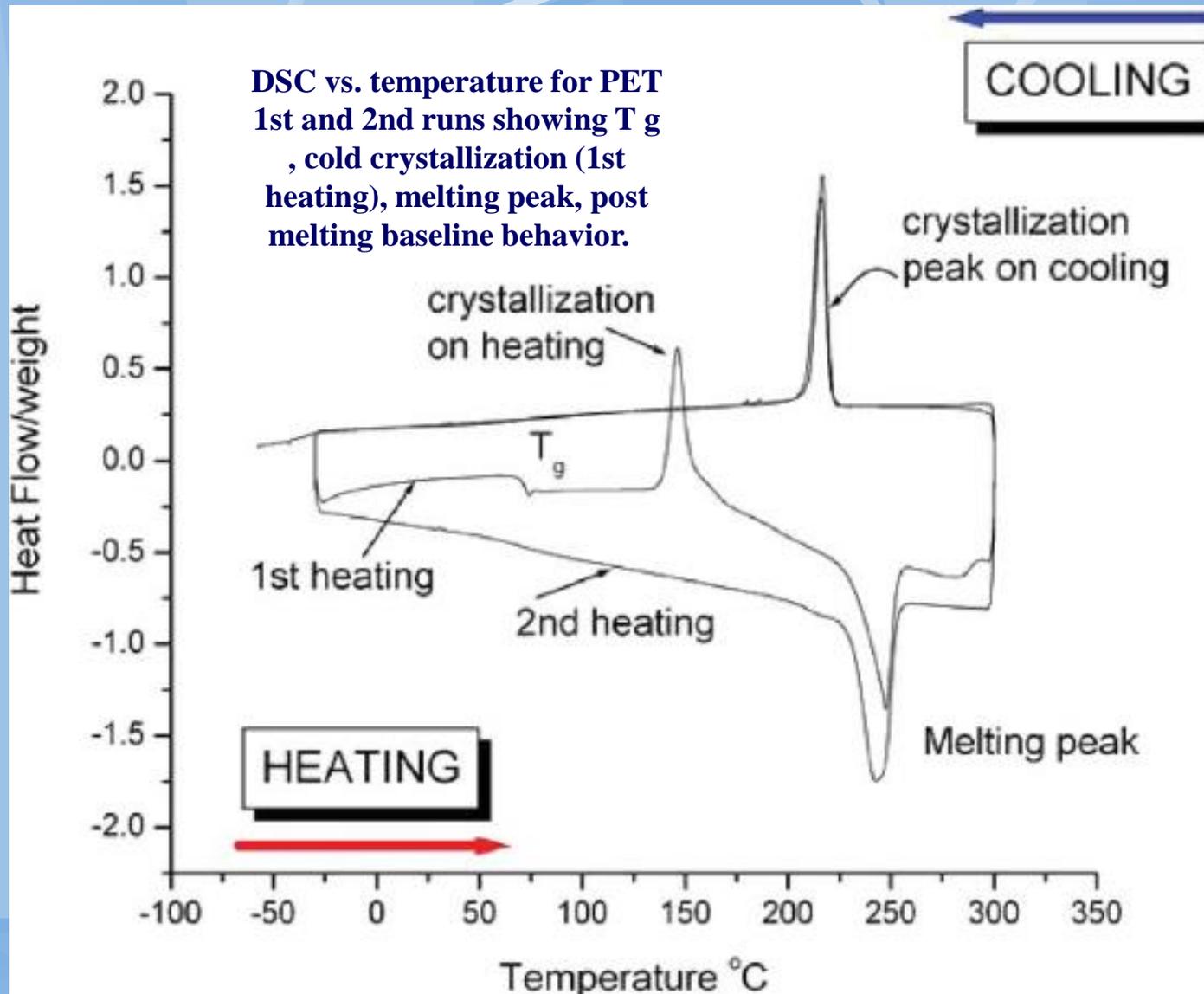


Polymer	$T_g$ (oC)
Polyethylene (LDPE)	-125
Polypropylene (atactic)	-20
Poly(vinyl acetate) (PVAc)	28
Poly(ethyleneterephthalate) (PET)	69
Poly(vinyl alcohol) (PVA)	85
Poly(vinyl chloride) (PVC)	81
Polypropylene (isotactic)	100
Polystyrene	100
Poly(methylmethacrylate) (atactic)	105



# 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**



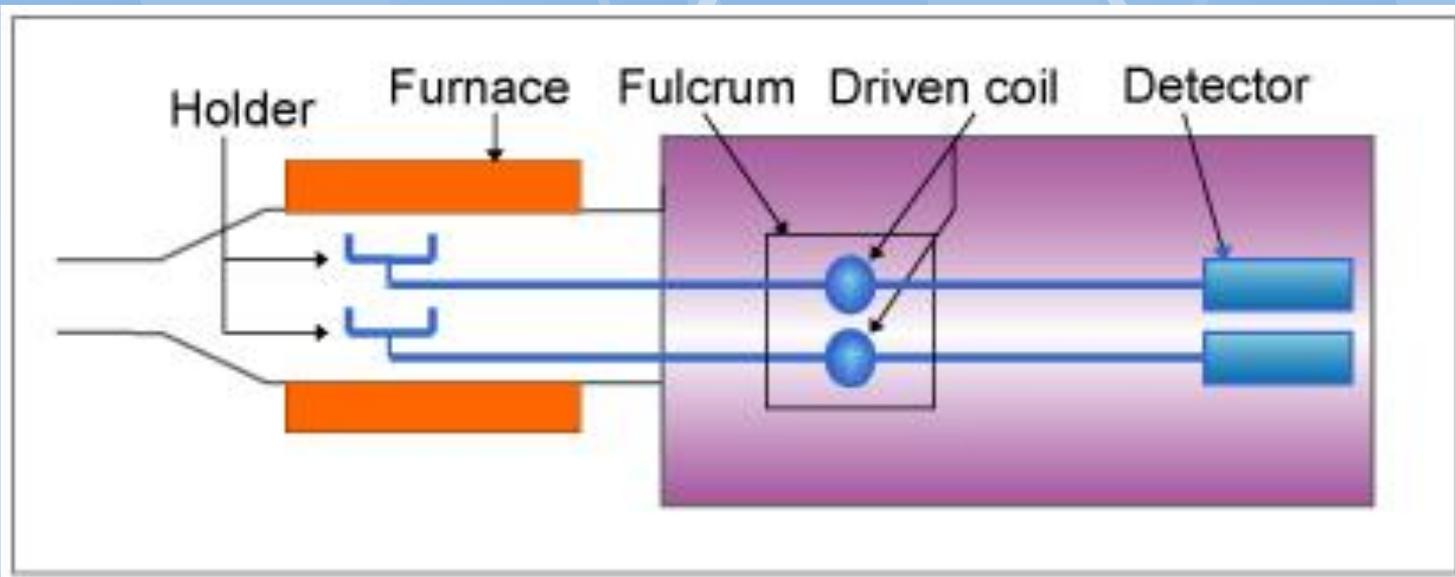
**Semikrystalický stav**

# Další metody TA

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

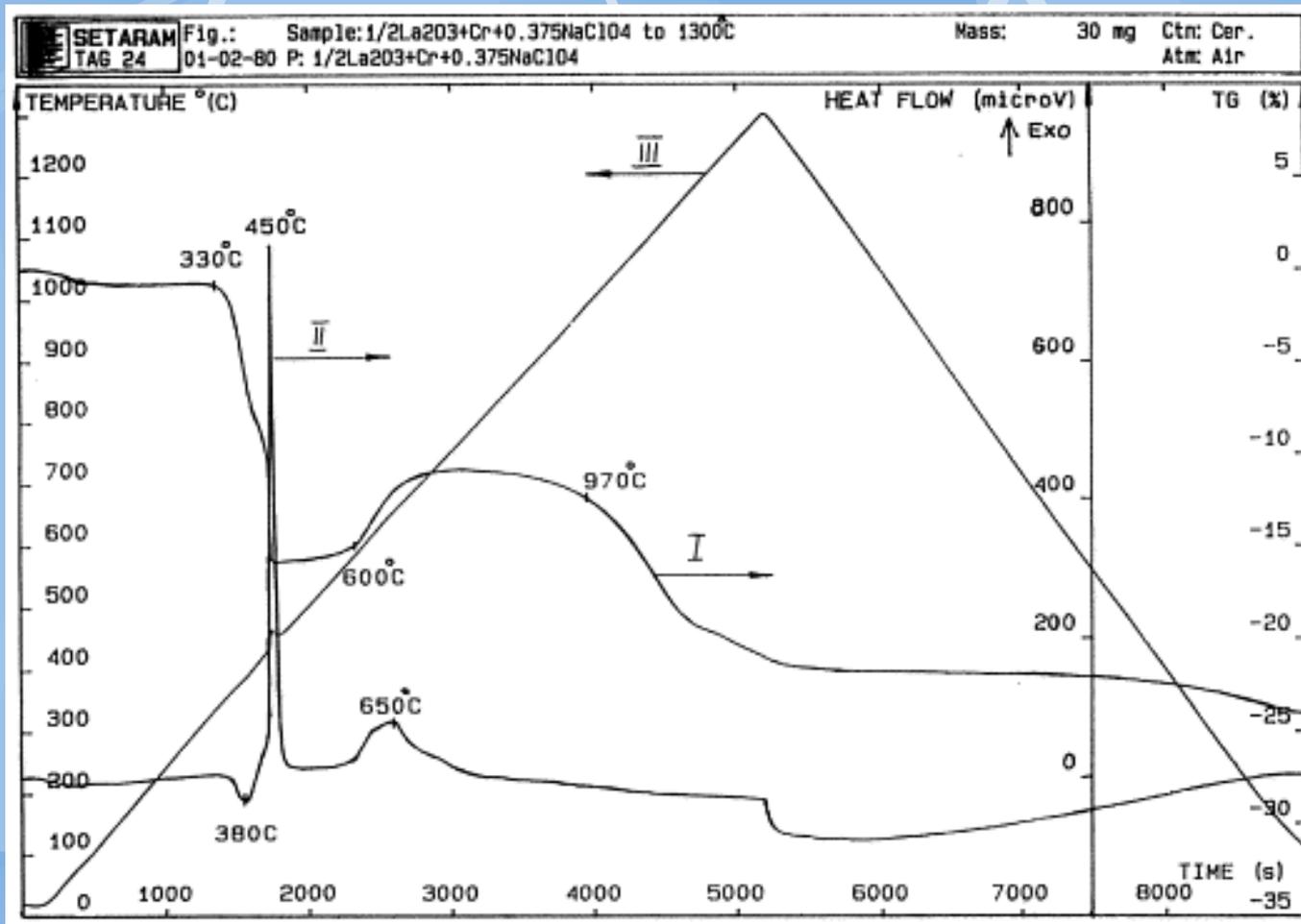
# ICTAC definice Termogravimetrie (TGA)

A technique in which the mass of the sample is monitored against time or temperature while the temperature of the sample, in a specified atmosphere, is programmed.



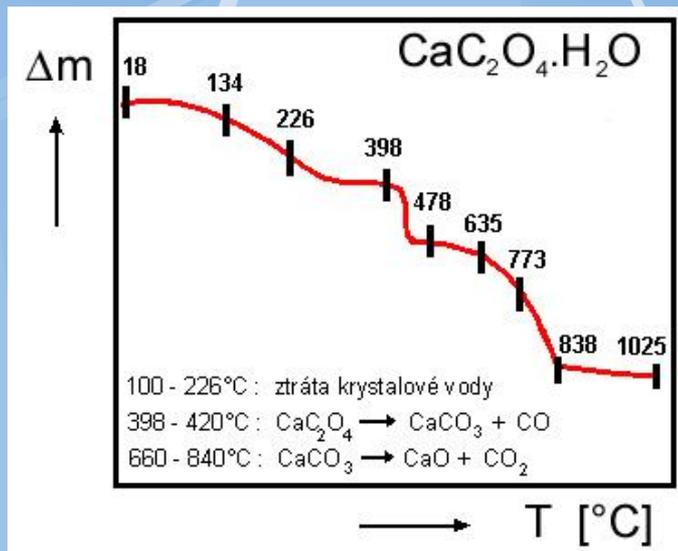
# Princip

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

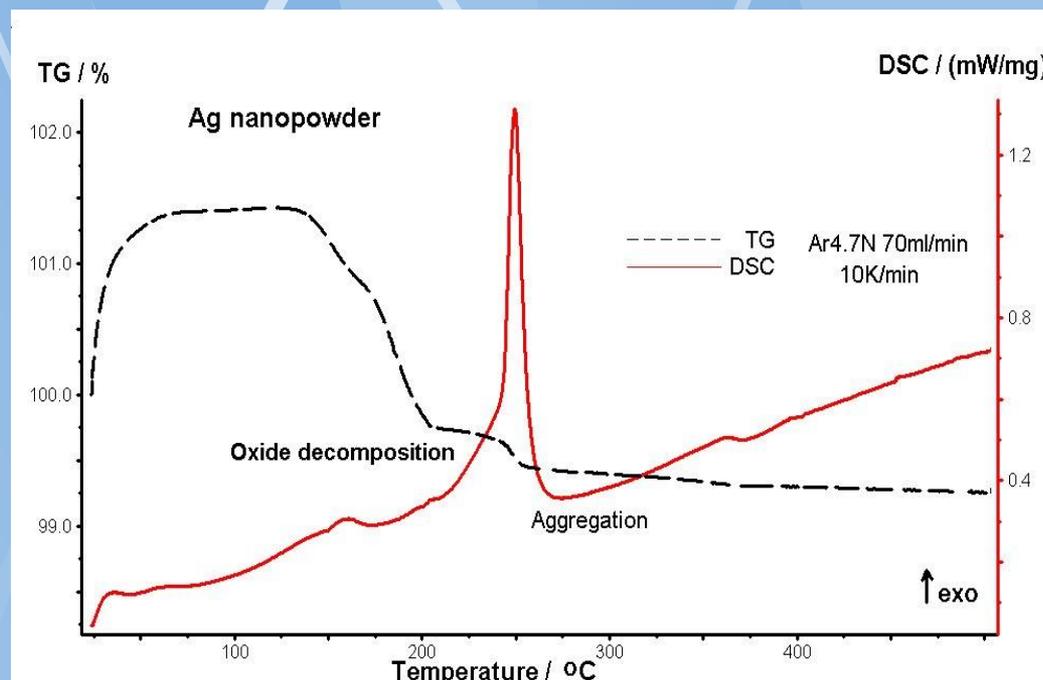


# Termogravimetrie (TG)

- Často kombinováno s DTA nebo DSC



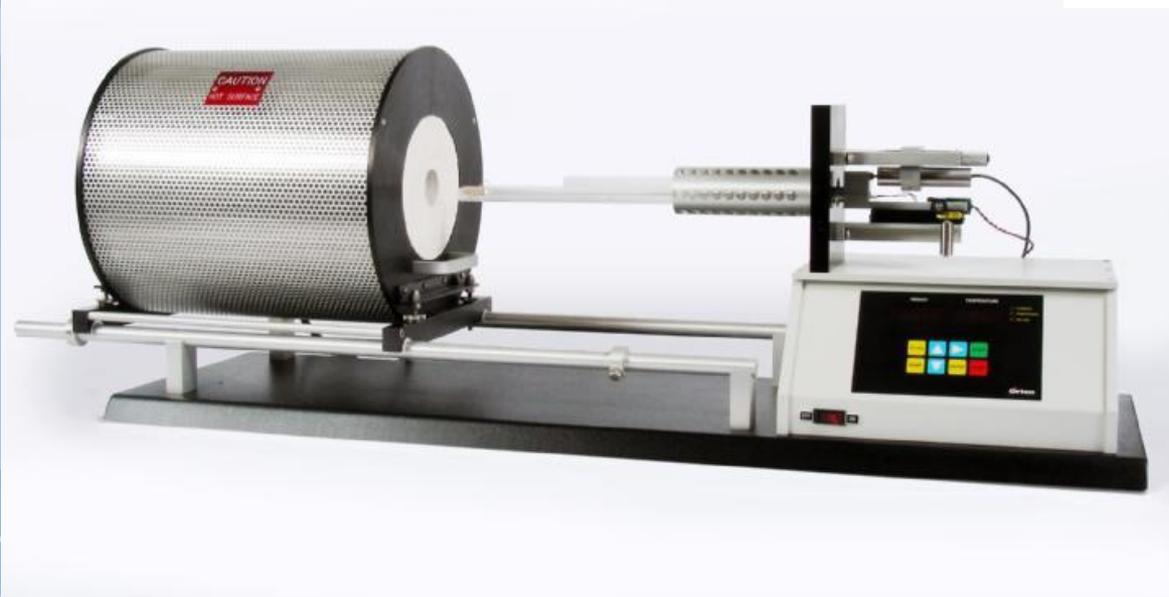
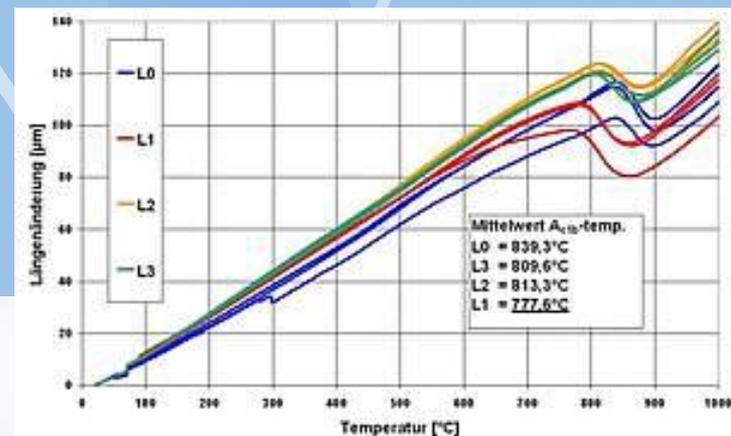
**Obr.13: Termogram  
šřavelanu vápenatého**



**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.)

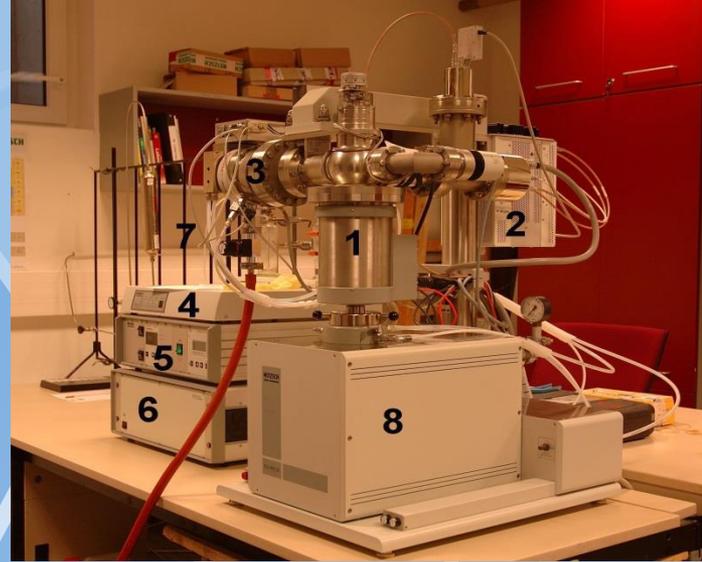


**STA/QMS**



**STA/FTIR**

# Simultánní termická analýza na Ústavu chemie



● Přístroje:

Netzsch: STA409, STA449 (Ústav chemie)

UMI Košice: STA449+HS

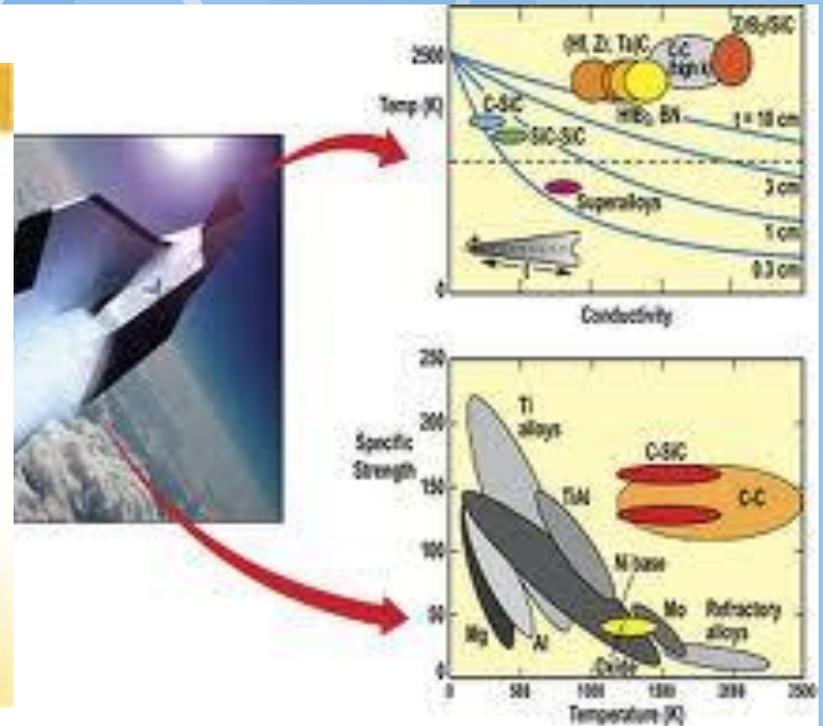
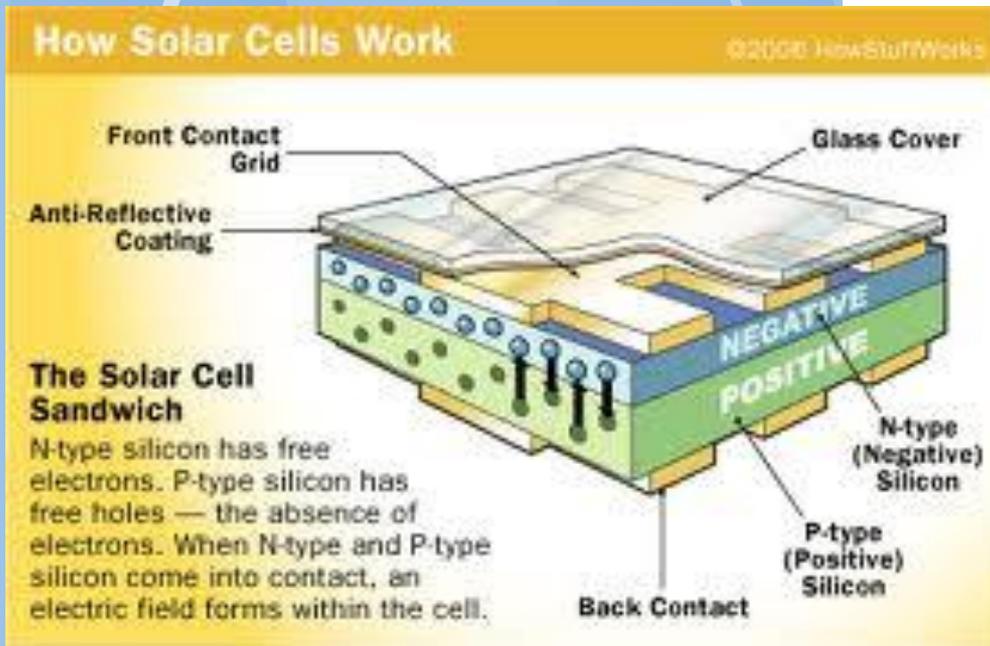


# Studijní materiály

- 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

