

C5060 Metody chemického výzkumu

Audio test:



P01 Termická analýza

Přednášející: Prof. Jiří Sopoušek

Ústav chemie

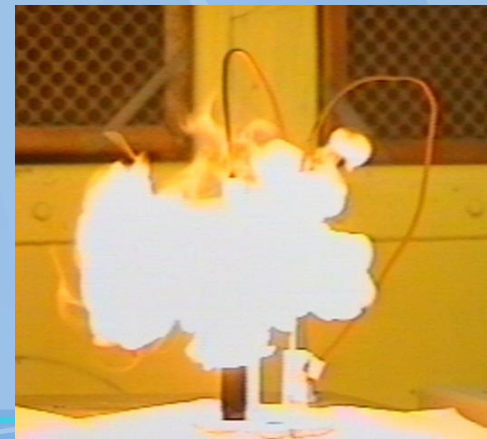
sopousek@mail.muni.cz

Tel. 549497138,



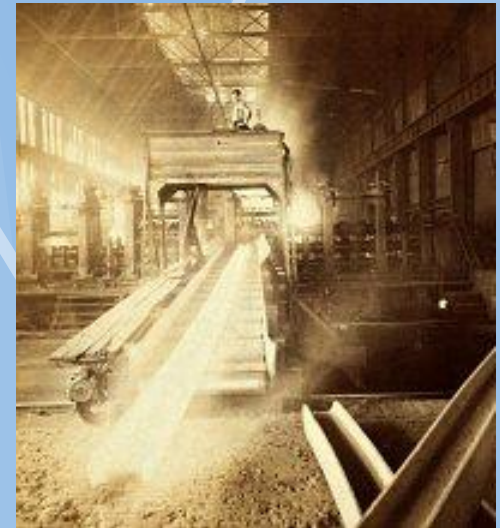
Obsah přednášky

- 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 (renesance)
- 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

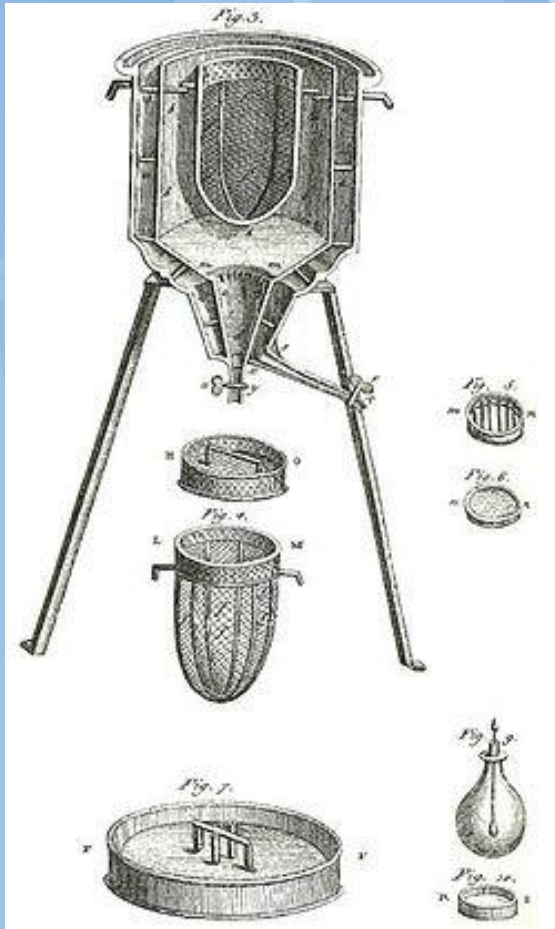
<http://www.fzu.cz/~sestak/yyy/ictacHistory.pdf>

Počátky kvantitativního měření

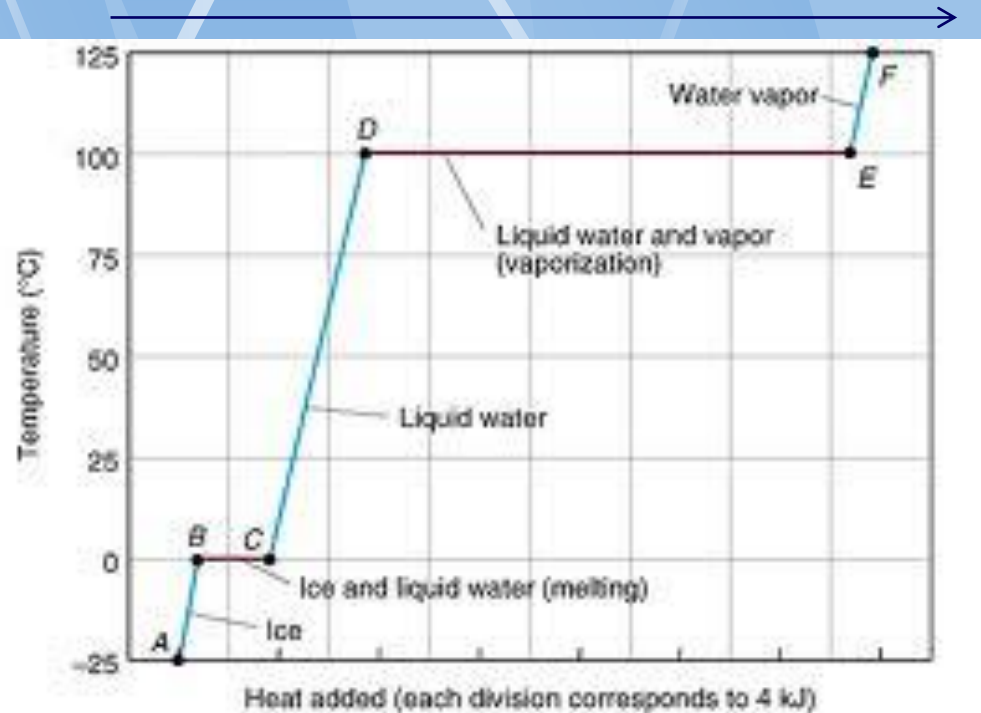
Stanovení tepelného obsahu (entalpie)

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)

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

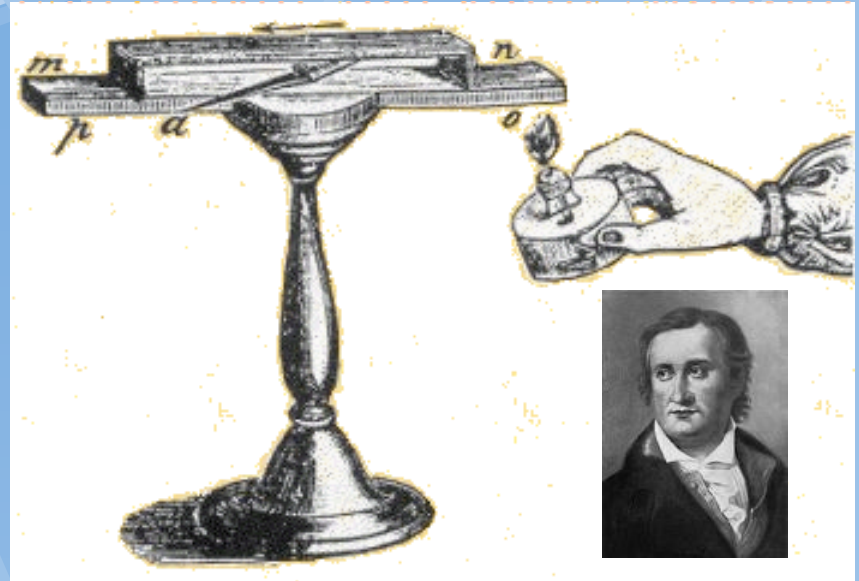
Vychází ze dvou základních referenčních bodů. Teplota 0 °F je nejnižší teplota, jaké se podařilo Fahrenheitovi dosáhnout (roku 1724) smícháním chloridu amonného, vody a ledu a 98 °F teplota lidského těla. Později byly referenční body upraveny na 32 °F pro bod mrazu vody a 212 °F bod varu vody. Tyto referenční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



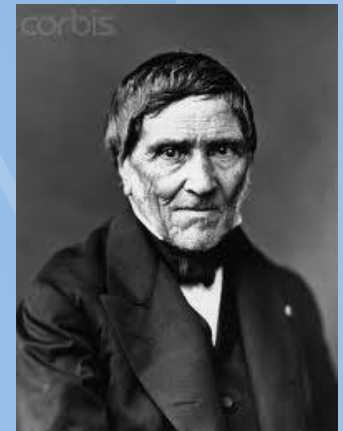
Celsius/°C	Fahrenheit/°F	Celsius/°C	Fahrenheit/°F
-50°	-58°	5°	41°
-45°	-49°	10°	50°
-40°	-40°	15°	59°
-35°	-31°	20°	68°
-30°	-22°	25°	77°
-25°	-13°	30°	86°
-20°	-4°	35°	95°
-15°	5°	40°	104°
-10°	14°	45°	113°
-5°	23°	50°	122°
0°	32°	55°	131°

Historie termočlánu

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



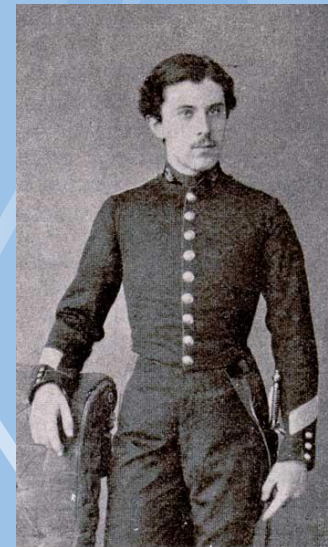
1826- Antoine Char Becquerel využití Seebeckova efektu pro měření teploty, objev nejlepšího spoje Pt/Pd měření do 1350stC. Pomluva o nefunkčnosti Profesorem C. S. M. Pouillet, Paris. Efekt rehabilitoval až syn Becquerela Edmont.



1872 Měření EMF termočlánku Ir/Pt
Professor Peter Tait of Edinburgh, vznik
přesného pyrometru.

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

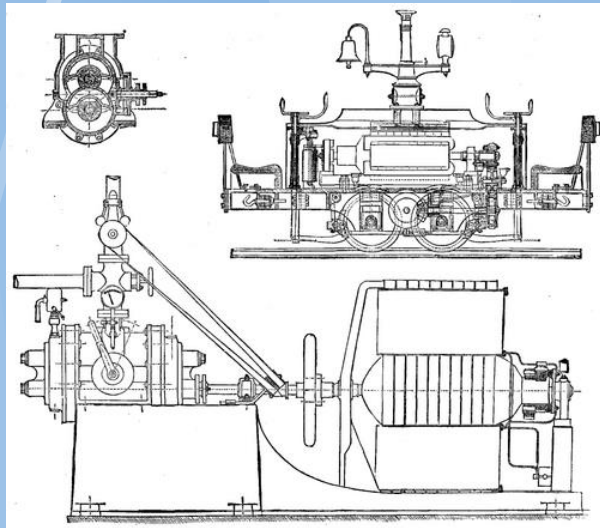
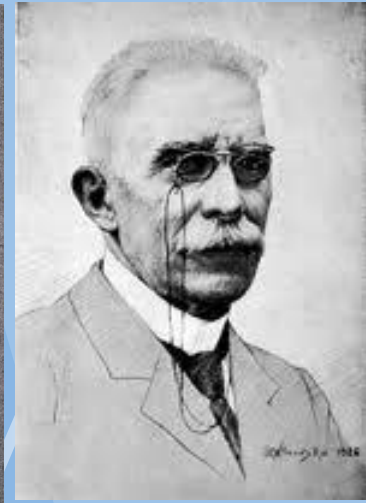
1871 Odporový Pt termometr (Roberts-
Austen a Sir William Siemens).



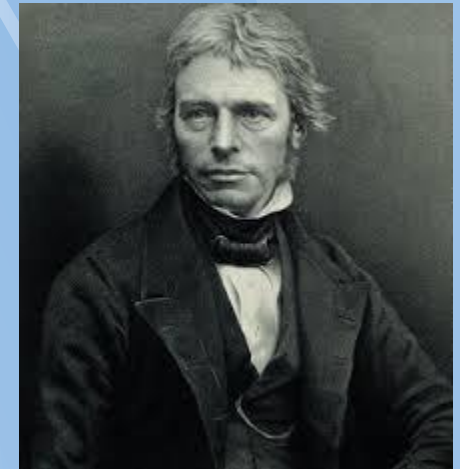
Cliché Franck)

Henry LE CHATELIER

Élève à l'École Polytechnique
(1869-1871)



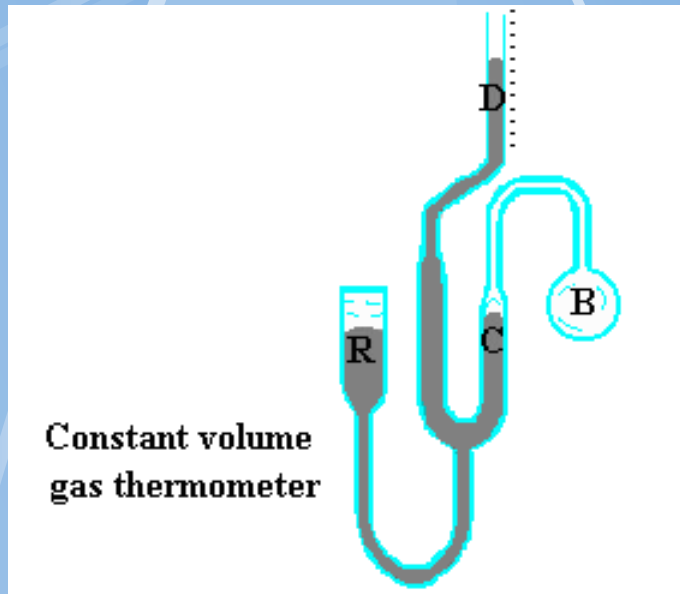
Siemens history



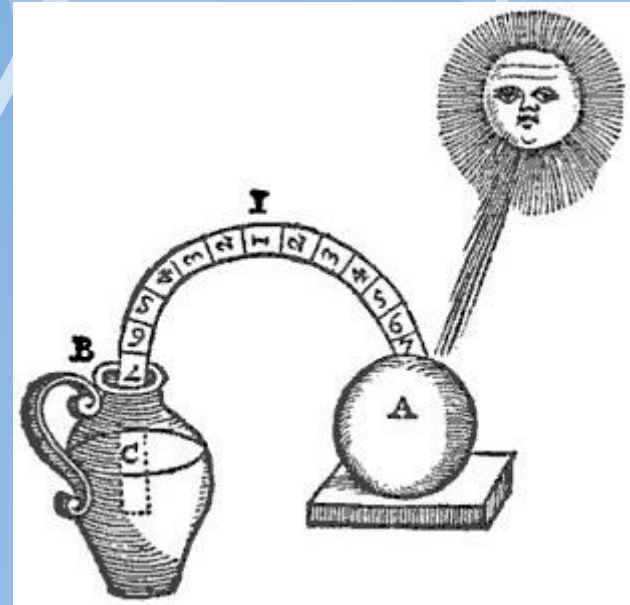
Faraday
8

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

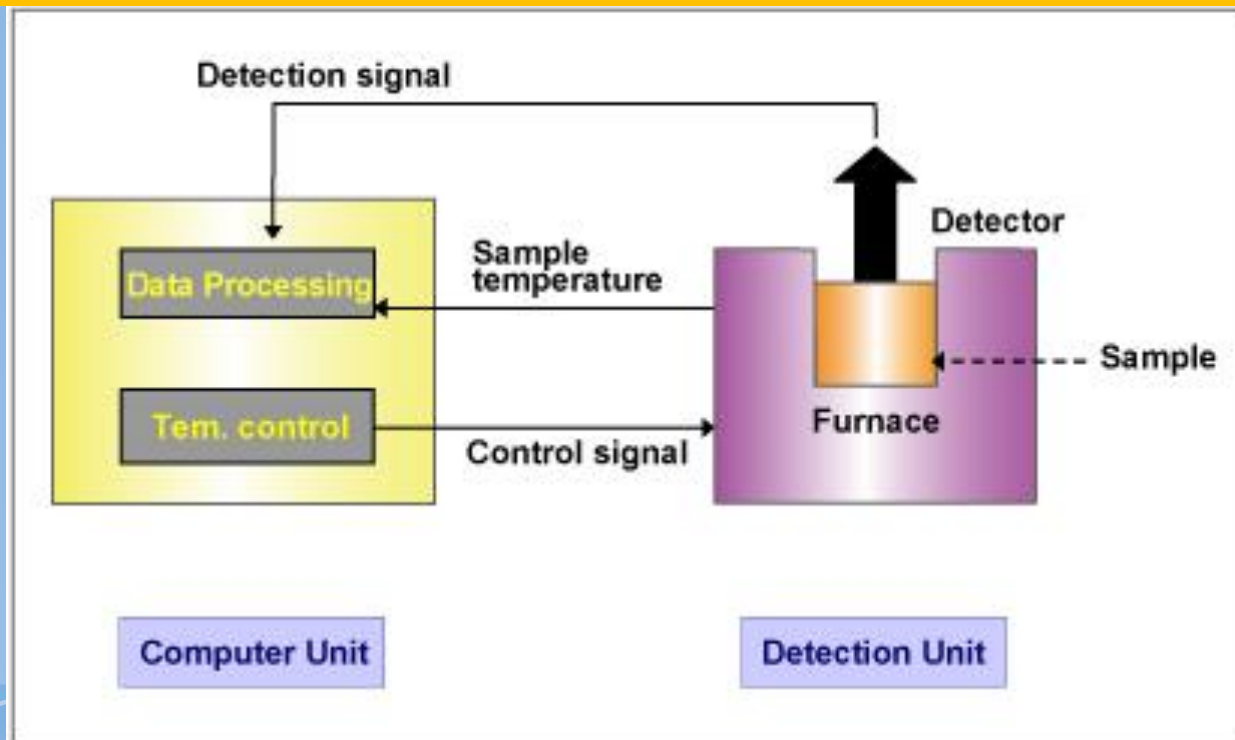


Historie firmy
SETARAM:
<http://www.setaram.com/history-setaram/>

Definice termické analýzy

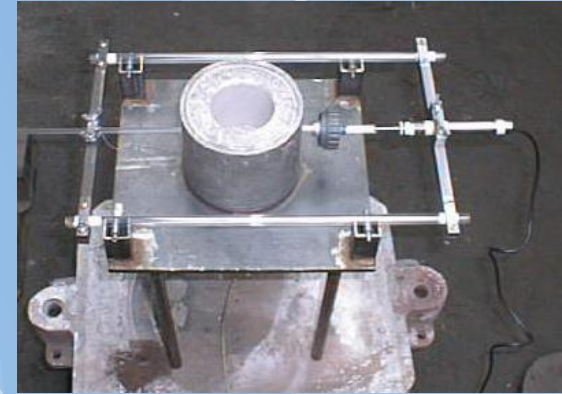
ICTAC (International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry, 1991):

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

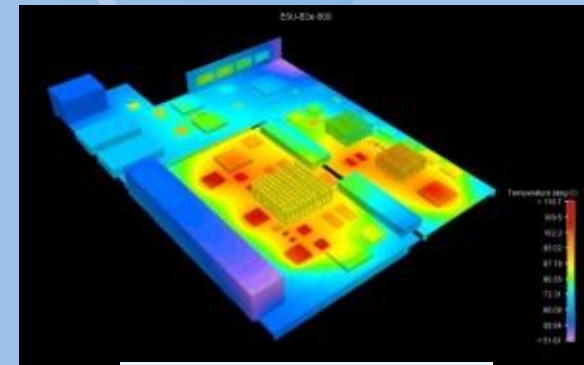


Termická analýza se zabývá

- 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

°C or μV^*

Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Enthalpy

$W = J/sec$

Thermogravimerty (TG)

Mass

gram

Thermomechanical Analysis (TMA)

Deformation

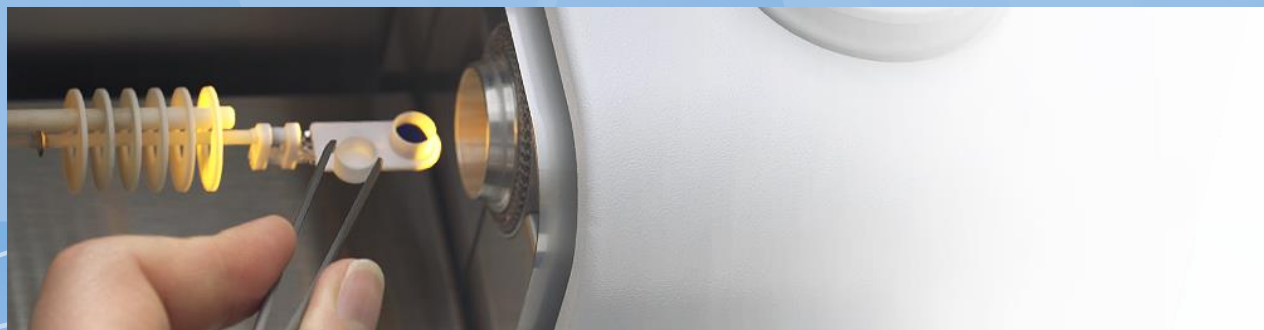
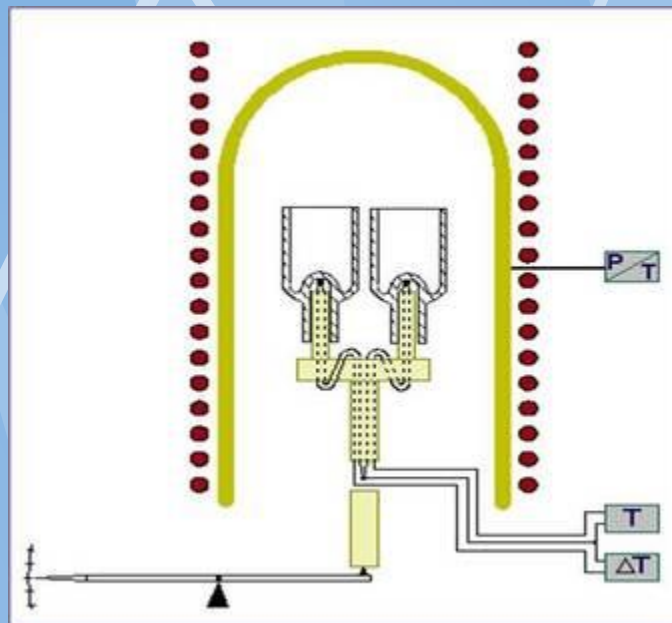
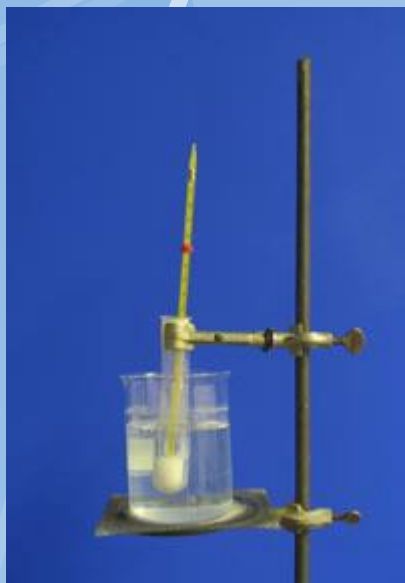
meter

Dynamic Mechanical Analysis (DMA)

Elasticity

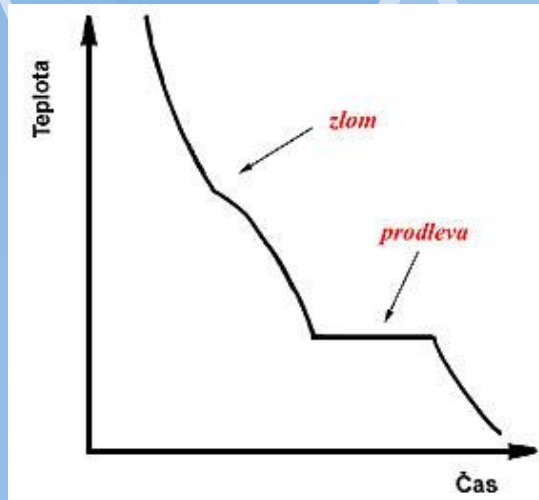
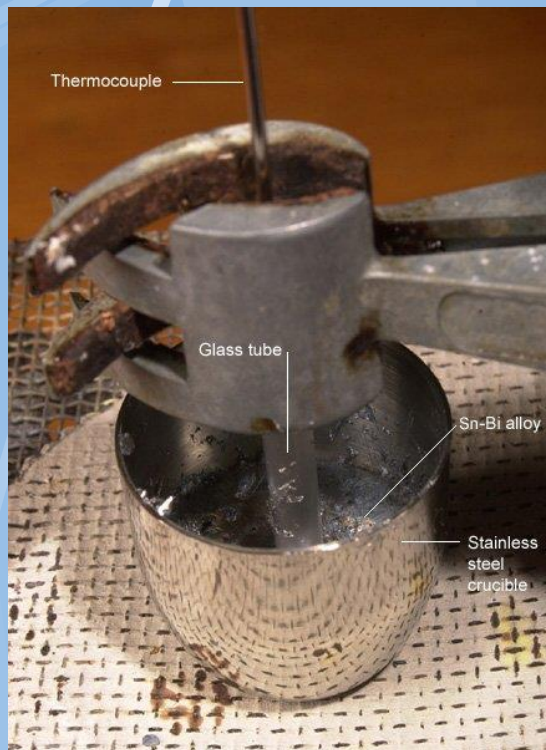
$Pa = N/m^2$

Přehled (a vývoj) metod termické analýzy



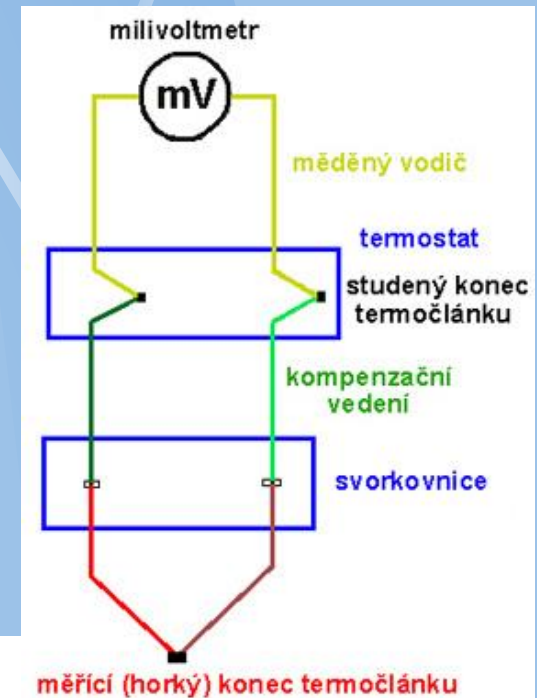
KLASICKÁ TERMICKÁ ANALÝZA (TA)

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

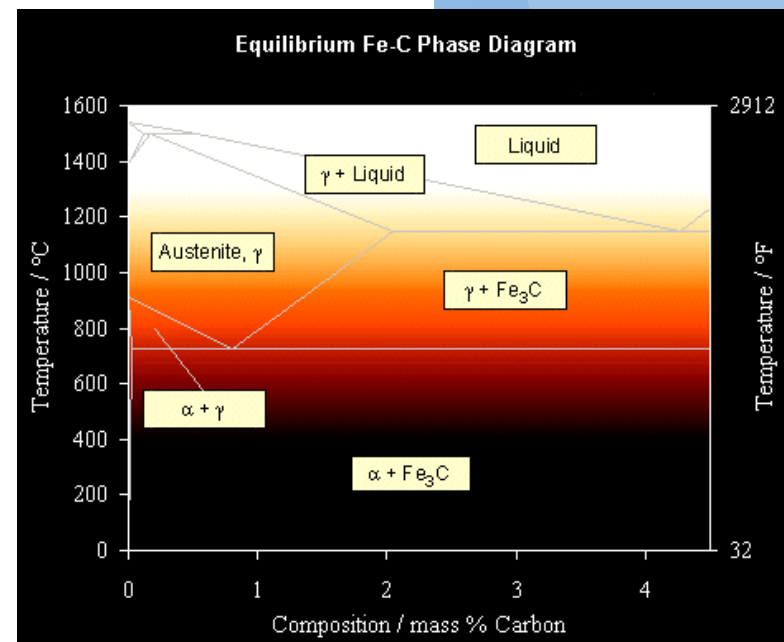
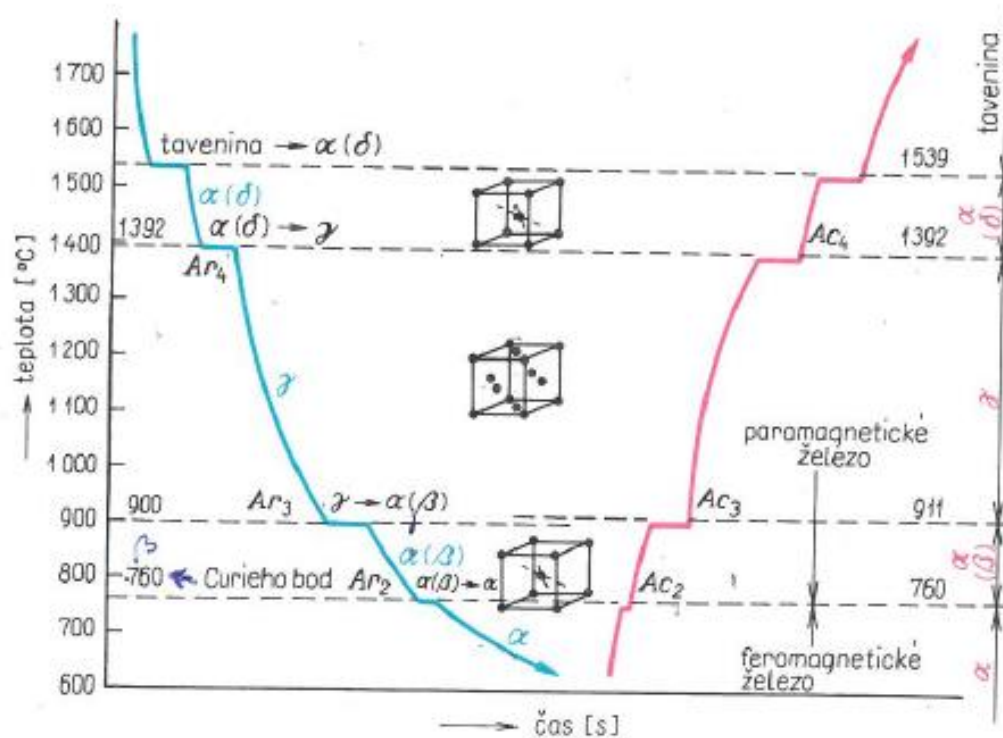


Obr.1: křivka chladnutí

**Typické
zapojení
termočlánu**



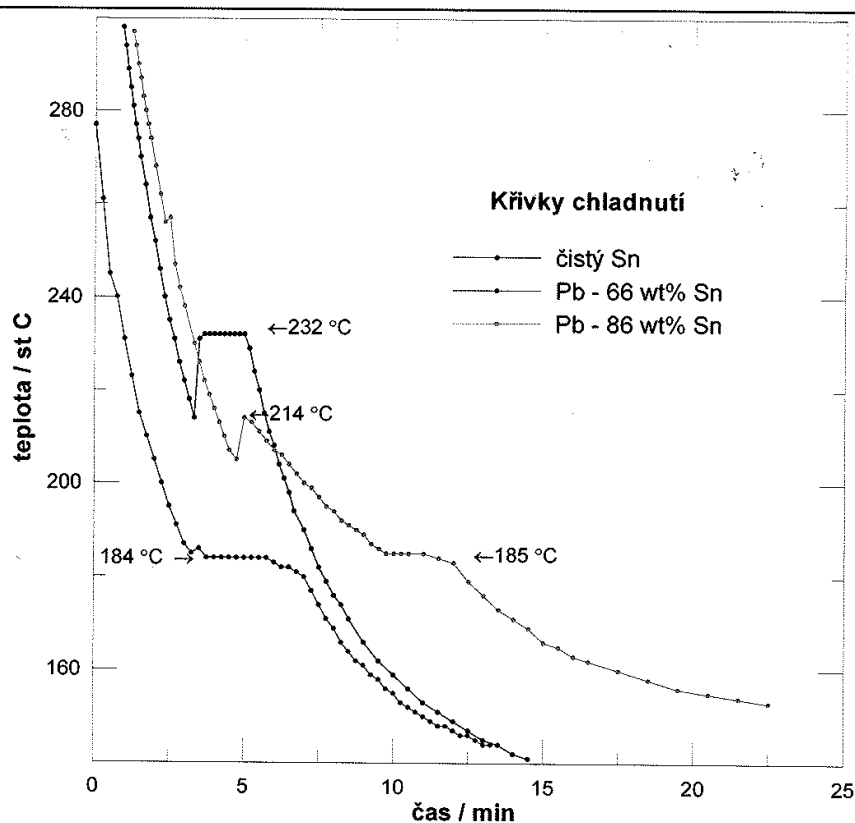
Křivky chladnutí a ohřevu čistého Fe



Křivky chladnutí a ohřevu slitiny Sn-Pb

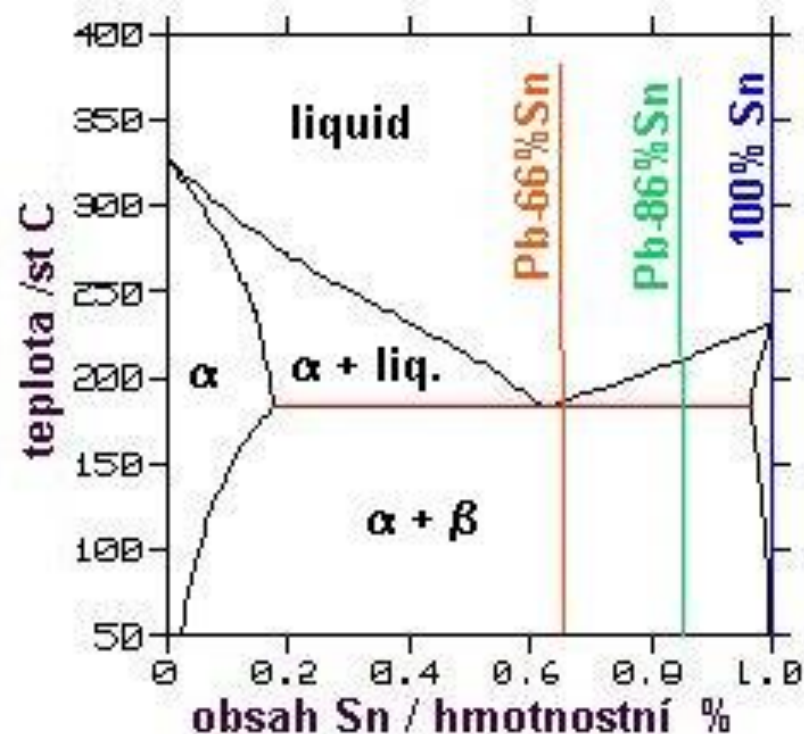
Jedna z prvních metod
stanovování fázových diagramů
slitin

Fázový diagram Pb-Sn

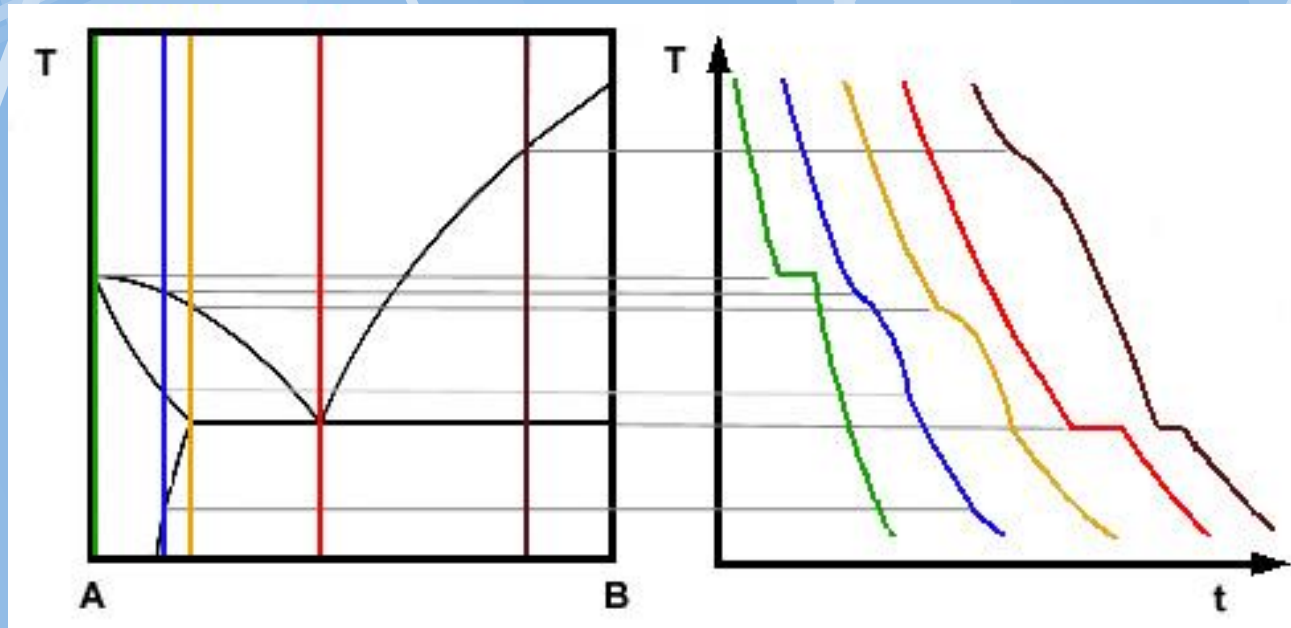


OBR. 2.: Experimentální křivky chladnutí čistého kovu, slitiny blízké eutektiku a nadeutektické slitiny s efekty podchlazení taveniny.

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



Základní vyhodnocení křivek chladnutí slitin měřených TA

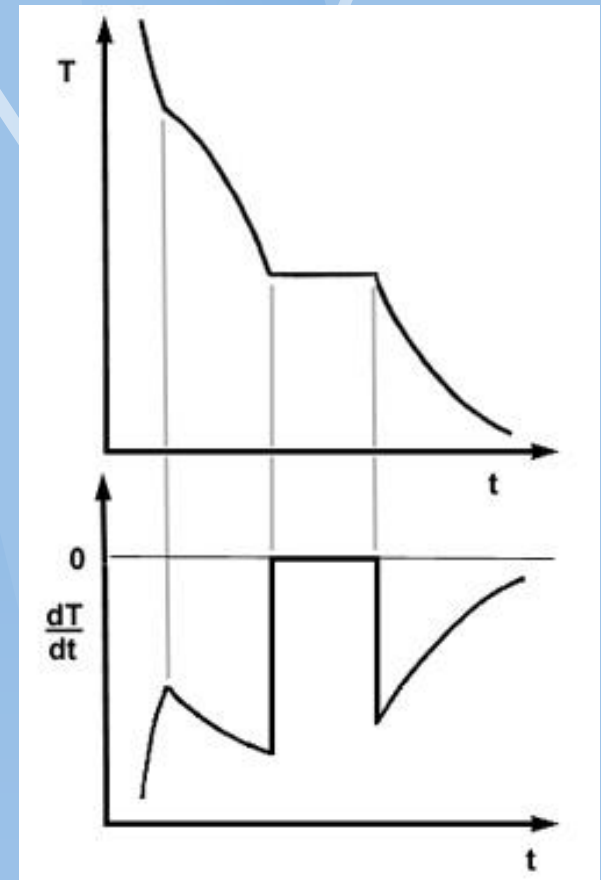


**Obr.7: Vliv chemického složení systému na tvar
ochlazovací křivky pro binární stavový diagram s
eutektickou rovnováhou**

Možnosti zvýšení přesnosti měření klasické TA

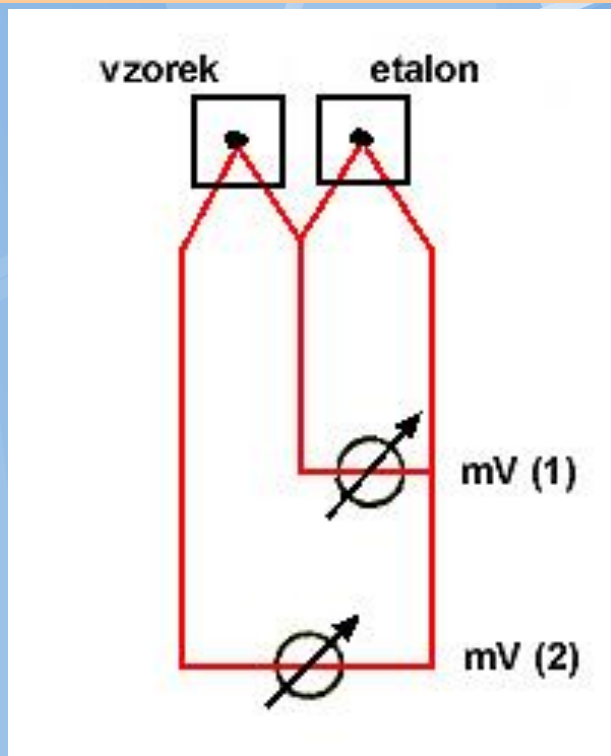
- **Kvalitnější experiment**
(lepší termočlánek, přestup tepla, eliminace okolí, vhodná rychlost chladnutí, inertní atmosféra, ...)
- **Interpretace dat** – derivace signálu (diferenciální termická analýza dTA)
- **Změna uspořádání měření**

Reference, lineární scan
teploty

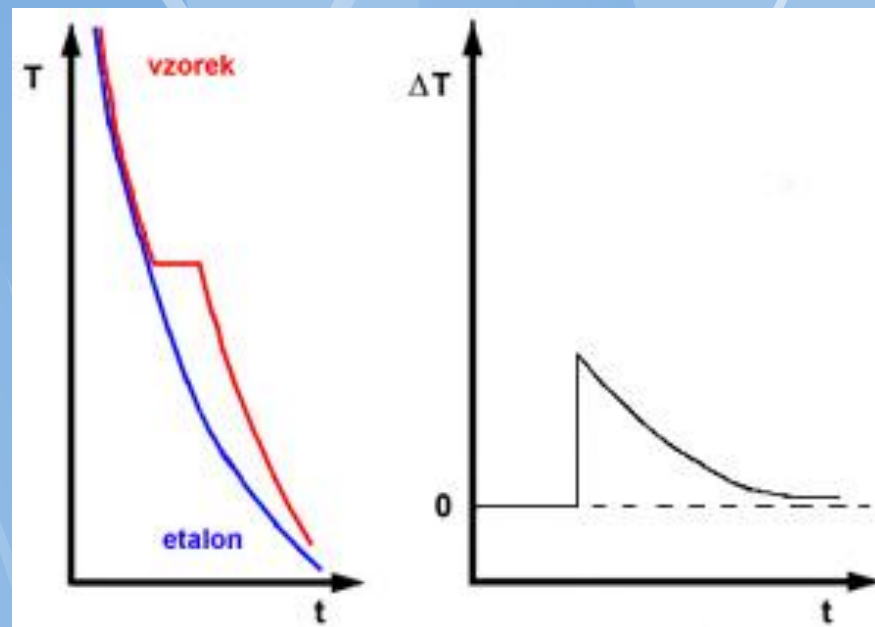


Diferenční termická analýza (DTA)

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



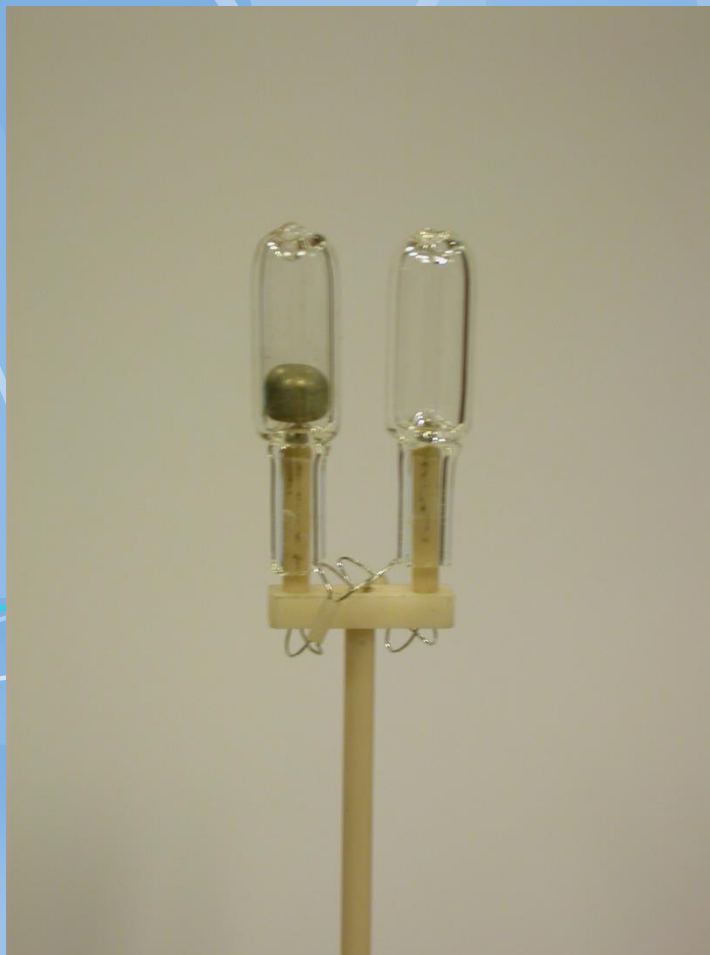
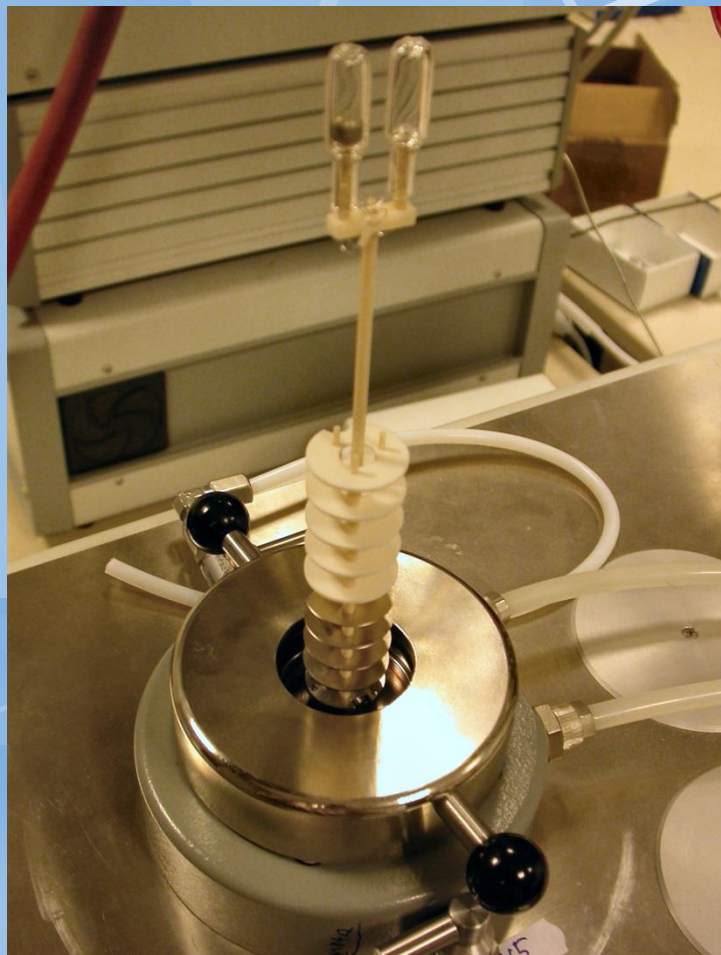
Obr.3: Schéma zapojení termočlánků u DTA



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

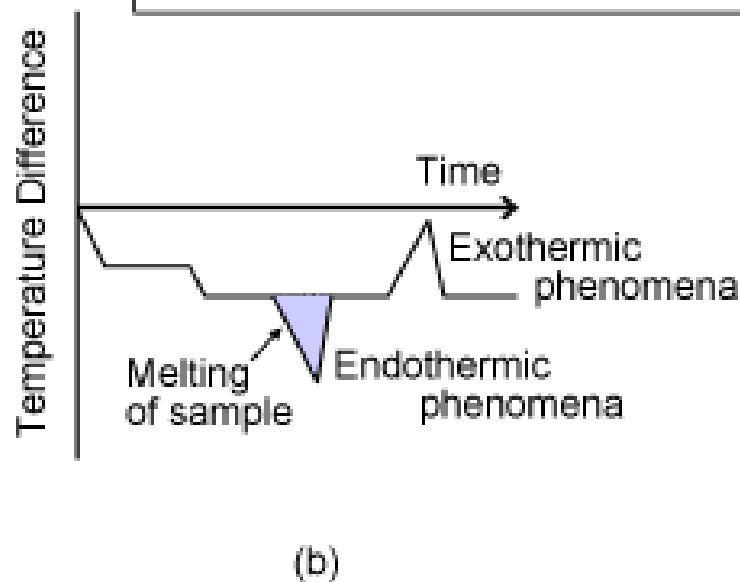
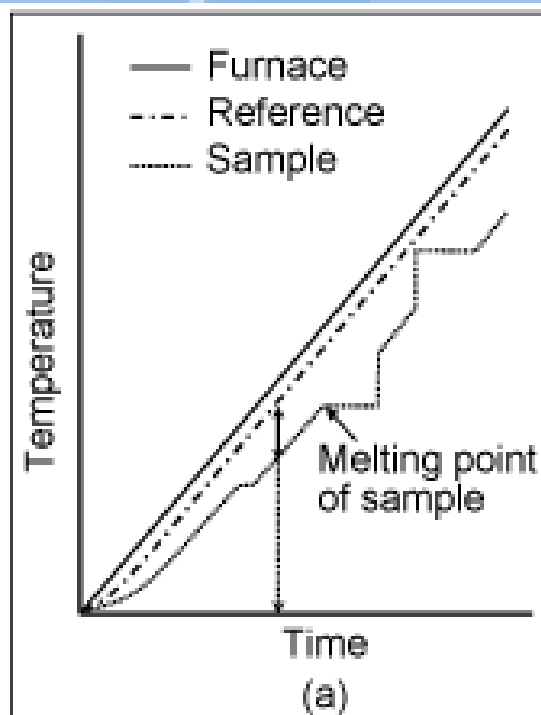
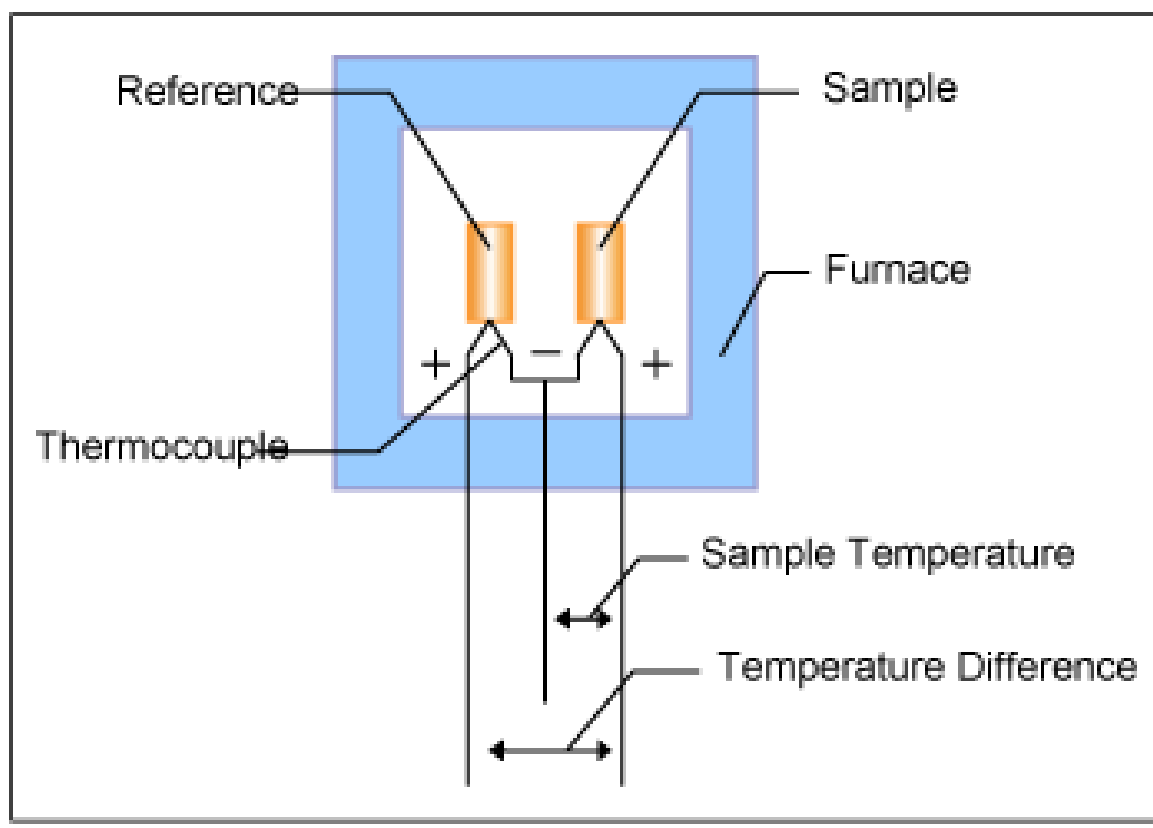
DTA Ampule pro STA 409 Netzsch



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

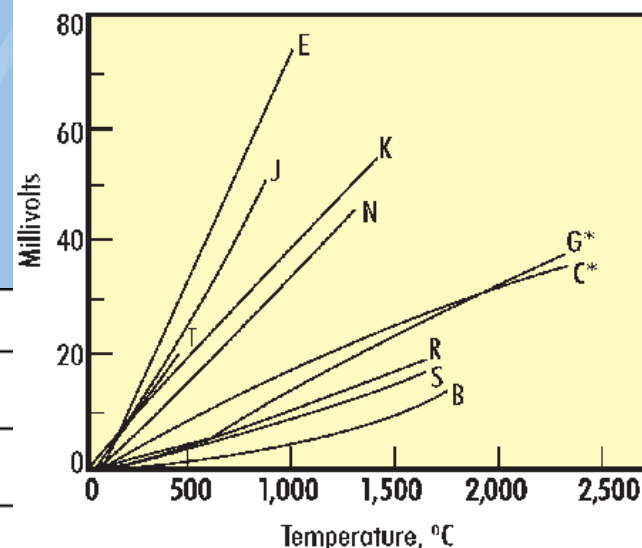
Signál DTA

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 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

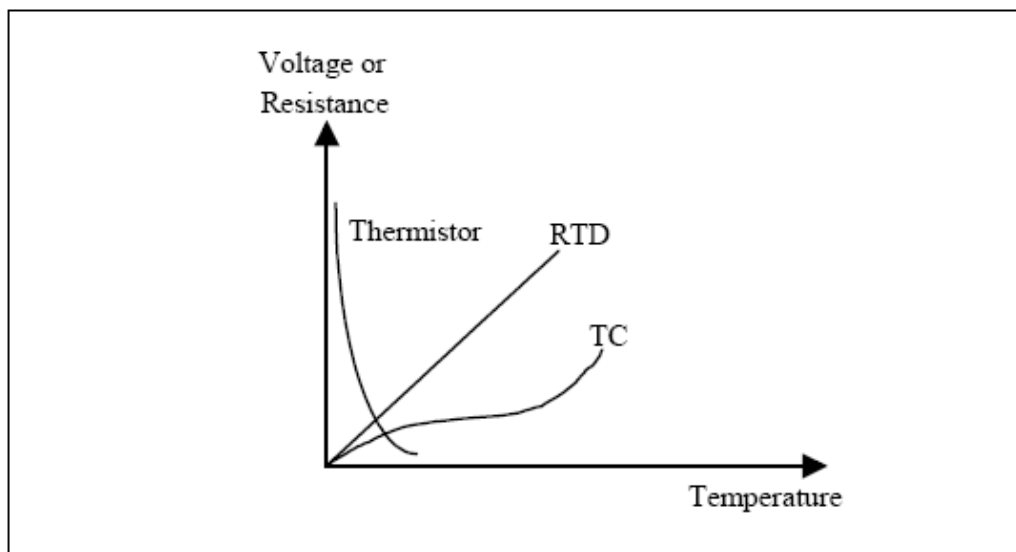
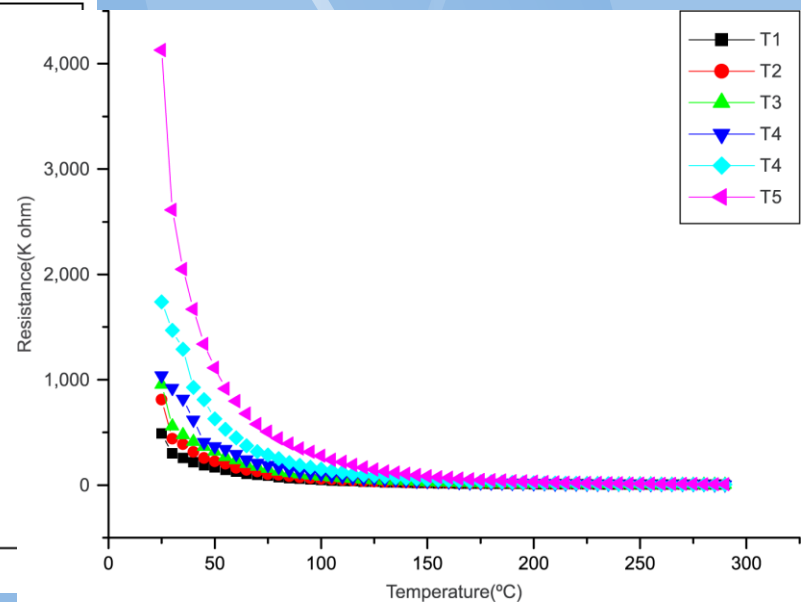
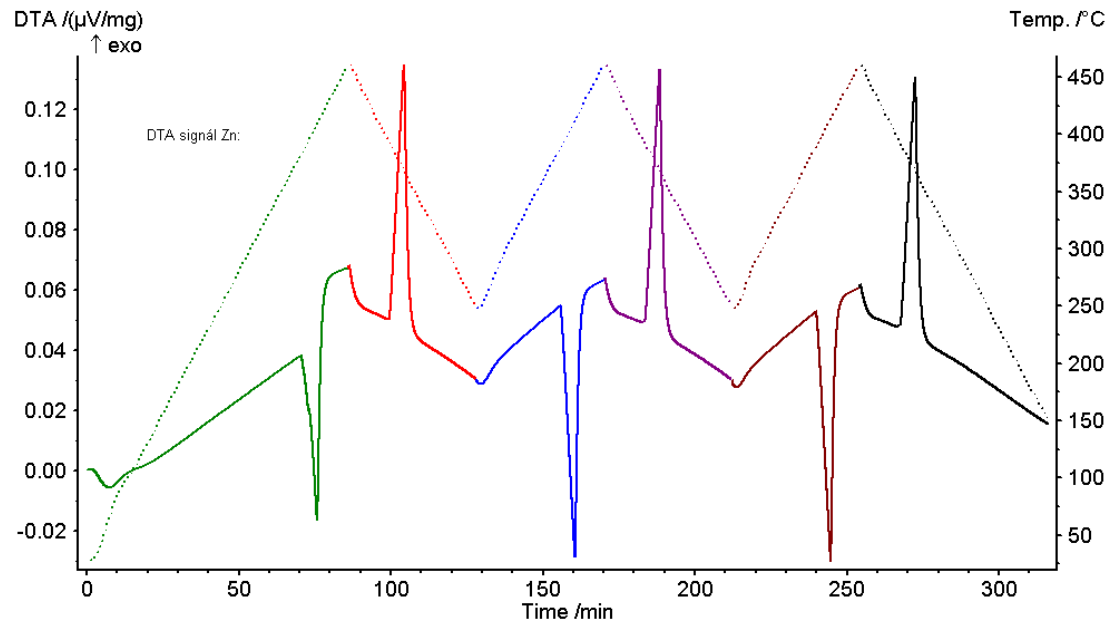


Figure 7-19. Comparison of TC, RTD, and thermistor



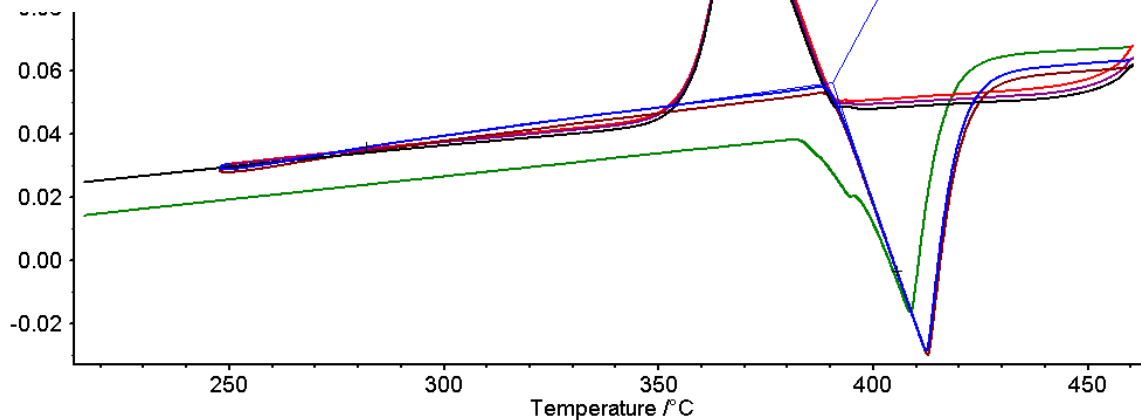
Termistory: Oxidy, křehké, laciné, ale nelineární

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 ☹️

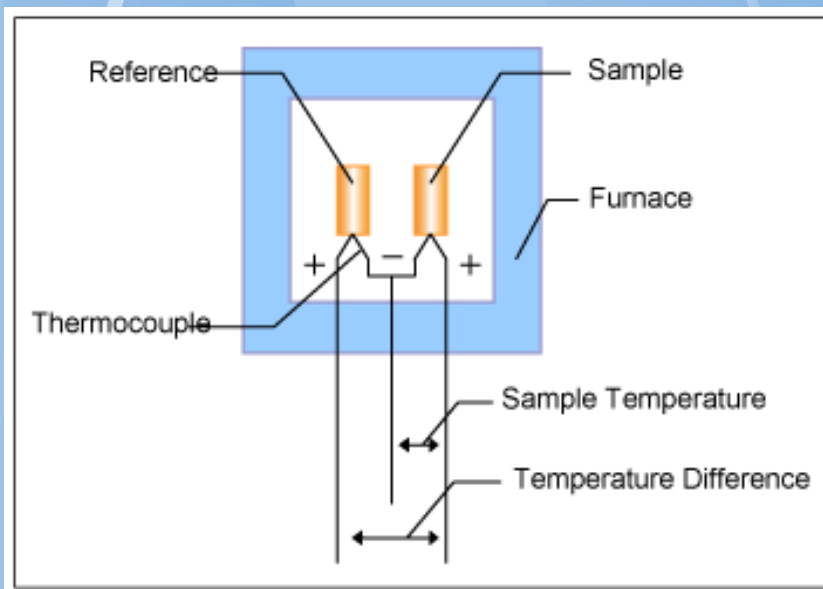
- Malá citlivost pro stanovení tepelných efektů (nelze stanovit C_p a změny entalpie)



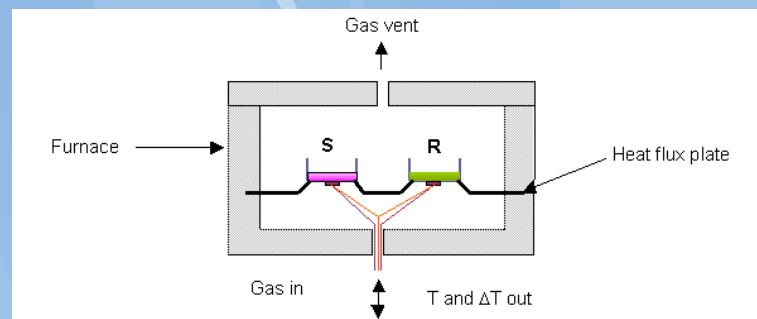
Vylepšení DTA na DSC

- 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)

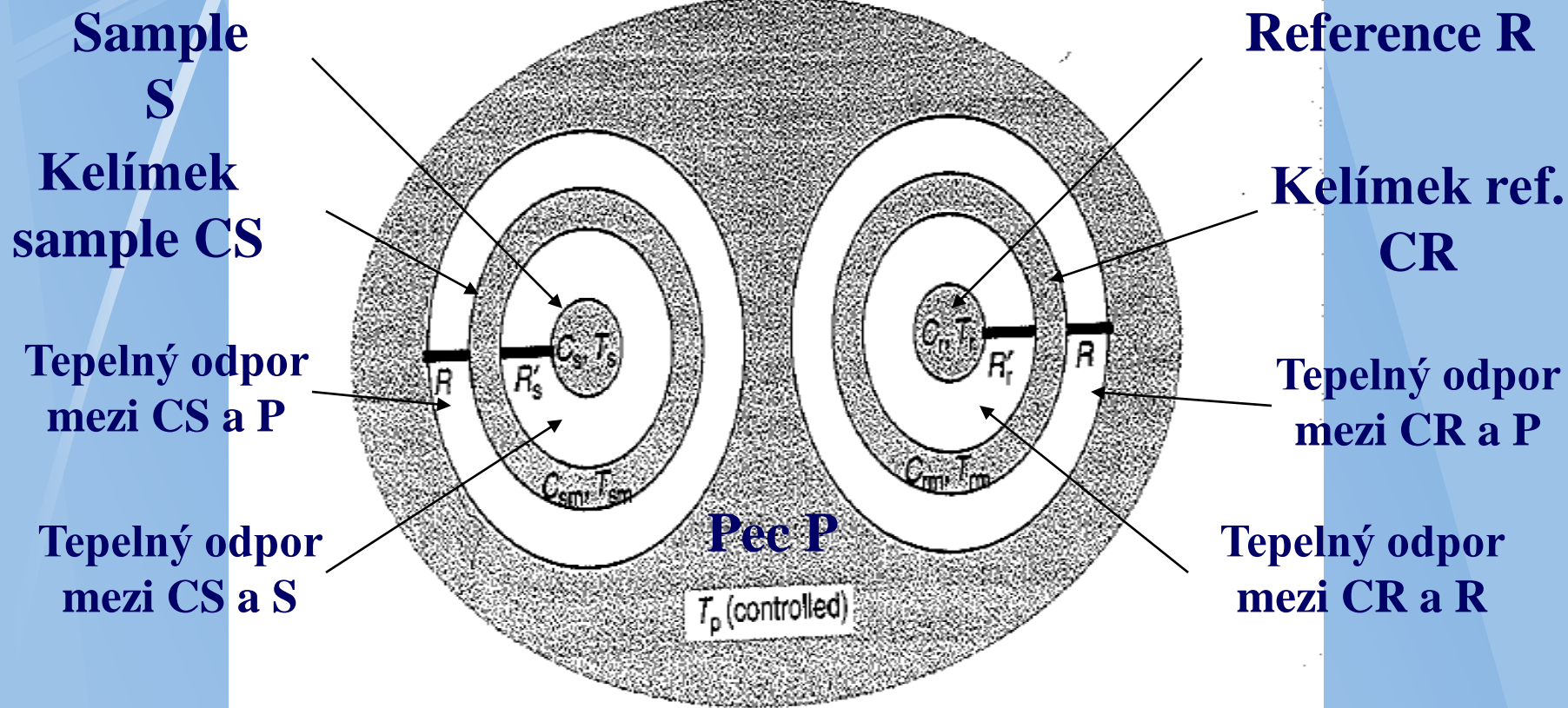


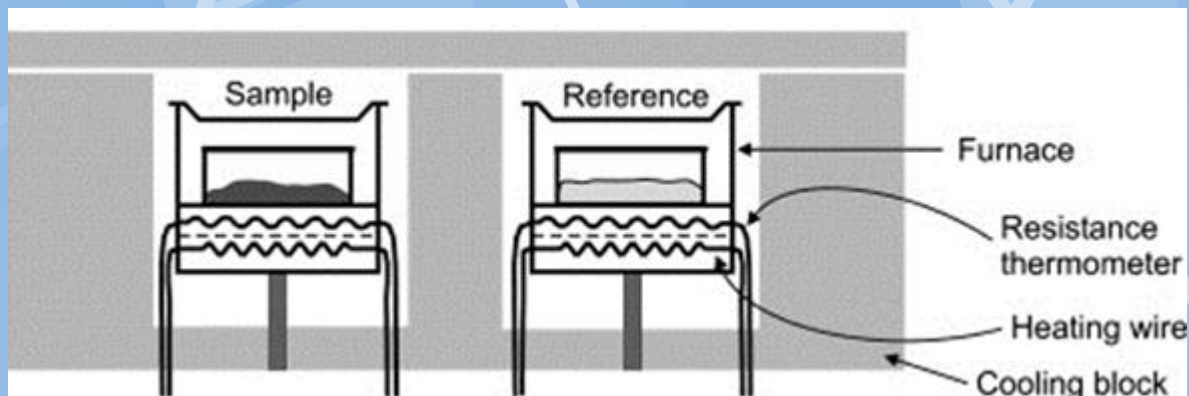
Figure 1 Mraw's model for classical DTA, power-compensated DSC and heat-flux DSC

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

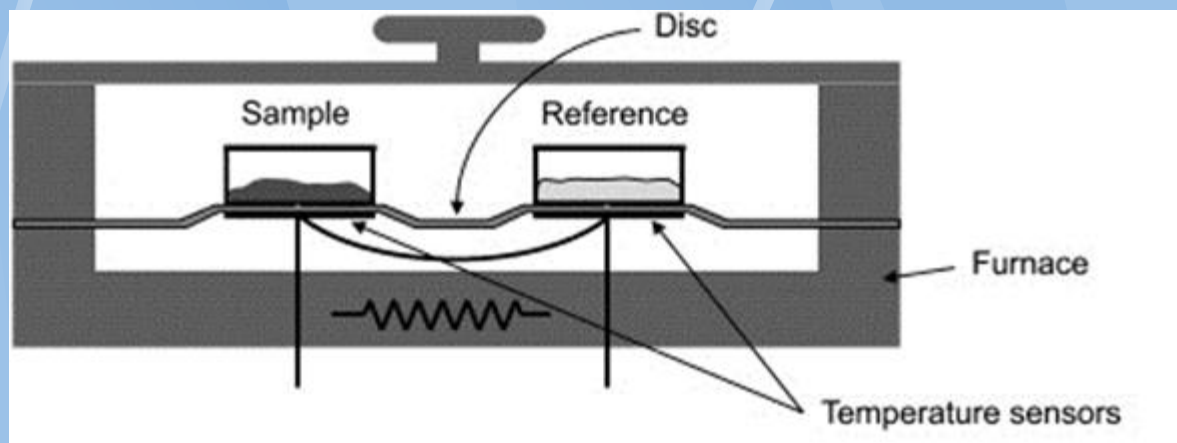
Differential Scanning Calorimetry (DSC) Enthalpy

$W = J/sec$

Power compensation (kompenzační DSC neboli „pravá“)



Heat-flux (DSC s tepelným tokem)



Rozdíly: cena, přesnost, periférie, výměna pecí,

ICTAC: Define

● 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.**

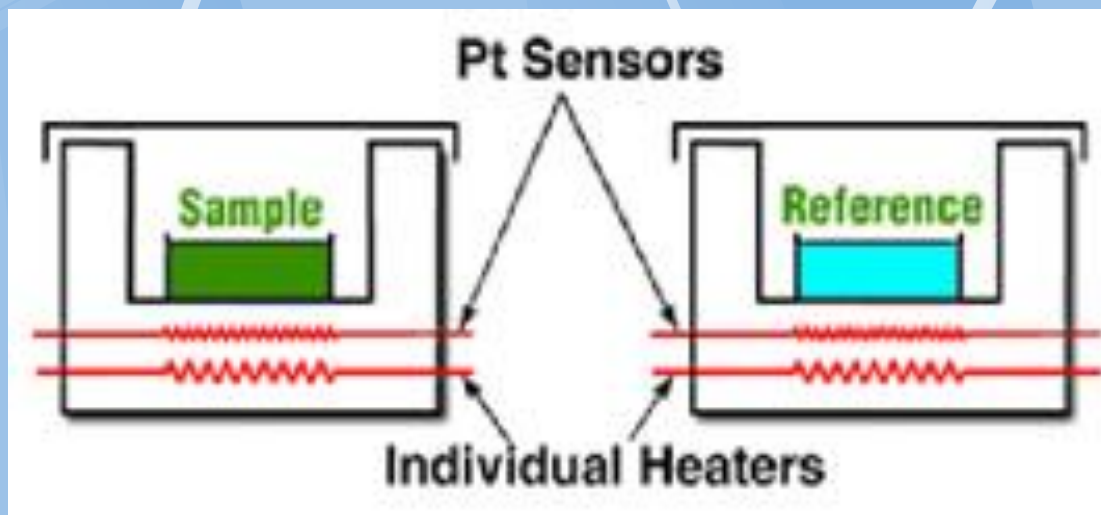
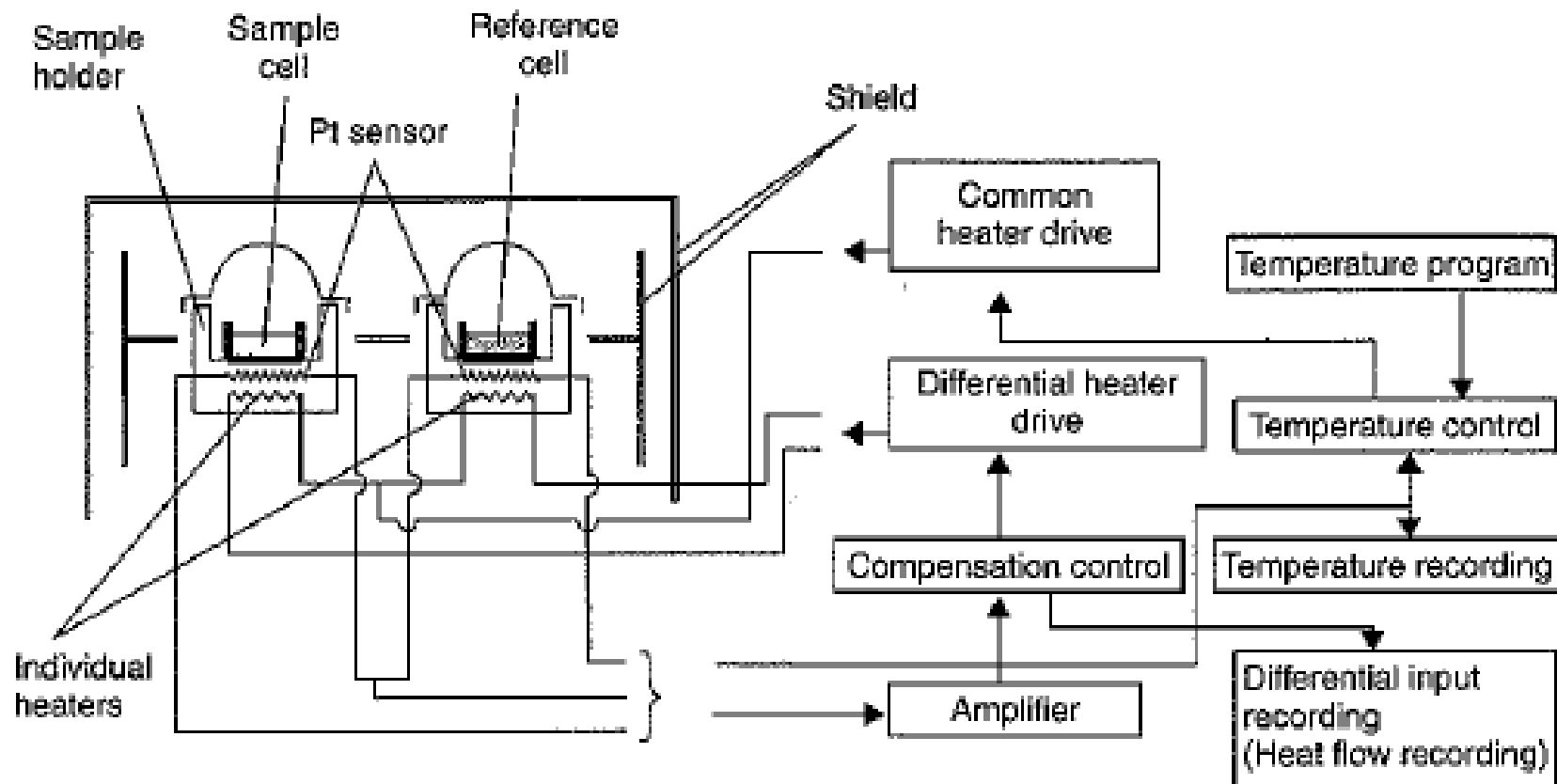


Schéma kompenzační DSC



Konstrukční schema 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, změn entalpie,...)

● Nevýhody ☹️

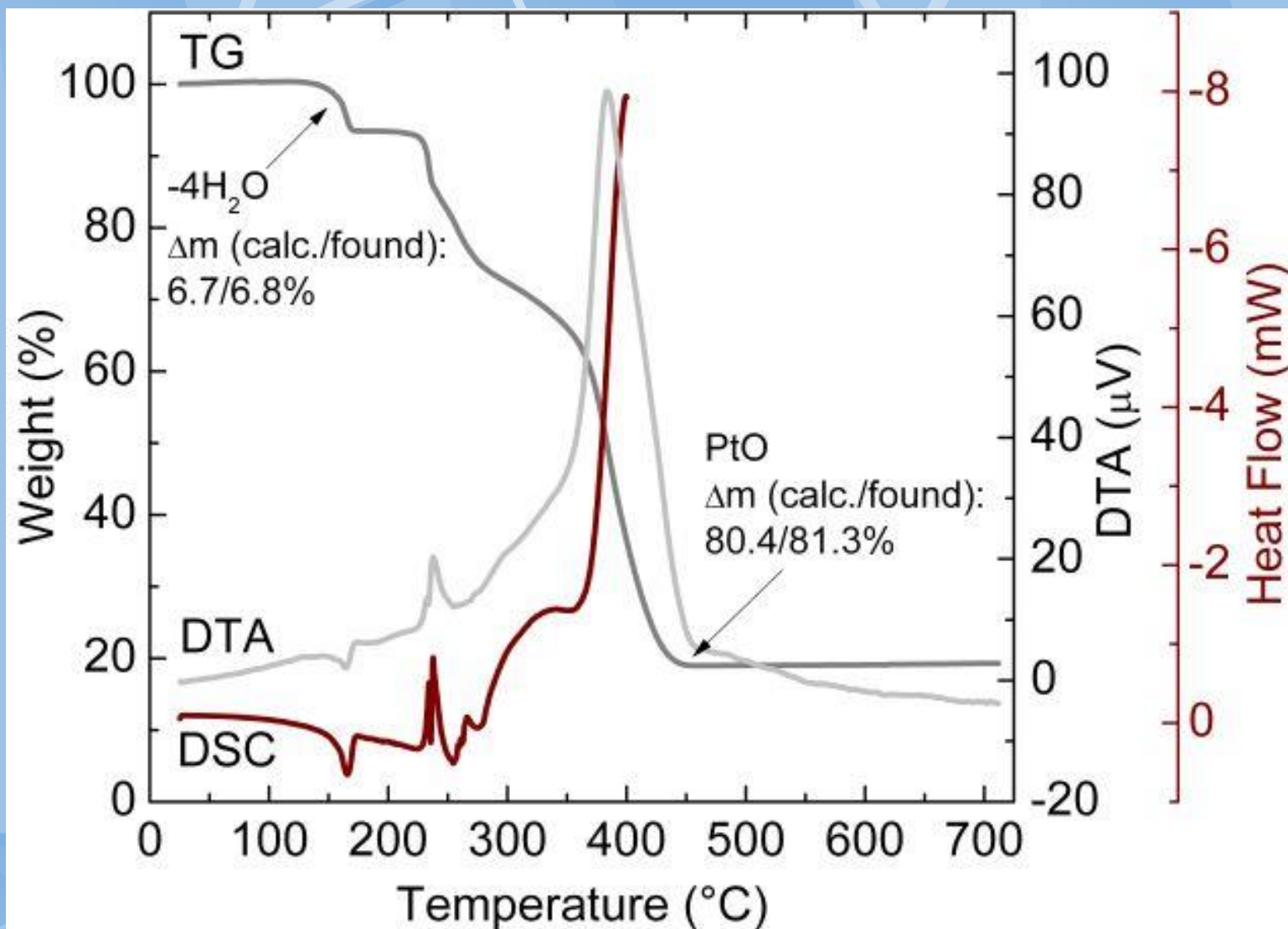
- Drahý přístroj i provoz
- Snadné poškození
- Vyškolená obsluha se zkušenostmi



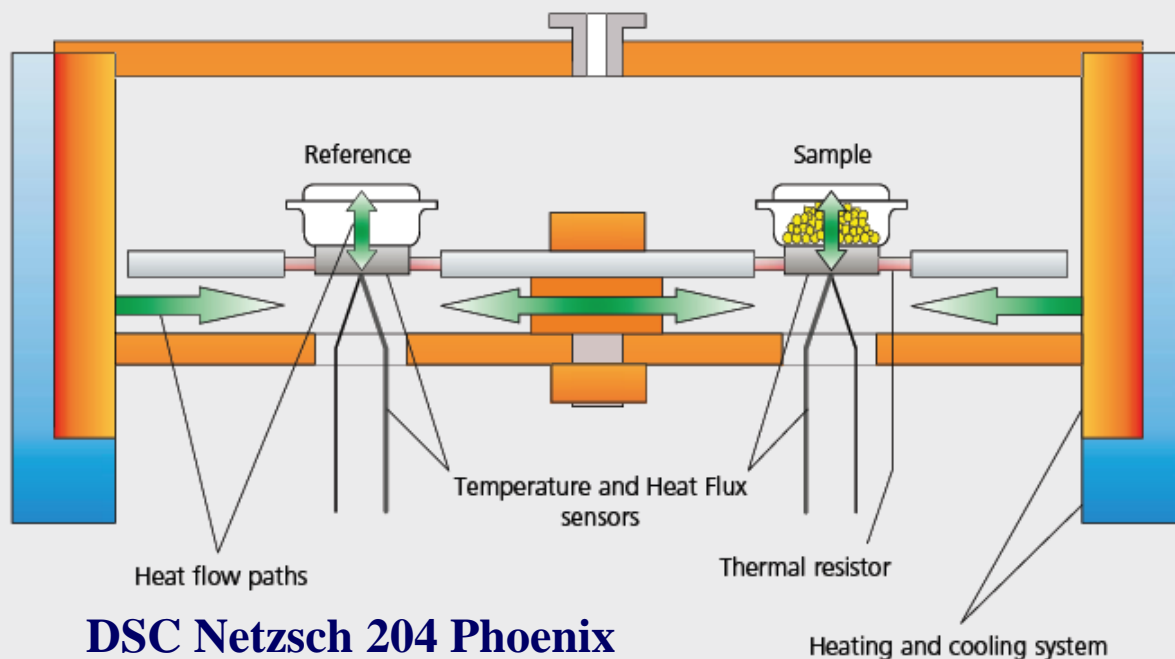
Kelímky pro cDSC

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].



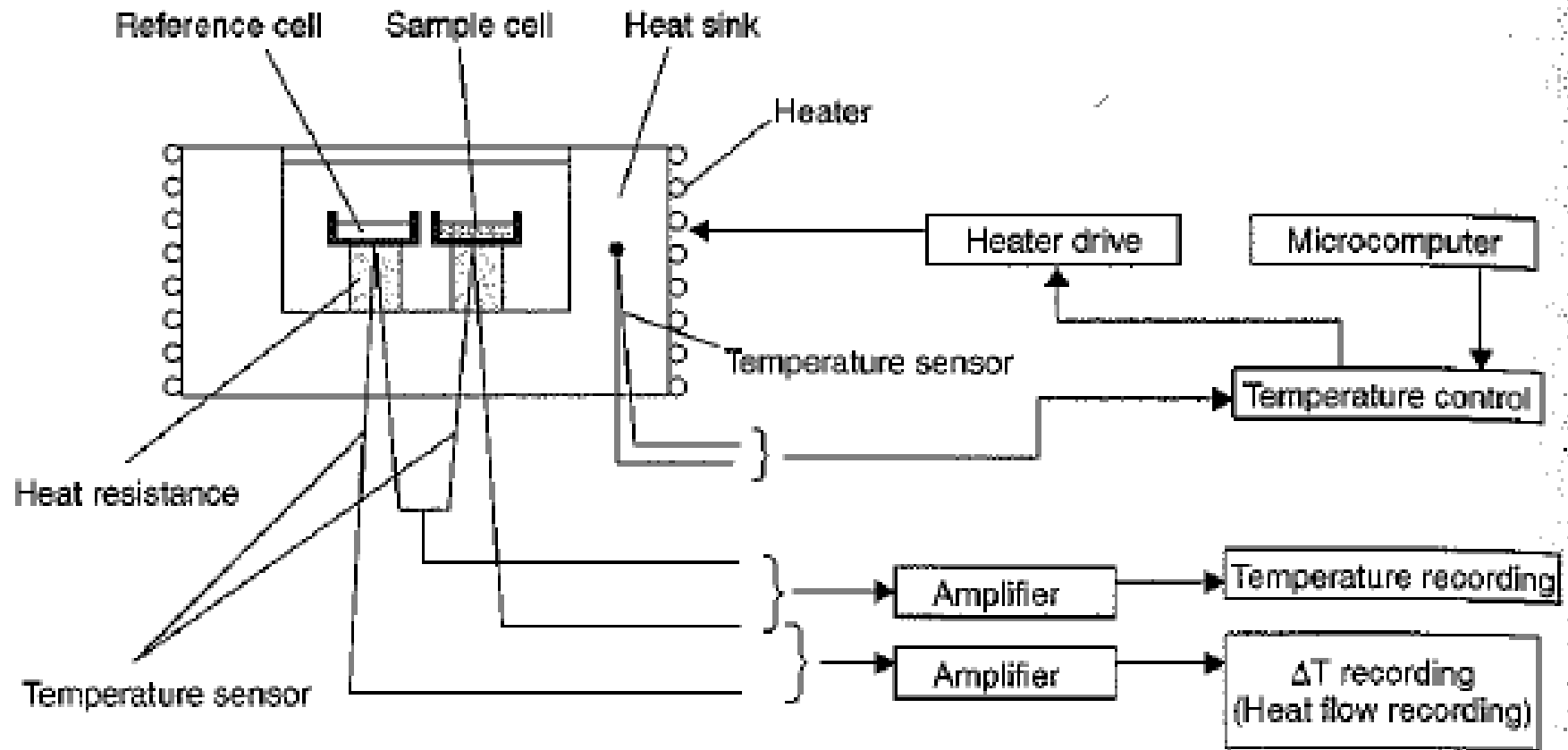
DSC s tepelným tokem (heat flux DSC)



**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)

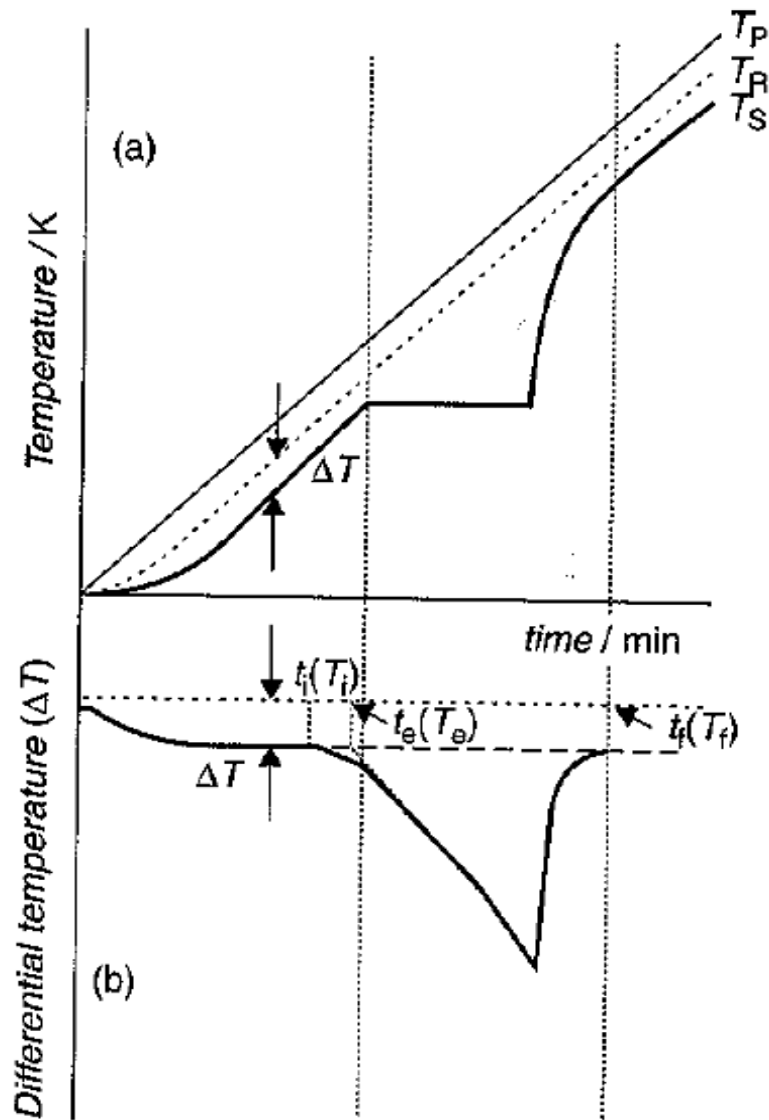


Záznam hfDSC

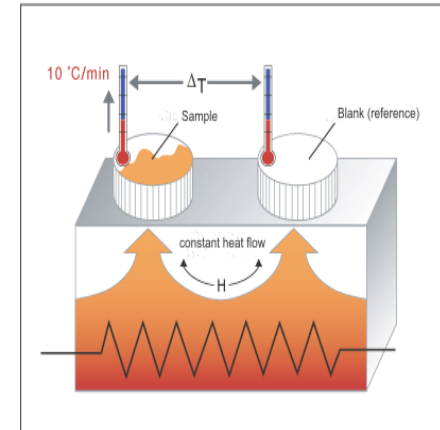
$$dT_P/dt = \text{konst.}$$

Stacionární
stav

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



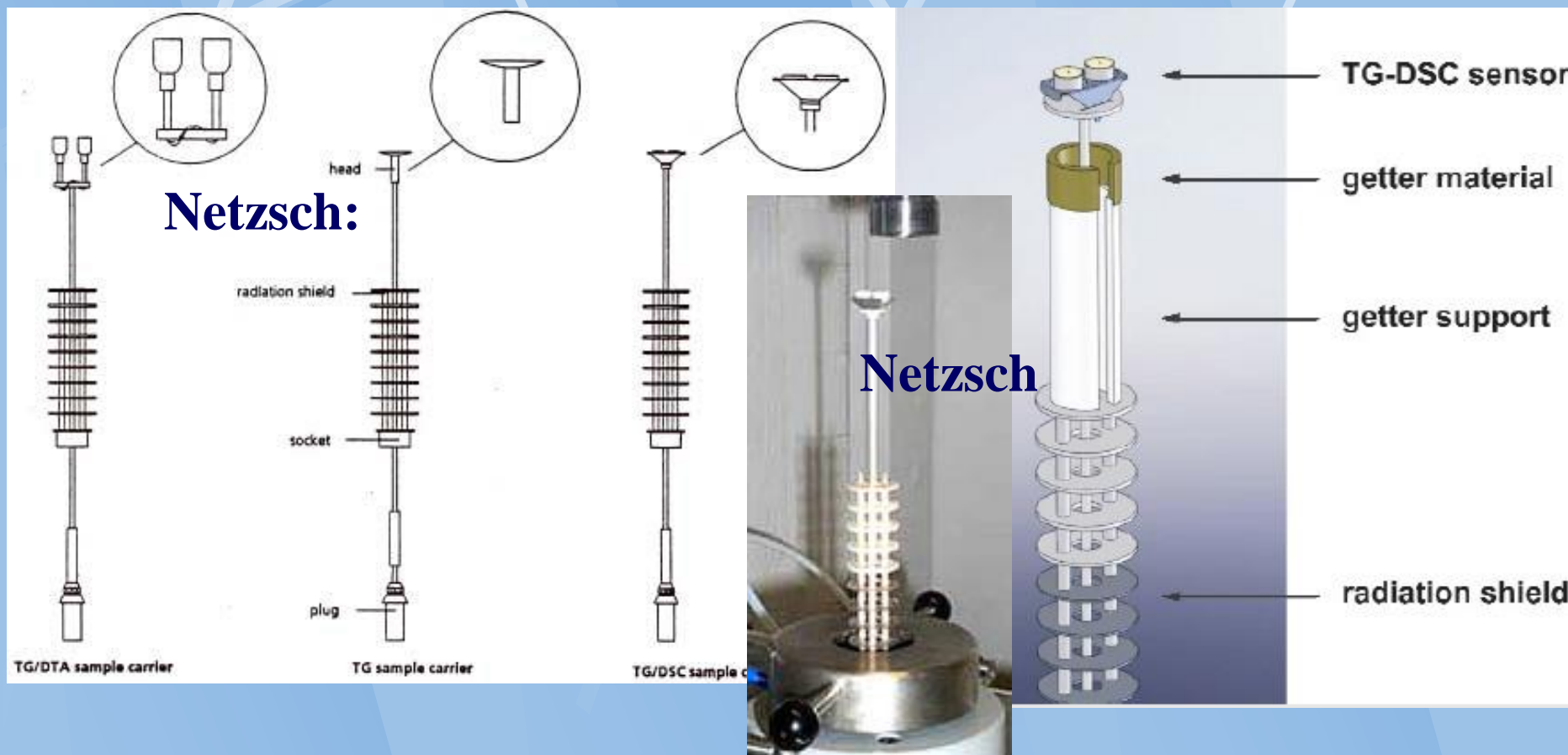
Differential Scanning Calorimetry (DSC)



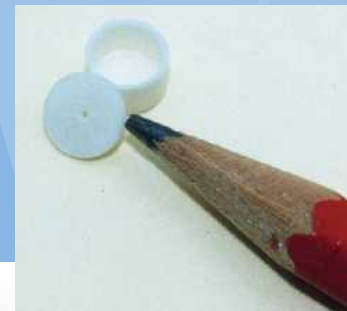
Signál DTA a hf DSC je
kvalitativně podobný ale
hfDSC je podstatně citlivější

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 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, ..**

Kelímky

● Pan Type

- ↗ Aluminum
- ↗ Copper
- ↗ Gold
- ↗ Graphite
- ↗ Al Hermetic
- ↗ Al Alodined Hermetic
- ↗ Gold Hermetic
- ↗ High Volume (100μL)
- ↗ Al Solid Fat Index (SFI)
- ↗ Platinum

● Upper Temp Limit

- ↗ 600°C
- ↗ 725°C (in N₂)
- ↗ 725°C
- ↗ 725°C (in N₂)
- ↗ 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 ₂ O ₃	Kovy	Oxidy		Levné, ne pro Ti
Pt	Anorganika, org. látky	Kovy		Drahé
Al	Organika	Kovy		Levné do 600stC
Cu				
Pf+Al ₂ O ₃	Kovy			Měření Cp
Fe				
Au	Biolog. materiál	Kovy		Spec. alikace, jinak nevhodné
grafit	Au,Ag			Pro nereaktivní kovy

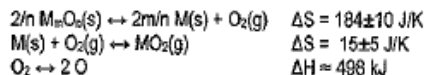
Kelímky DSC – korundové kelímky



**Víčka mj. chrání před
radiačními ztrátami
tepla!**

Měřící a referenční kelímek po měření vzorku AlNiZn (ANZ3)

Stabilita oxidů

 $-\Delta H_f$ in kJ/mol for $\frac{1}{2} \text{O}_2$ 

$\{H_2O\}$ 286 $\{H_2O_2\}$ 94		$-\Delta H_f$ in kJ/mol for $\frac{1}{2} O_2$	
Li_2O 595 Li_2O_2 318	BeO 810	$2/n M_mO_n(s) \leftrightarrow 2m/n M(s) + O_2(g)$ $\Delta S = 184 \pm 10 \text{ J/K}$ $M(s) + O_2(g) \leftrightarrow MO_2(g)$ $\Delta S = 15 \pm 5 \text{ J/K}$ $O_2 \leftrightarrow 2 O$ $\Delta H = 498 \text{ kJ}$	
Na_2O 415 NaO_2 261 NaO_2^* 130 $Na_2O_2^*$ 256	MgO 601		
K_2O 361 KO_2 142 $K_2O_2^*$ 142	CaO 635	Sc_2O_3 623 Ti_2O_5 490 TiO_2 472 Ti_2O_3 507 TiO^* 543	V_2O 456 VO 431 $V_2O_3^*$ 406 VO_2^* 357 $V_2O_5^*$ 310
		Cr_2O_3 376 CrO_2 293 CrO_3^* 196	MnO 385 Mn_3O_4 346 $Mn_2O_3^*$ 319 MnO_3^* 270
			$Fe_{0.95}O$ 264 Fe_3O_4 280 $Fe_2O_3^*$ 274
			CoO 239 Co_3O_4 226
Rb_2O 330 Rb_2O_3 176	SrO 604 SrO_2 326	Y_2O_3 627	ZrO_2 547 NbO 410 NbO_2 399 $Nb_2O_5^*$ 380
			MoO_2 294 MoO_3 248
			TcO_2 216 TcO_3 180
			RuO_3 150 RuO_4 46
			RhO 92 $Rh_2O_3^*$ 119 RhO_4 96
Cs_2O 318 Cs_2O_3 188	BaO 581 BaO_2 318	La_2O_3 597	HfO_2 556 Ta_2O_5 408
			WO_2 295 W_3O_8 284 WO_3^* 281
			ReO_2 213 ReO_3 205 $Re_2O_7^*$ 178
			OsO_2^* 147 OsO_4 97
			IrO_2 111
Fr			

				B ₂ O ₃ 426	(CO ₂) 197 (CO) 111	(N ₂ O ₄) -10 (N ₂ O ₅) -15	O ..	(OF ₂) 18	Ne
				Al ₂ O ₃ 558	SiO ₂ 455	P ₂ O ₃ 273 P ₂ O ₅ 61 P ₂ O ₅ * 300	SO ₃ 151	(OCl ₂) -81	Ar
NiO 240	Cu ₂ O 171 CuO 155	ZnO 348	Ga ₂ O 355 Ga ₂ O ₃ 363	GeO 212 GeO ₂ 363 GeO ₂ * 290	As ₂ O ₄ 198 As ₂ O ₅ 185	SeO ₂ 112 Se ₂ O ₅ 82	Br	Kr	
PdO 96 PdO* 115	Ag ₂ O 30	CdO 258	In ₂ O ₃ 308	SnO 285 SnO ₂ 290	Sb ₂ O ₃ 240 SbO ₂ 290 SbO ₂ * 227	TeO ₂ 161	I	Xe	
PtO ₂ -85	Au ₂ O ₃ 1	HgO 91	Ti ₂ O 166 Ti ₂ O ₃ 129	PbO 217 Pb ₃ O ₄ 179 PbO ₂ * 137	Bi ₂ O ₃ 191	Po	At	Rn	

Povlaky kelímků

Ce ₂ O ₃ 599 CeO ₂ 594	Pr ₂ O ₃ 603 PrO ₂ 475	Nd ₂ O ₃ 602	Pm	Sm ₂ O ₃ 609	EuO* 590 Eu ₂ O ₃ 554	Gd ₂ O ₃ 607	Tb ₂ O ₃ 622 TbO ₂ 486	Dy ₂ O ₃ 621	Ho ₂ O ₃ 627	Er ₂ O ₃ 632	Tm ₂ O ₃ 629	Yb ₂ O ₃ 604	Lu ₂ O ₃ 625
ThO ₂ 613	Pa	UO ₂ 541 U ₄ O ₉ 502 U ₃ O ₈ * 447 UO ₃ * 408	NpO ₂ 514	PuO ₂ 527	Am ₂ O ₃ 585	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw

Y₂O₃.....pro slitiny kovů , a Ti slitiny
BN....Al slitiny

BN...Al slitiny

Encapsulace



Organika, nano,

...

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:

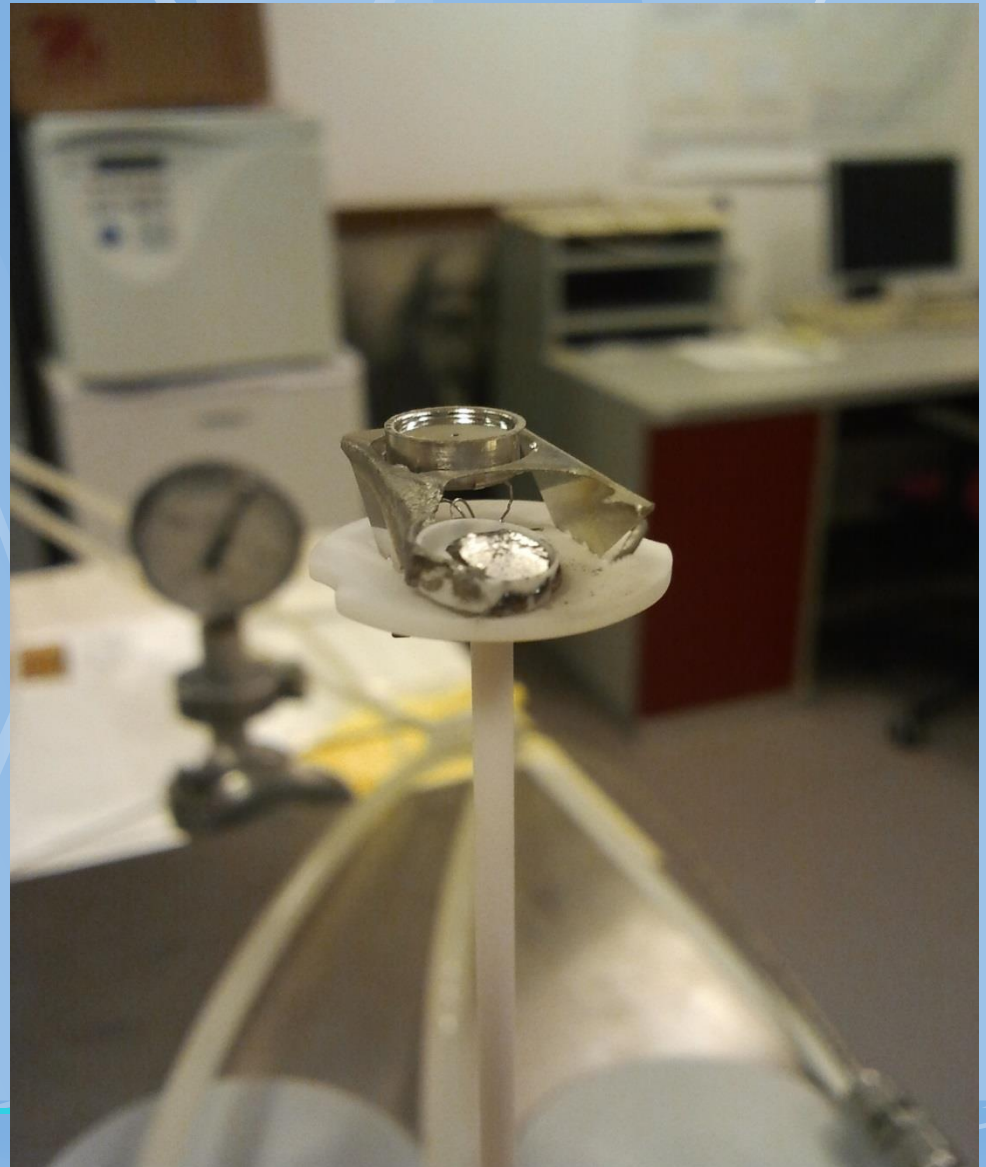
- menší citlivost,...
- Do cca 1100stC

Existují křemenné ampule i pro DSC.

Špatná volba kelímků

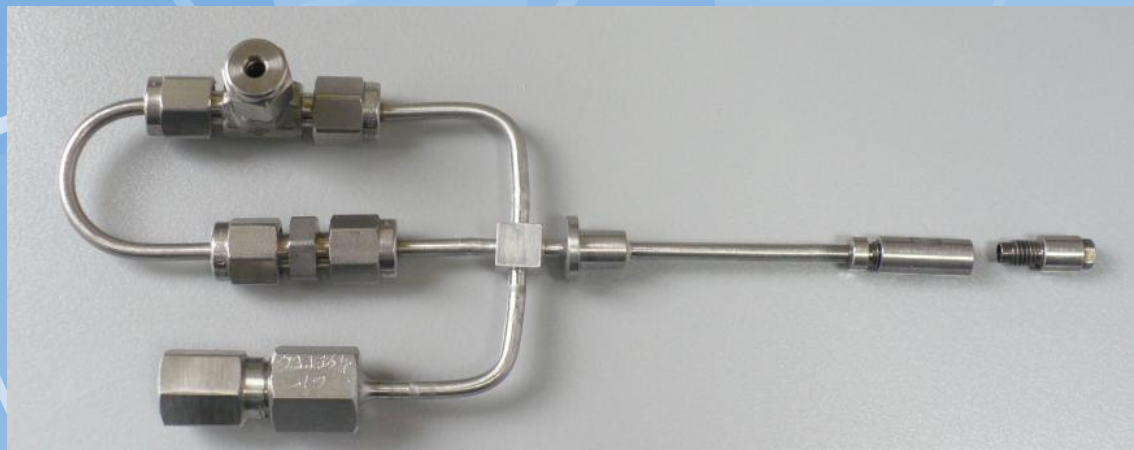
Včetně par

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



Plyny

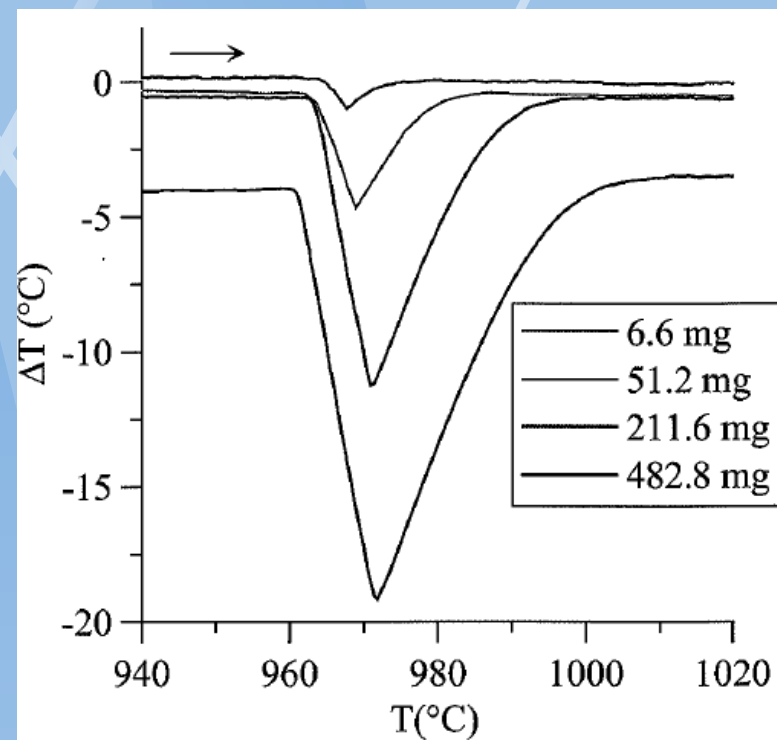
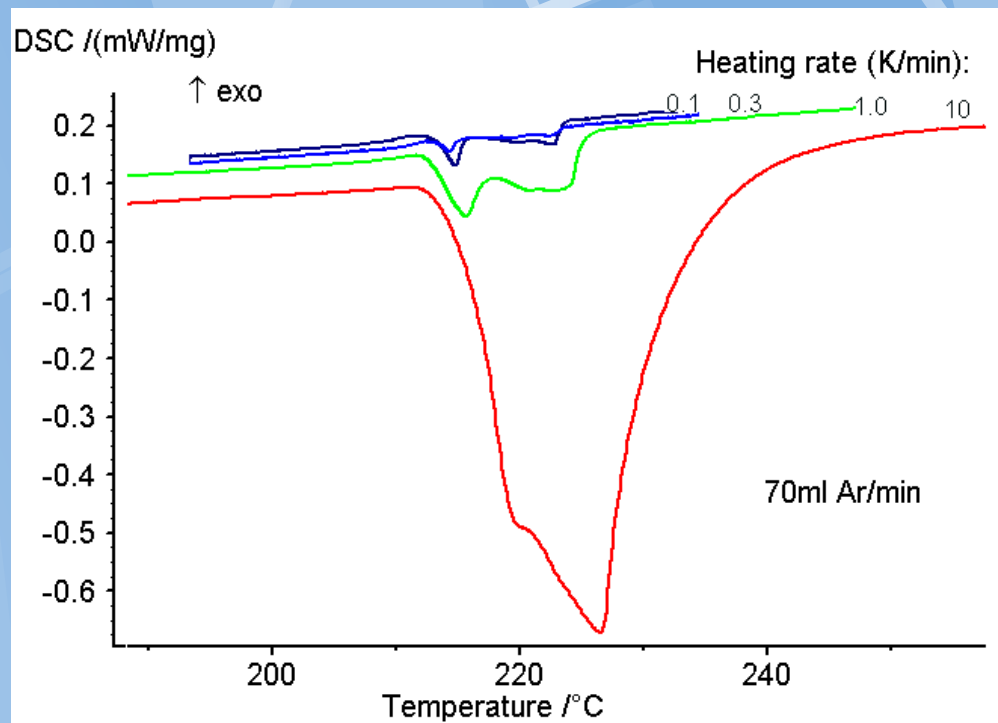
Čištění plynů:
trapy, vymrazování
N₂, atd.



plyn	Použití	Pozn.
Synt. Vzduch	Oxidy, kinetika	Oxidace
Argon	Kovy slitiny	Inert
Dusík	Kovy, organika	Vznik nitridů
Helium	Speciální	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



Praktické měření hfDSC

● Heat-flow DSC

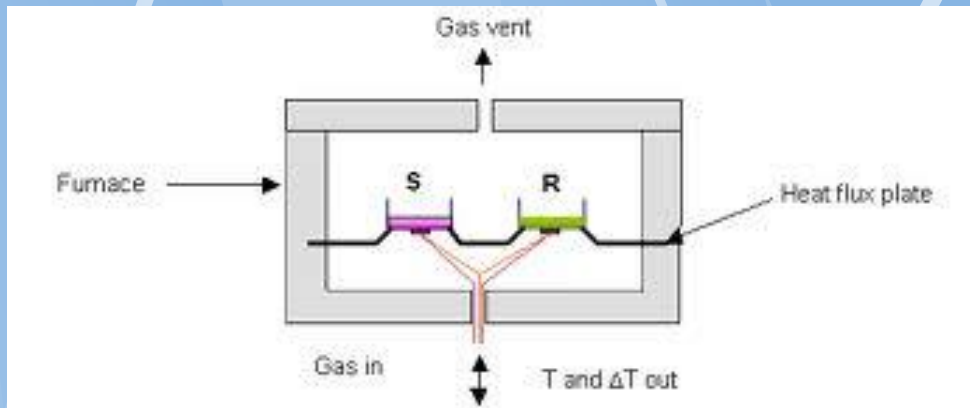
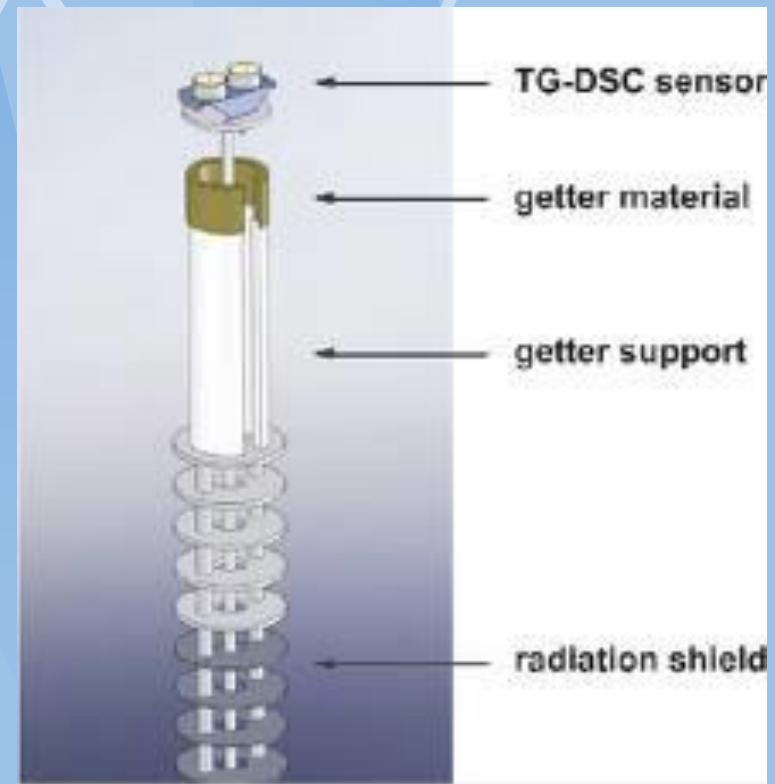
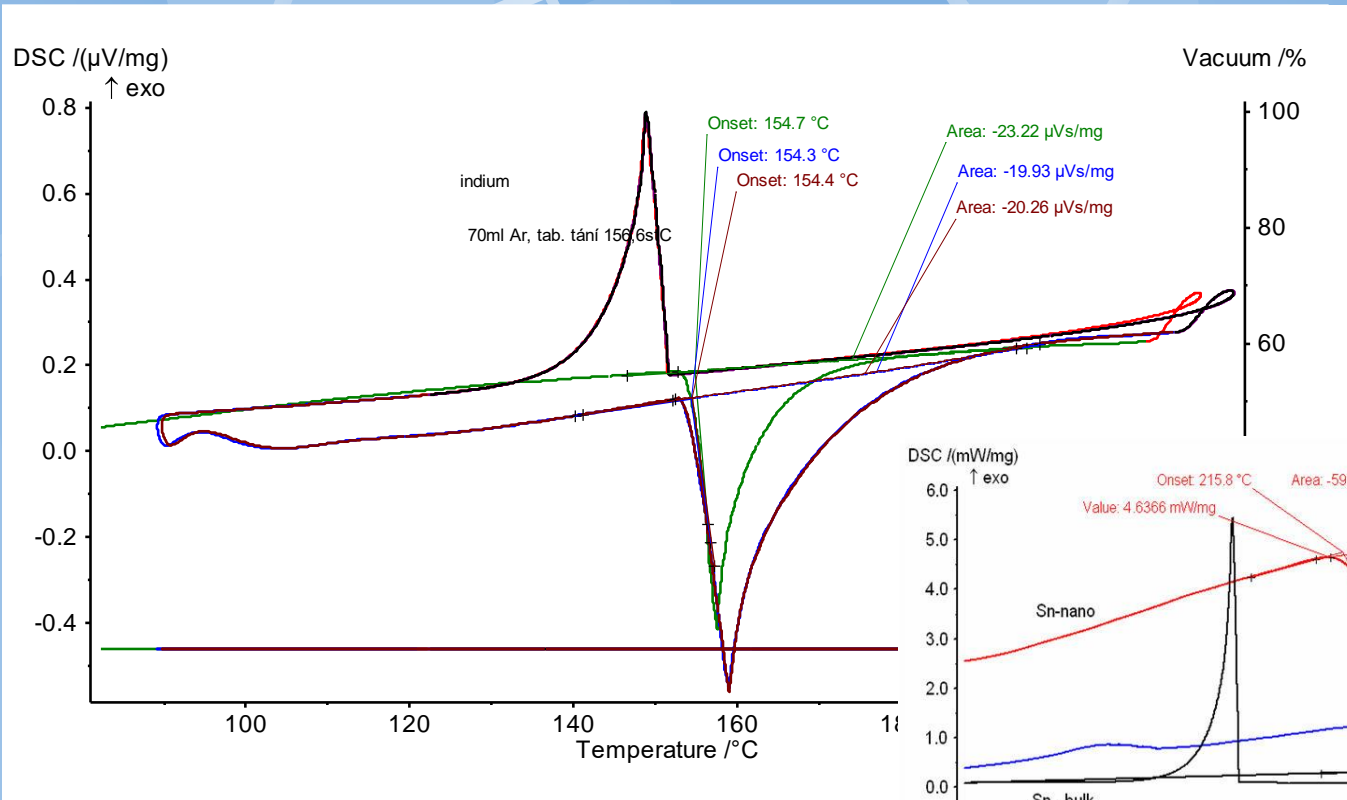


Schéma hf DSC



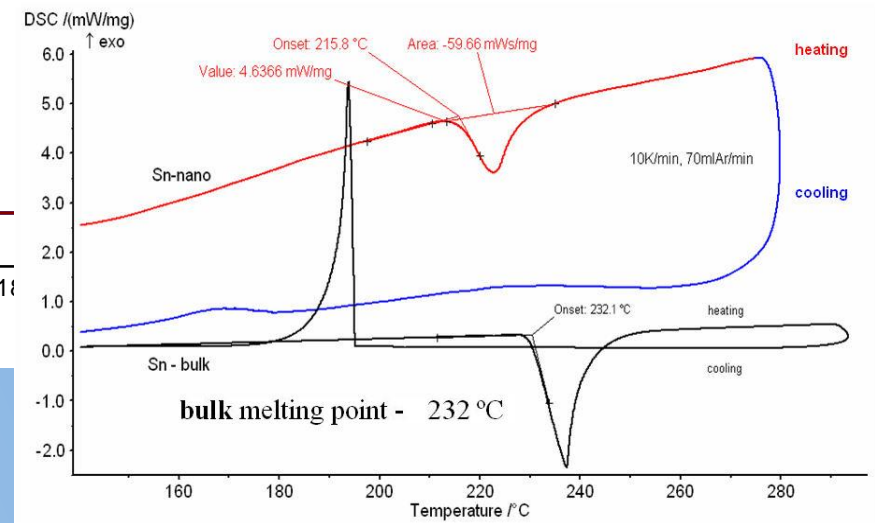
Výměnný držák hf DSC
Netzsch

Signál hfDSC



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

DSC signál čistého In a nanočástic Sn.



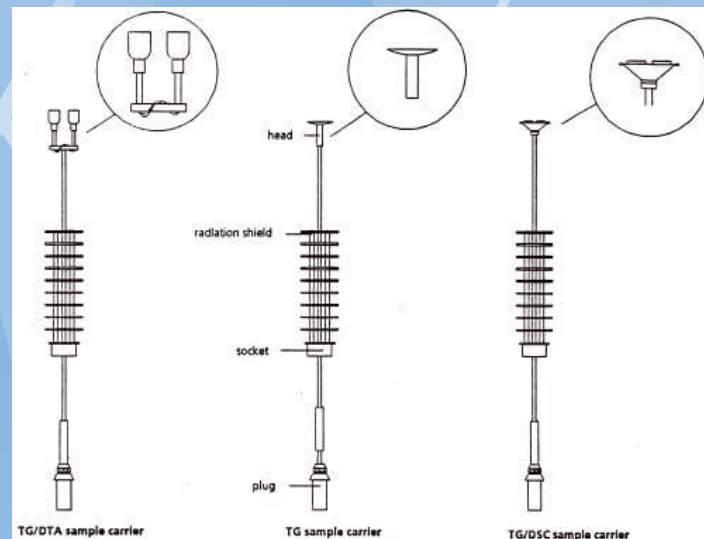
Vlastnosti hfDSC

● Výhody 😊

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

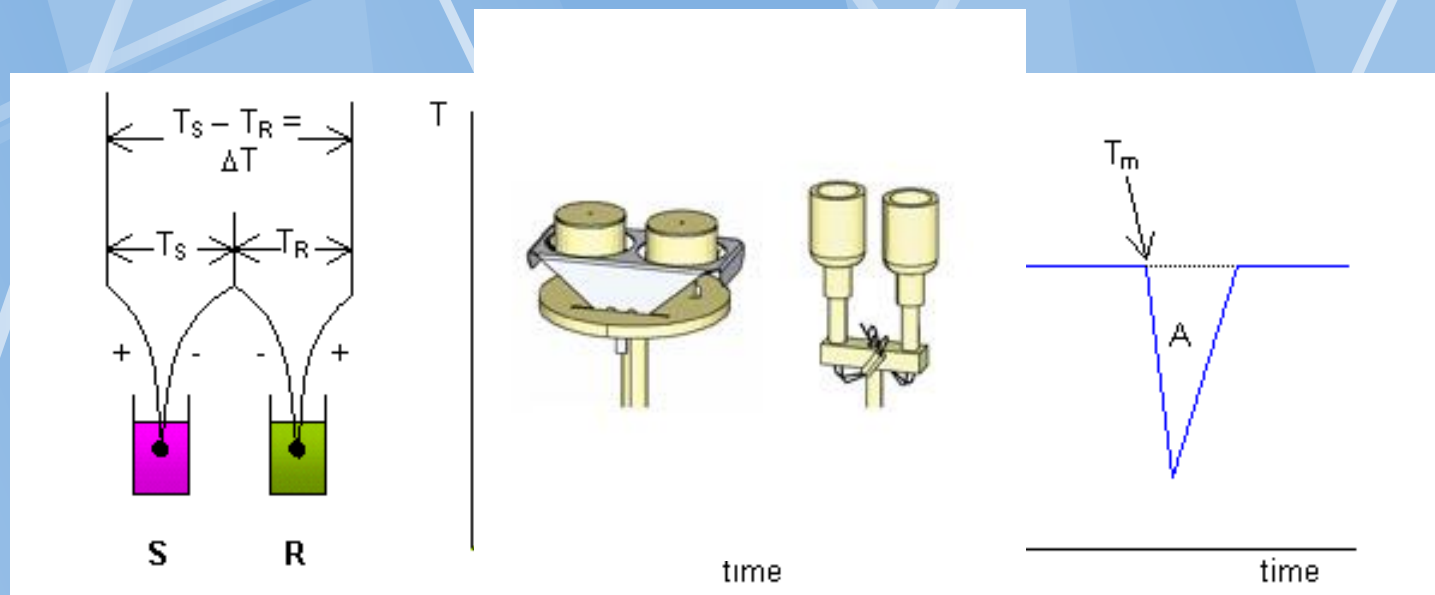
● Nevýhody ☹️

- 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

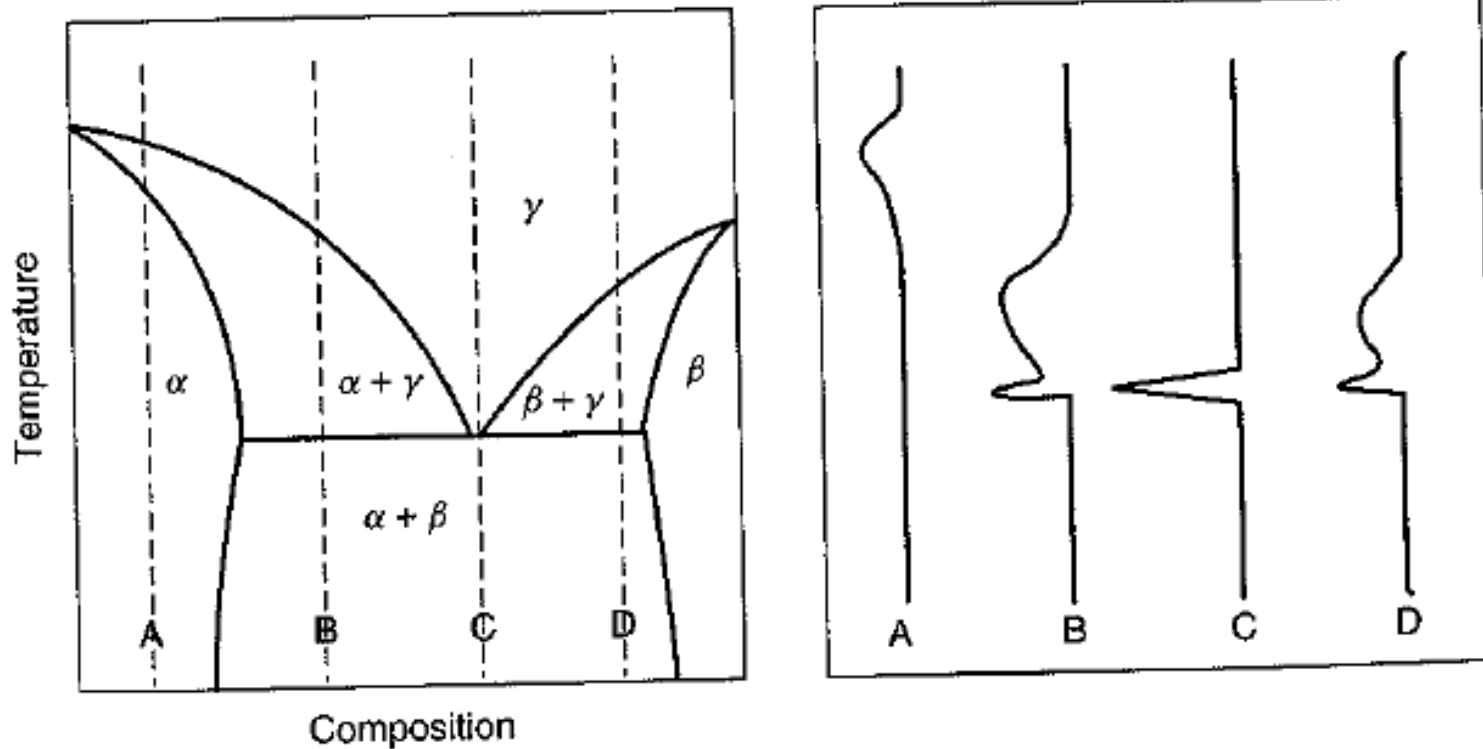
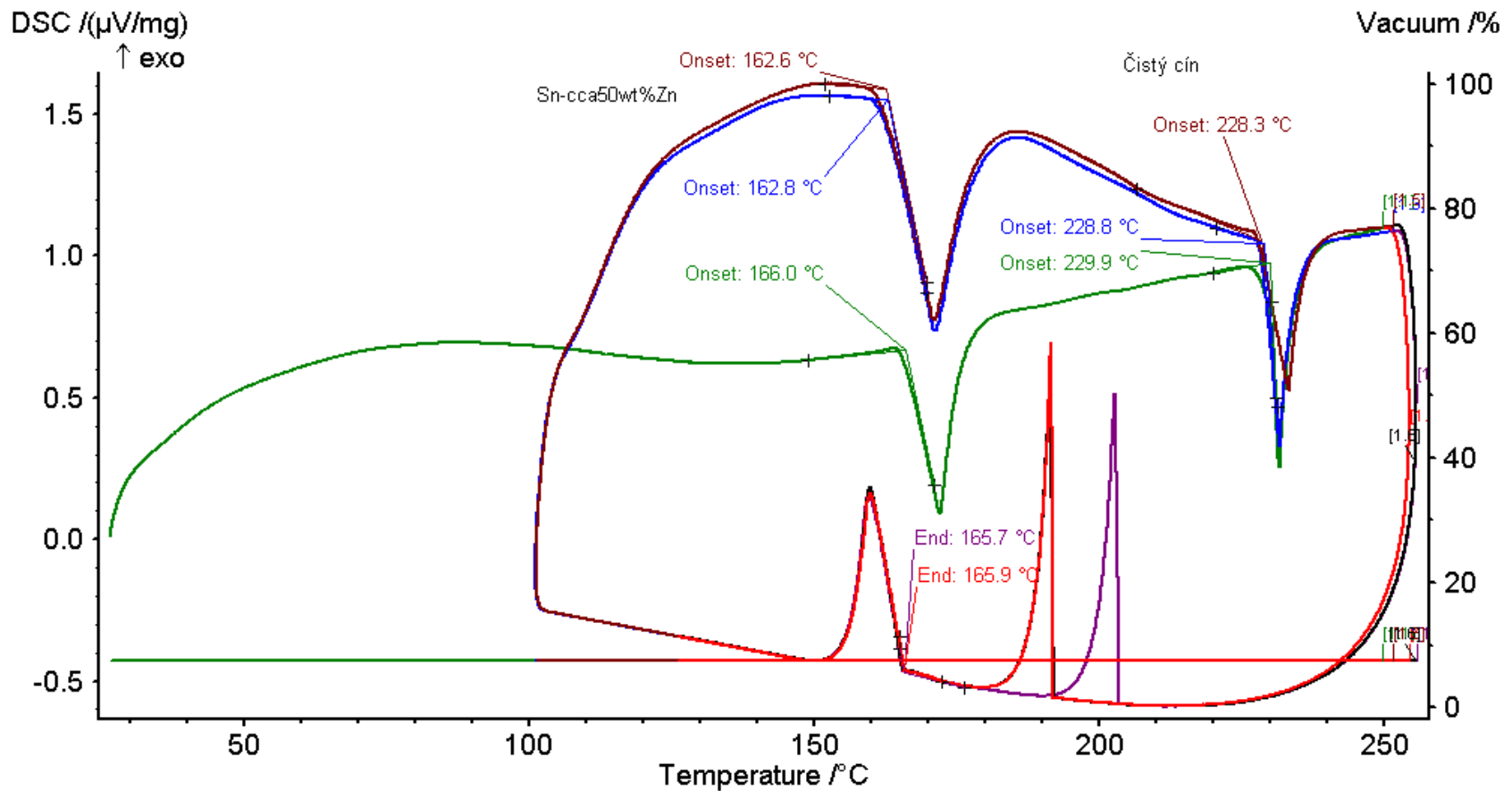


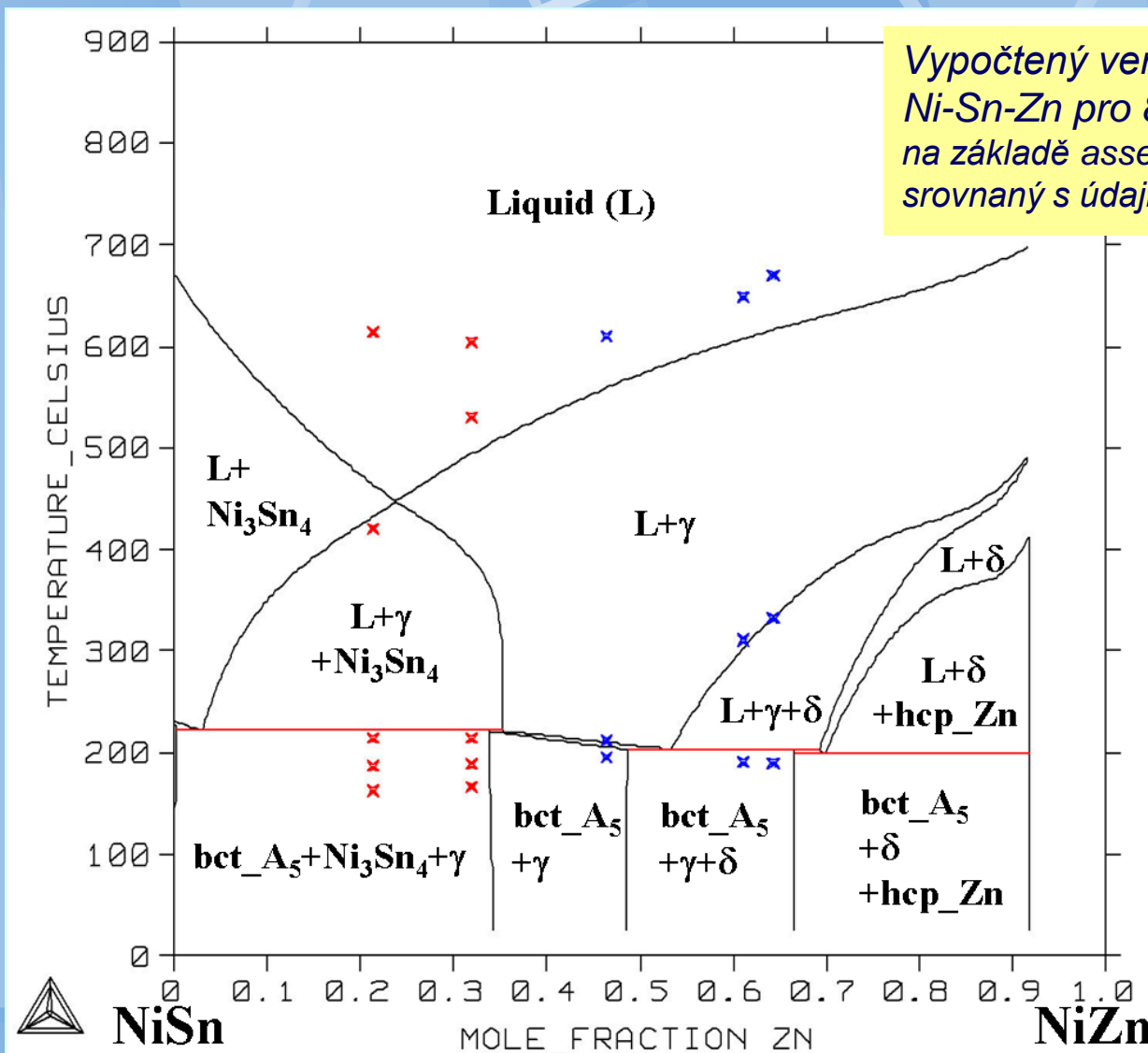
Figure 1 Schematic phase diagram for a binary system with a eutectic phase transition $\alpha + \beta \rightarrow \gamma$, and the corresponding DSC curves for compositions A, B, C and D respectively

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



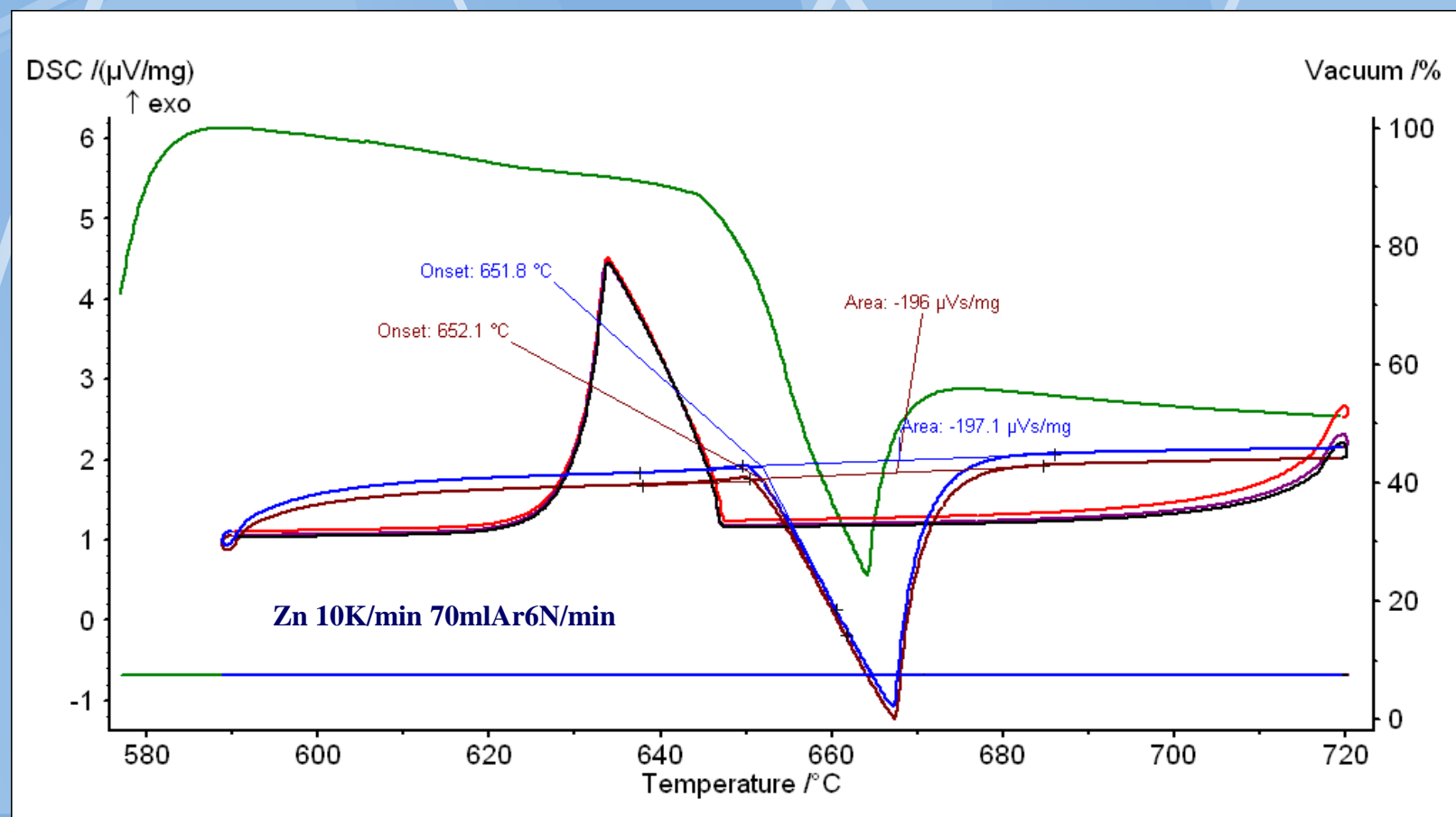
Vypočtený vertikální řez soustavou Ni-Sn-Zn pro 8.3 at.% Ni na základě assessmentů pro binární soustavy srovnaný s údaji z termické analýzy DTA

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.

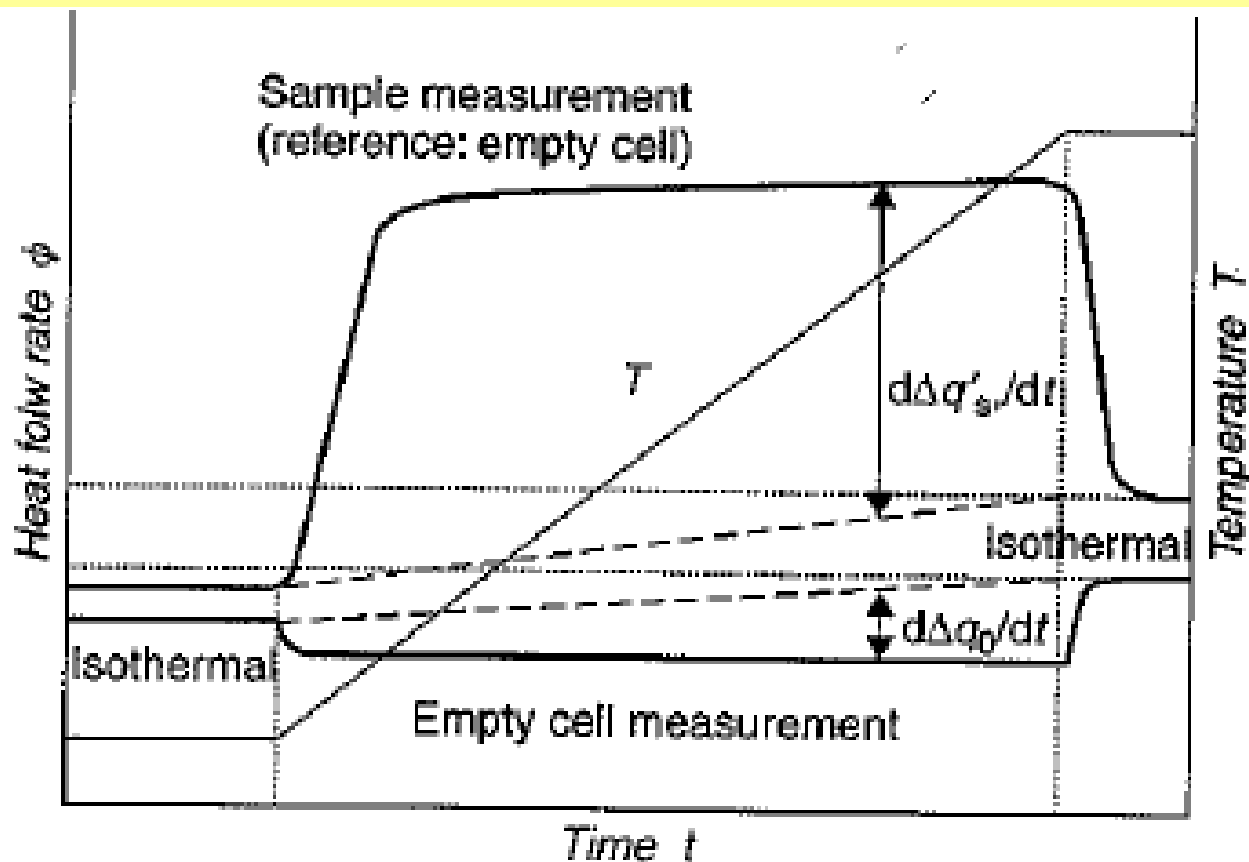


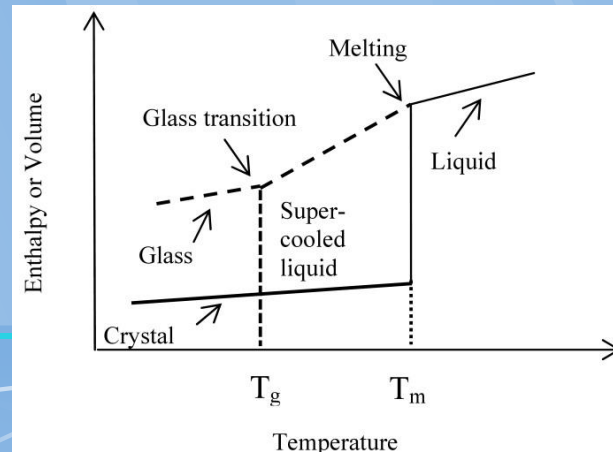
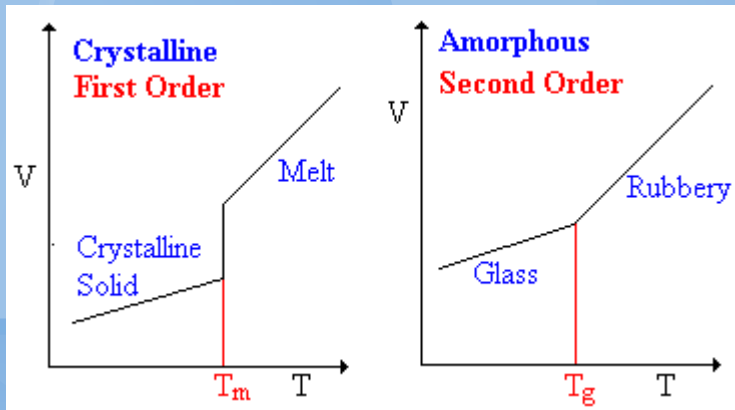
Figure 3 Schematic diagram of DSC output for heat capacity measurement

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.

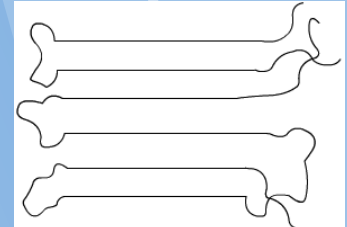
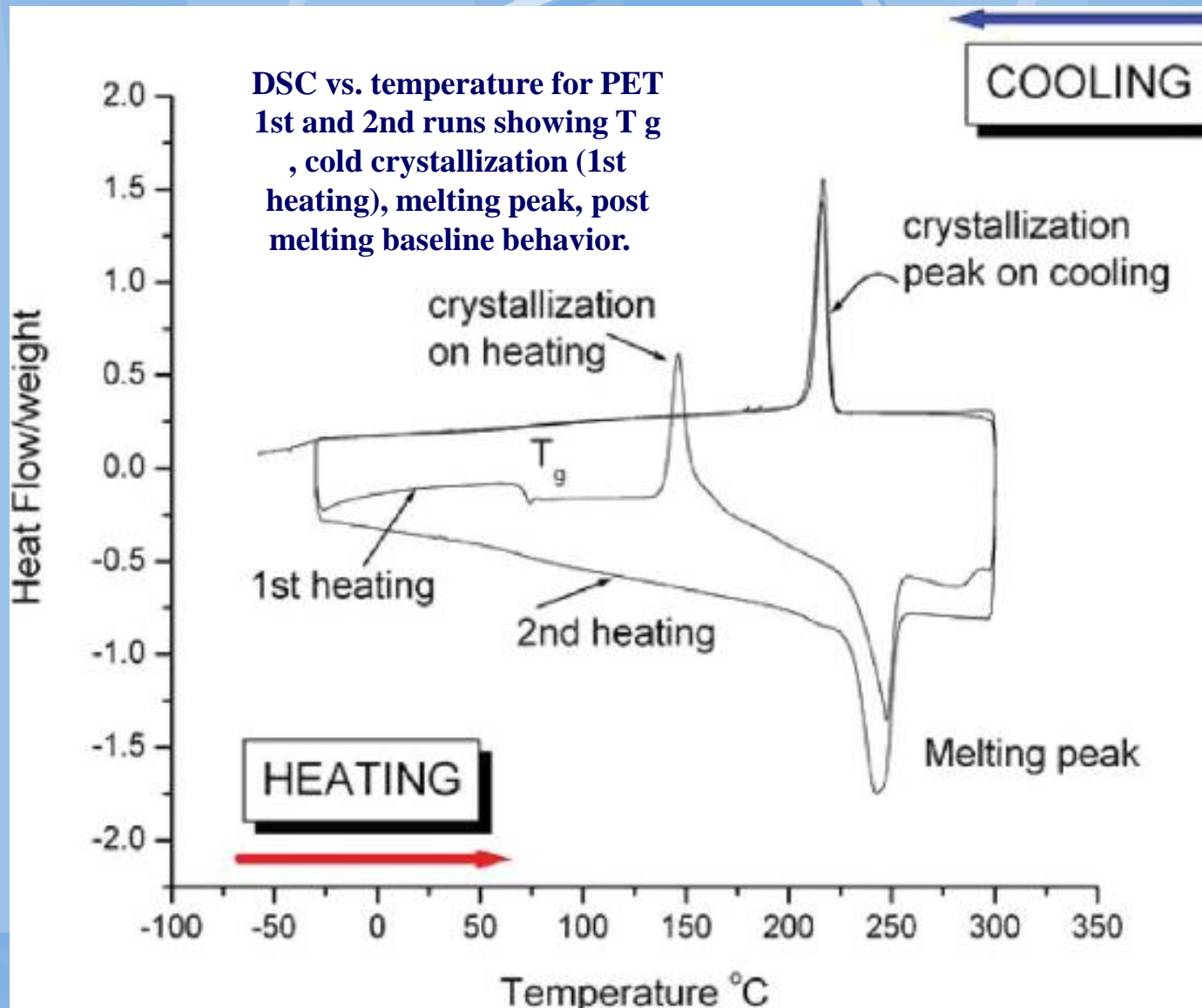


Polymer	T_g (oC)
Polyethylene (LDPE)	-125
Polypropylene (atactic)	-20
Poly(vinyl acetate) (PVAc)	28
Poly(ethyleneterephthalate) (PET)	69
Poly(vinyl alcohol) (PVA)	85
Poly(vinyl chloride) (PVC)	81
Polypropylene (isotactic)	100
Polystyrene	100
Poly(methylmethacrylate) (atactic)	105

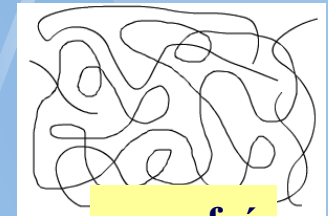


DSC signál skelného přechodu a krystalizace

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



Krystalický stav



amorfni



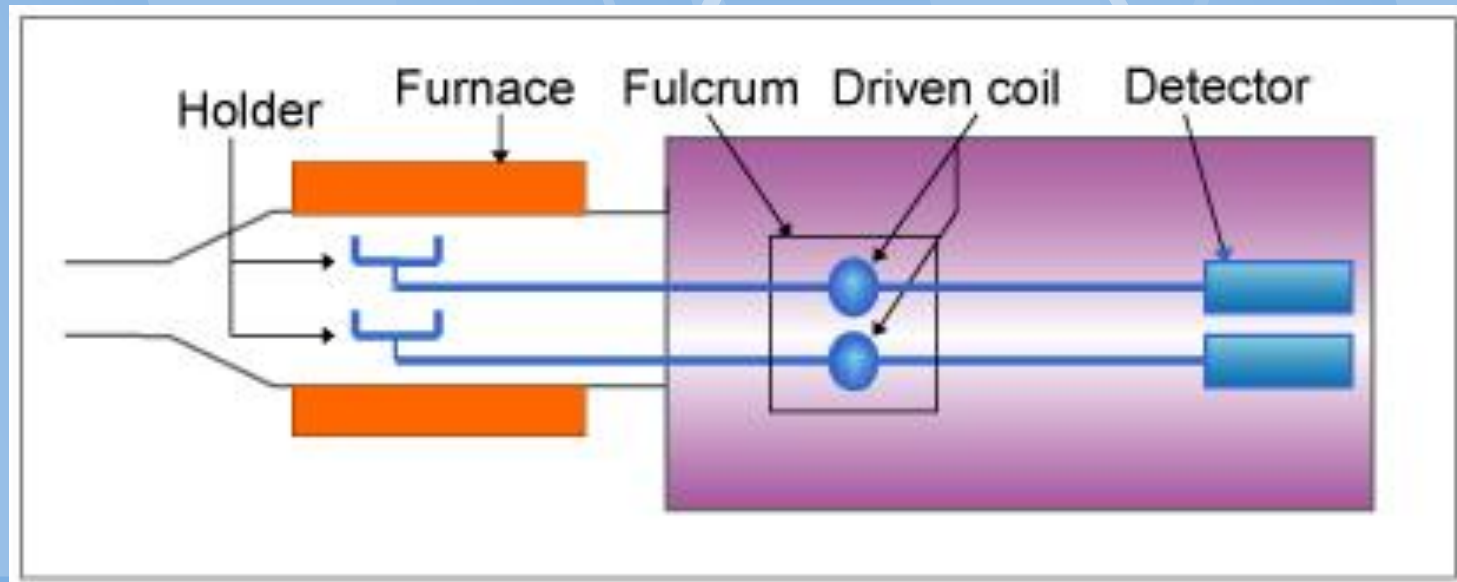
**Semikrystalický
stav**

Další metody TA

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

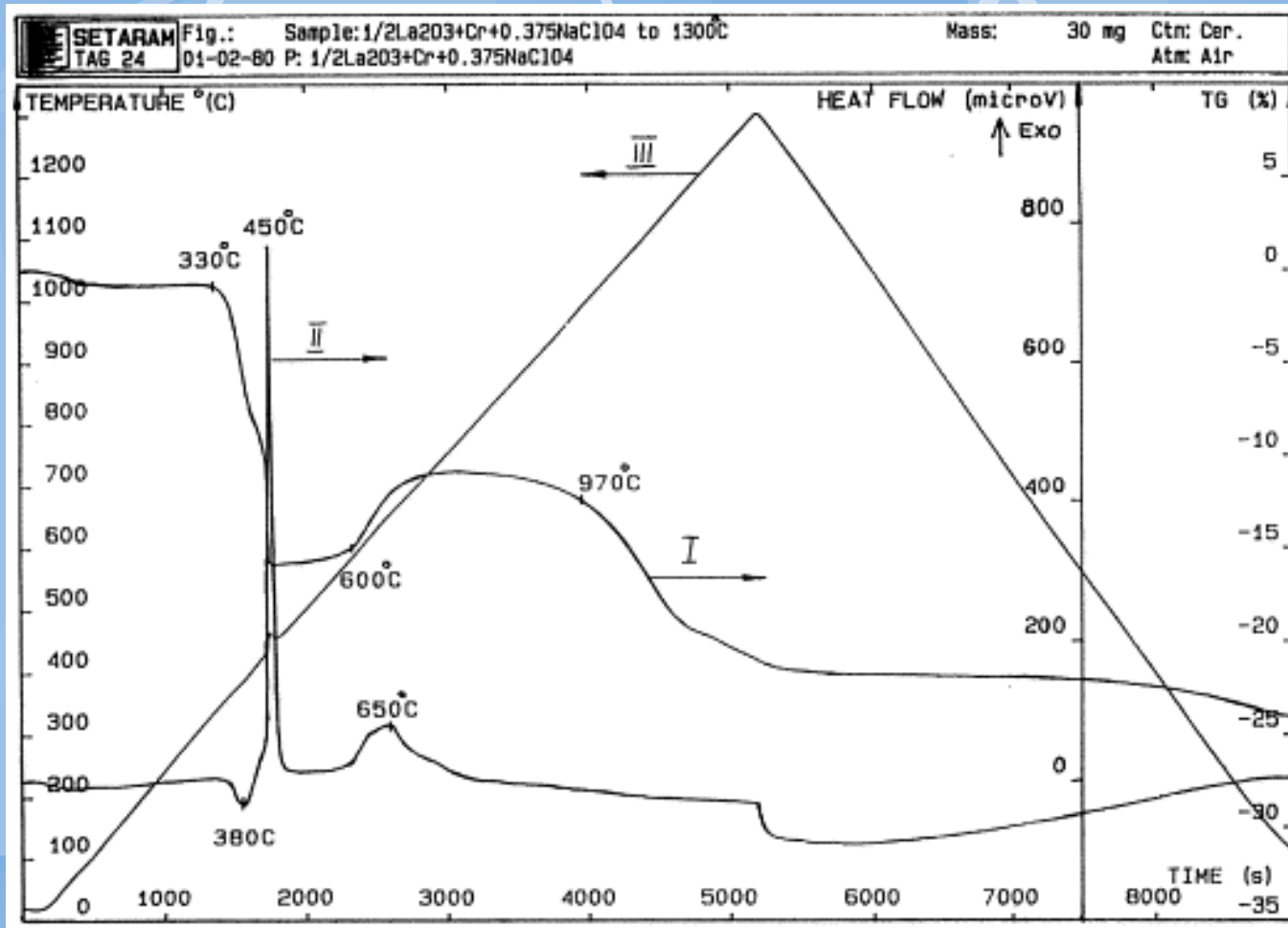
ICTAC definice Termogravimetrie (TGA)

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.



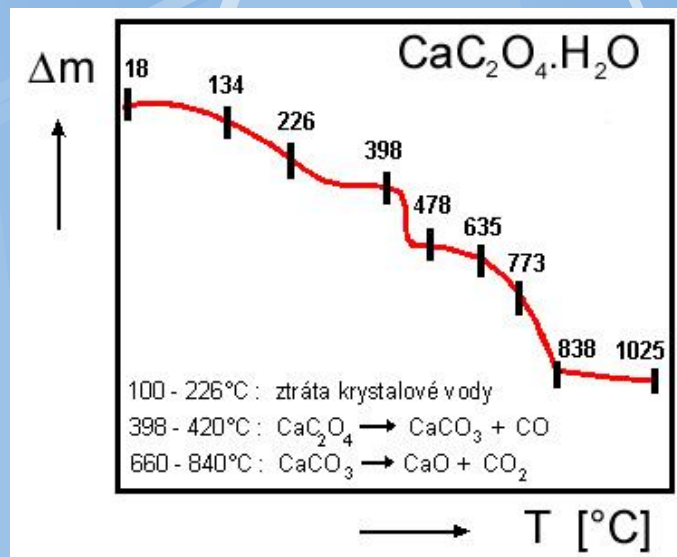
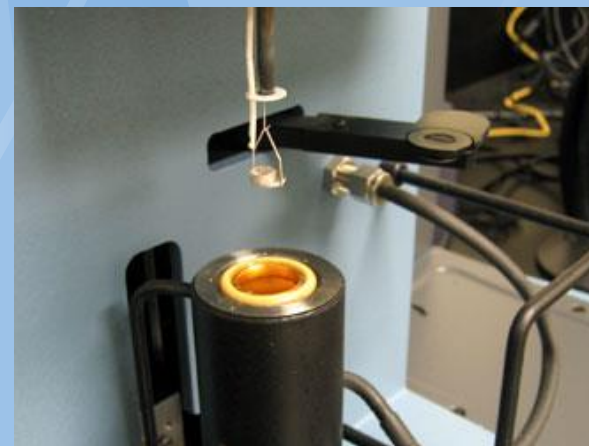
Princip

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

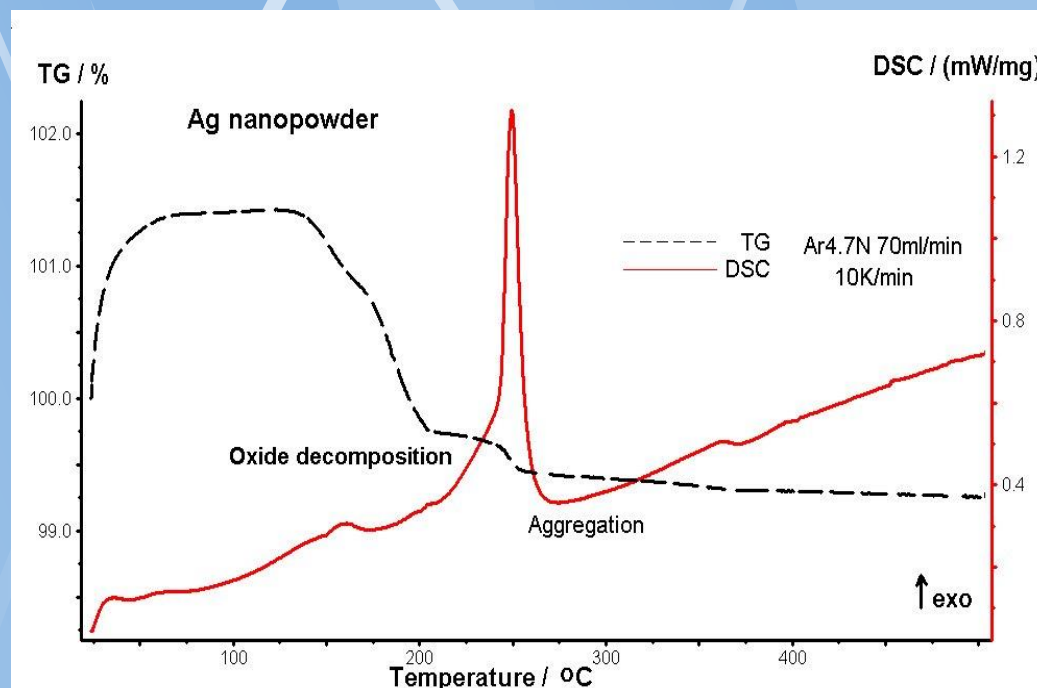


Termogravimetrie (TG)

- Často kombinováno s DTA nebo DSC



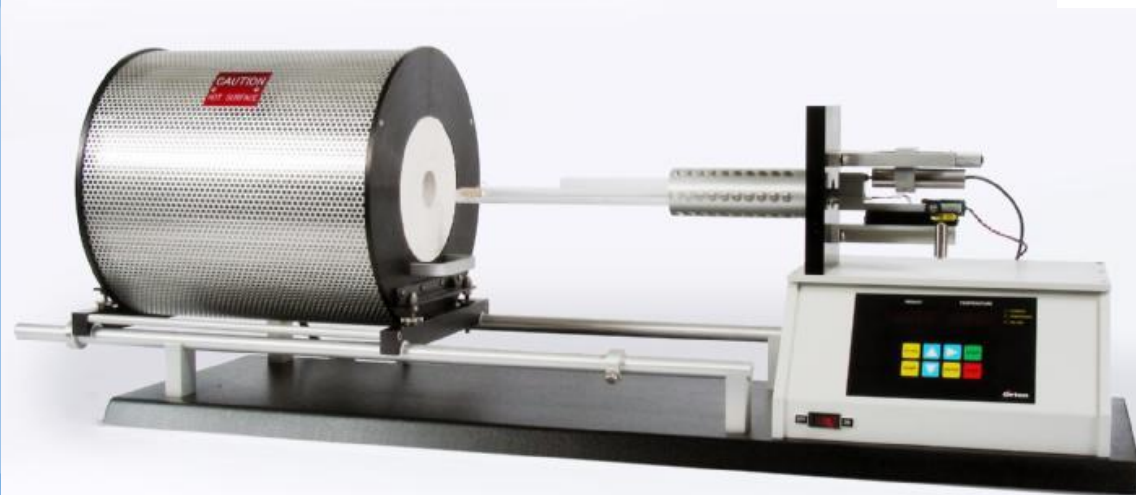
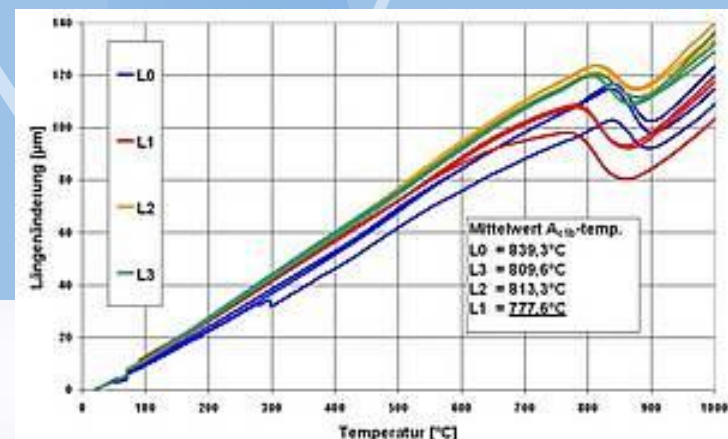
**Obr.13: Termogram
šřavelanu vápenatého**



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



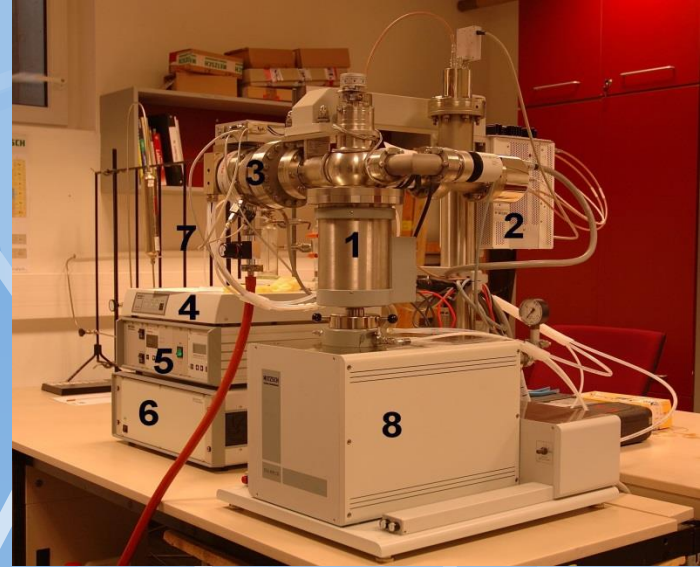
STA/FTIR

Simultánní termická analýza na Ústavu chemie

● Přístroje:

Netzsch: STA409, STA449 (Ústav chemie)

UMI Košice: STA449+HS

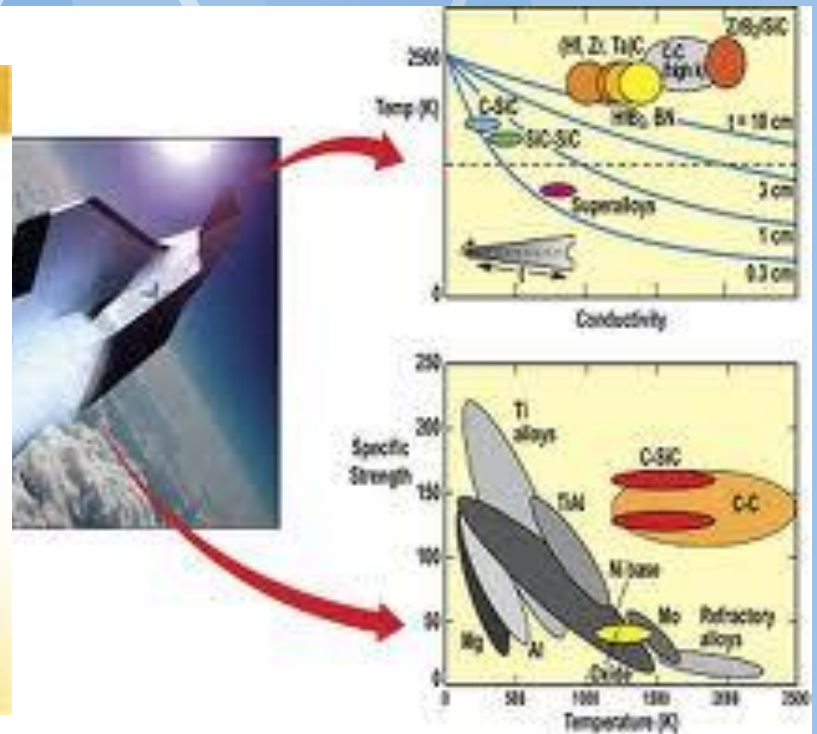
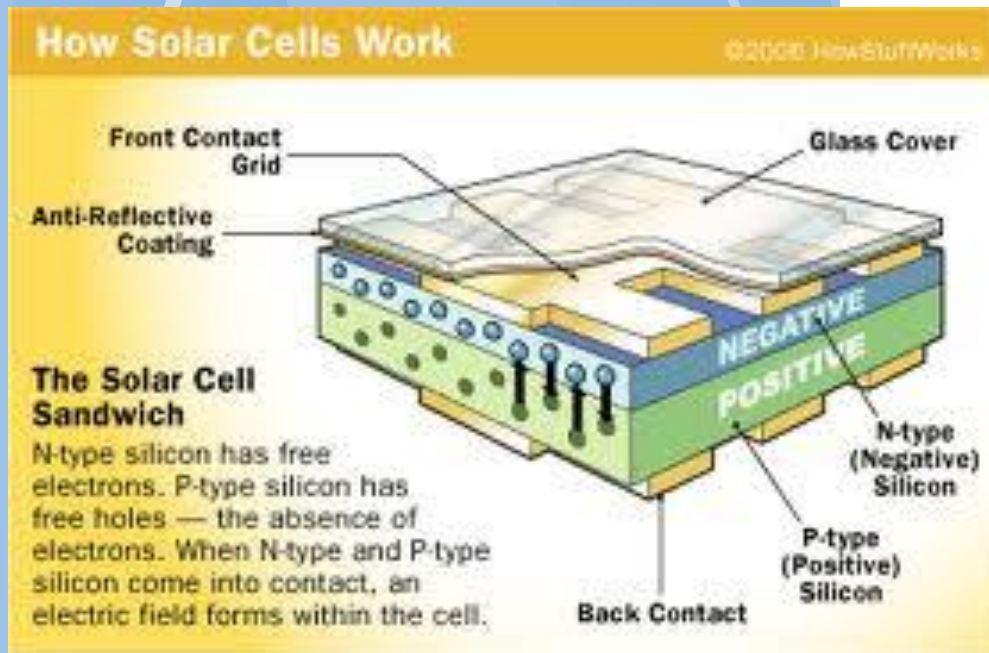


Studijní materiály

- 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

