

Zaawansowane Metody Badań

1. Możliwości pomiarowe zestawu do badań termofizycznych materiałów ceramicznych. Wyznaczanie podstawowych parametrów termodynamicznych wybranego materiału.

Opracowała
Dr inż. Magdalena Szumera

Kraków, 2011

Wprowadzenie

Analiza termiczna definiowana jest, jako zespół metod badania zmian wybranych właściwości fizycznych substancji pod wpływem działania temperatury. W zależności od metody zmianie może ulegać również środowisko otaczające badaną próbkę (tj. skład chemiczny atmosfery, ciśnienie), próbka może być dodatkowo poddawana działaniu różnych czynników chemicznych (chemicznie aktywna atmosfera) lub fizycznych (czynniki mechaniczne, działanie pól elektrycznych czy magnetycznych itp.). Oznacza to, że metody analizy termicznej umożliwiają określanie zmian stanu badanej substancji wraz ze zmianą temperatury w różnych warunkach pomiarowych.

Metody analizy termicznej wykorzystywane są do badania reakcji chemicznych i przemian fazowych zachodzących w czasie ogrzewania/studzenia substancji. Niektóre z nich pozwalają wyznaczyć parametry termodynamiczne i kinetyczne reakcji. Istnieją również takie, które są przydatne do jakościowego i ilościowego określania składu fazowego i chemicznego substancji. Metody analizy termicznej mogą służyć również do określania składu fazowego oraz czystości surowców oraz do badania reakcji wysokotemperaturowych związanych z wytwarzaniem wielu tworzyw, jak również pozwalają wyznaczyć trwałość termiczną badanych materiałów.

Metody termiczne w zależności od sposobu ogrzewania badanej próbki w czasie pomiaru możemy podzielić na metody statyczne i dynamiczne.

Termiczna analiza statyczna: temperatura próbki zmieniana jest skokowo i utrzymywana jest na danym poziomie aż do osiągnięcia przez składniki próbki stanu równowagi, swoistej dla tej temperatury. Wykorzystanie metod statycznych umożliwia badanie takich procesów jak proces krystalizacji czy dysocjacji termicznej substancji poprzez rejestrację zmiany jej ciężaru. Metody statyczne pozwalają również na wyznaczenie temperatury równowagi badanych procesów.

Termiczna analiza dynamiczna: temperatura próbki zmieniana jest w sposób liniowy. Metody dynamiczne są bardzo często stosowane gdyż umożliwiają szybkie uzyskanie wyników analizy termicznej.

Metody zaliczane do analizy termicznej można podzielić również ze względu na mierzony parametr. Najważniejsze z nich umieszczono w **Tabeli 1**.

Rezultaty metod termicznych przedstawia się w postaci krzywych obrazujących zależność mierzonej właściwości od temperatury. Niekiedy rejestruje się ich pierwsze pochodne – krzywa różniczkowa, które określają szybkość zmian mierzonego parametru, ułatwiające odróżnienie nakładających się na siebie efektów termicznych oraz dokładne wyznaczenie temperatury punktów ekstremalnych na krzywych termicznych.

Na podkreślenie zasługuje fakt, iż obecnie w analizie termicznej istnieją duże możliwości w zakresie kombinowania oraz wzajemnego łączenia różnych metod analizy termicznej.

Obecnie w analizie termicznej stosowane są trzy typy połączonych technik pomiarowych, które można zdefiniować w następujący sposób:

1. **Techniki jednoczesne** – obejmują badanie próbki w tym samym czasie, dwoma lub większą liczbą technik pomiarowych, np. równoczesna analiza DTA-TG, DSC-TG.

2. **Jednoczesne techniki sprzężone** – obejmują badanie próbki za pomocą dwóch lub większej ilości technik instrumentalnych działających niezależnie, przy czym oba aparaty połączone są „łącznikiem” np. sprzężenie analizy DSC-TG-MS (spektrometrii masowej), DSC-TG-FTIR.
3. **Techniki jednoczesne współdziałające nie ciągle** – obejmują badanie próbki za pomocą dwu lub więcej sprzężonych technik pomiarowych, gdy pobieranie substancji do badań dla drugiej z technik lub sam pomiar odbywają się w sposób nieciągły. Przykładem jest DTA i chromatografia gazowa - do analizy chromatograficznej pobiera się odpowiednie porcje lotnych produktów reakcji, wydzielających się z badanej próbki, która jest umieszczona w aparaturze do pierwszej z tych metod.

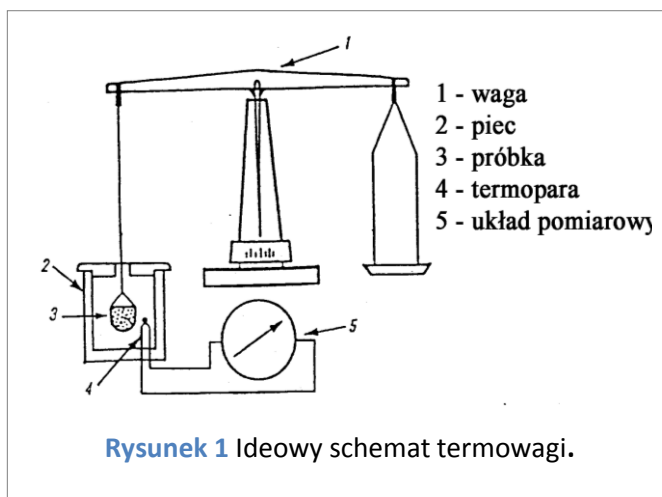
Tabela 1

Mierzony parametr	Metoda	Symbol
Temperatura	Krzywe ogrzewania i studzenia	
Różnica temperatur	Termiczna analiza różnicowa	DTA
Swobodny przepływ strumienia ciepła	Różnicowa kalorymetria skaningowa (typu przepływowego)	DSC
Kompensowany przepływ ciepła	Różnicowa kalorymetria skaningowa (typu kompensacyjnego)	DSC
Zmiana masy	Termograwimetria	TG
Objętość wydzielającego się składnika gazowego	Detekcja produktów gazowych	EGA
Analiza składu chemicznego wydzielanych gazów	Analiza składu produktów gazowych	EGD
Oznaczanie wydzielających się radioaktywnych składników gazowych	Emanacyjna analiza termiczna	ETA
Dyfrakcja promieni X	Termodyfraktometria	
Polaryzacja elektryczna	Dielektryczna analiza termiczna	DEA
Magnetyzacja	Termomagnetometria	TG
Zmiana wymiarów	Termodylatometria	TD
Deformacja pod wpływem obciążeń	Analiza termomechaniczna	TMA
Moduł tłumienia drgań wywołanych oscylacyjnym obciążeniem	Dynamiczna analiza termomechaniczna	DTMA
Przepływ fal akustycznych	Termoakustymetria	TA
Natężenie efektów dźwiękowych	Termosonimetria	TS
Współczynnik załamania światła	Termorefraktometria	
Pomiar widma światła przechodzącego lub odbitego	Termospektroskopia	
Obraz mikroskopowy	Termomikroskopia	

TERMOGRAWIMETRIA - TG

Definicja: *instrumentalna metoda analityczna oparta na rejestrowaniu zmian masy próbki badanej substancji przy wzroście/obniżaniu temperatury wg kontrolowanego programu, co jest przedstawiane graficznie za pomocą termogramu.*

Urządzenie wykorzystywane w termogravimetrii nosi nazwę termowagi. Składa się z wagi, do której szalki umocowany jest tygiel z badaną substancją, umieszczony w piecu elektrycznym. Termowagi działają jako wagi uchylnie lub na zasadzie wagi samozerującej się. W wagach uchylnych zmiany ciężaru wywołują wychylenie ramienia wagi, które jest rejestrowane. W wagach samozerujących się wychylenie belki jest kompensowane w sposób ciągły działaniem siły równoważącej zmianę ciężaru próbki. Dzięki czemu znajduje się ona zawsze w położeniu zerowym. Siła potrzebna do zrównoważenia wagi jest zarazem miarą zmiany masy badanej próbki. Schemat urządzenia przedstawiono na Rysunku 1.



Rysunek 1 Ideowy schemat termowagi.

Współczesne termowagi przystosowane są do pracy w próżni i przy przepływie różnych gazów przez przestrzeń, w której znajduje się badana próbka. Wagi muszą być oczywiście zabezpieczone przed agresywnymi chemicznie gazami wydzielającymi się w czasie ogrzewania próbki oraz korodującym działaniem gazów wprowadzanych do przestrzeni reakcyjnej. Obecnie termowagi mogą pracować przy obciążeniu nawet do 35 g i czułości w całym zakresie pracy około 1 μ g.

Termowagi umożliwiają wykonywanie analiz termogravimetrycznych zarówno w warunkach statycznych, jak i dynamicznych. Analiza statyczna polega na izometrycznym oznaczaniu zmian ciężaru próbki. Rejestruje się wówczas zależność jej ciężaru od czasu w stałej temperaturze. Zapis ten nosi nazwę **krzywej izometrycznych zmian ciężaru** próbki i rejestrowany jest w ten sposób, że na osi rzędnych zaznacza się ciężar próbki malejący w kierunku ku dołowi, a na osi odciętych czas rosnący od lewej do prawej.

Istnieje również możliwość izobarycznego oznaczania zmian masy próbki. W tym przypadku rejestruje się masę próbki przy stałym ciśnieniu cząstkowym gazowych produktów reakcji. Zapis stanowi krzywa zmiany masy próbki ogrzewanej w warunkach izobarycznych.

Oba opisane powyżej przypadki analizy statycznej termogravimetrycznej głównie znalazły zastosowanie w badaniach kinetyki i mechanizmu reakcji.

Najpowszechniej są jednak stosowane badania dynamiczne, przebiegające w warunkach liniowego wzrostu lub obniżania temperatury. W wyniku takiej analizy otrzymuje się krzywą termogravimetryczną, na której osi rzędnych rejestrowana jest zmiana masy próbki (malejąca ku dołowi), a na odciętych czas lub temperatura. Na krzywej TG można zaobserwować stopnie związane z ubytkiem lub przyrostem masy próbki w czasie jej ogrzewania lub studzenia. Często zdarza się, że zarejestrowane stopnie są rozmyte, a w przypadku gdy w próbce następuje po sobie kilka reakcji

mogą się one na siebie nakładać. Dlatego też w celu poprawienia czytelności krzywej TG równolegle wykonuje się **analizę termograwimetryczną różnicową (DTG)**. W efekcie czego obok krzywej TG otrzymuje się pierwszą pochodną krzywej termograwimetrycznej względem czasu (t) lub temperatury (T).

W związku z tym, że krzywa TG jest funkcją:

$$G = f(T)$$

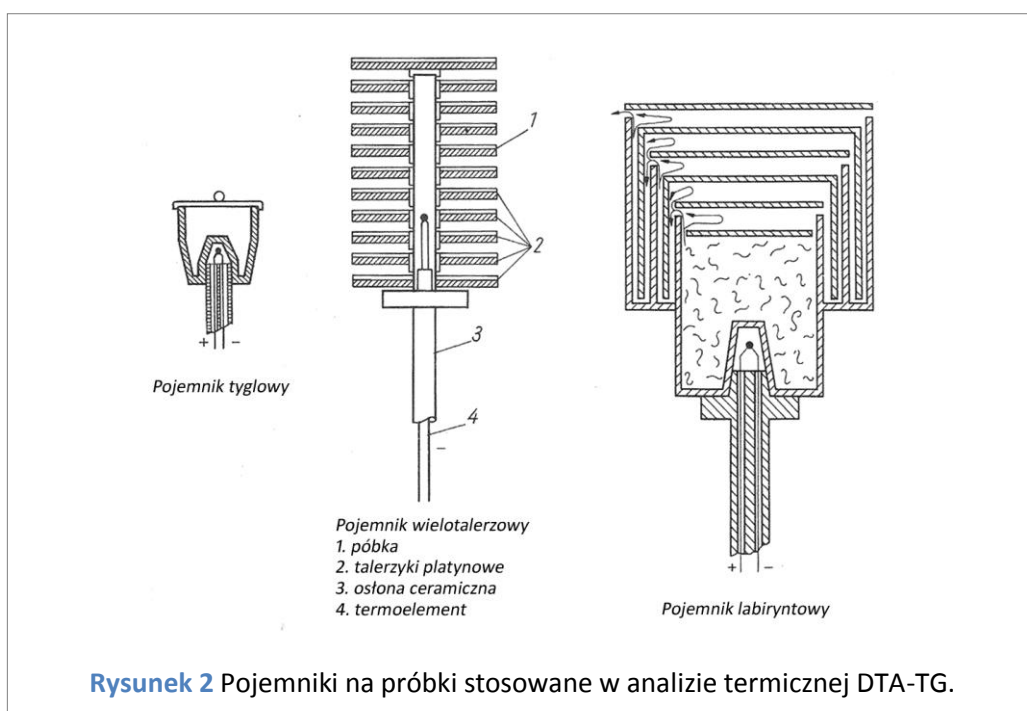
to krzywa DTG jest funkcją:

$$\frac{dG}{dt} = f(T)$$

Przy czym $T = \beta \cdot t$ (β – szybkość ogrzewania próbki).

W związku z czym można powiedzieć, że krzywa DTG przedstawia zmianę szybkości rozkładu substancji ze wzrostem lub spadkiem temperatury. Natomiast całkowity ubytek masy próbki równy jest powierzchni pików na tej krzywej.

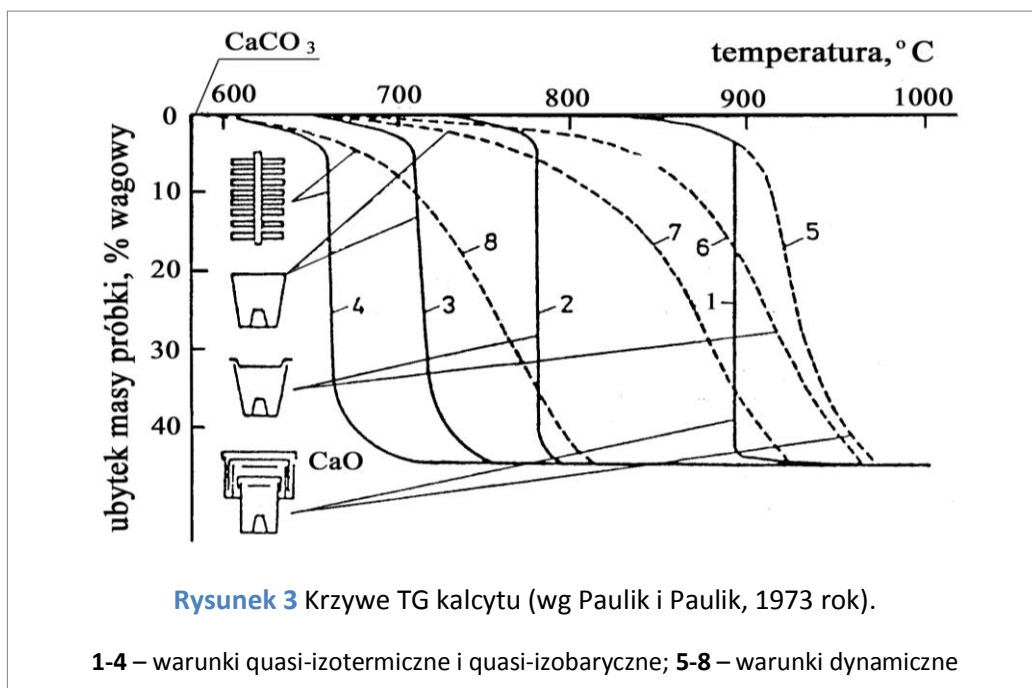
Powtarzalne wyniki analizy termograwimetrycznej uzyskuje się tylko podczas wykonywania analizy w warunkach izotermicznych i izobarycznych, a rozkład badanej substancji przebiega w sposób równowagowy. W tym właśnie celu w 1975 roku została opracowana analiza termograwimetryczna quasi-izotermiczna i quasi-izobaryczna (wg. F. Paulik, J. Paulik), tzw. **stało-szybkościowa analiza termiczna CRTA** (*Constant rate thermal analysis*). W celu przeprowadzenia analizy zmodyfikowano nie tylko samo urządzenie, ale również tygielki, w którym umieszczano badaną próbkę (Rysunek 2).



Stosowany tygielki labiryntowy zapewniał uzyskanie w czasie pomiaru warunków quasi-izobarycznych. Początkowo próbka jest ogrzewana z szybkością $2-10^{\circ}/\text{min}$. W momencie, gdy rozpoczyna się reakcja, a zmiana masy przekroczy pewną minimalną wielkość, regulator temperatury

zmniejsza natężenie prądu i utrzymuje go na stałym poziomie, zapewniając stałą temperaturę. Po zakończeniu reakcji temperatura ponownie wzrasta liniowo z zaprogramowaną szybkością, aż do kolejnej zarejestrowanej reakcji.

Na Rysunku 3 przedstawiono krzywe termograwimetryczne (TG) kalcytu, wykonane w warunkach dynamicznych oraz quasi-izotermicznych przy użyciu różnych pojemników.



ANALIZA TERMICZNA PROSTA (Metoda krzywych ogrzewania)

Definicja: *instrumentalna metoda analityczna polegająca na ciągłym pomiarze temperatury badanej próbki ogrzewanej ze stałą prędkością.*

W wyniku analizy termometrycznej otrzymuje się krzywe ogrzewania próbki (krzywe temperatura – czas). Stanowią one wynik rejestracji temperatury substancji względem czasu $T_p = f(t)$ lub temperatury ośrodka, w którym znajduje się badana próbka $T_p = f(T_w)$.

Metoda ta znalazła zastosowanie głównie:

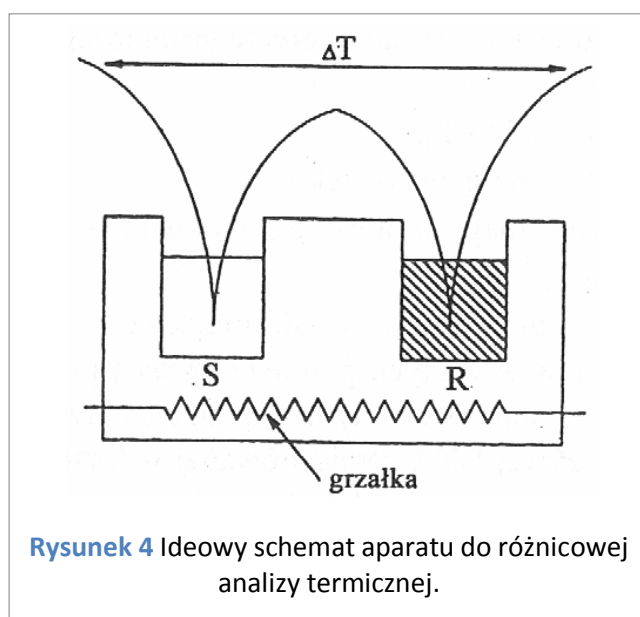
- w badaniach procesów topienia i krystalizacji substancji np. metali, stopów krzemianowych.
- do opracowywania diagramów równowag fazowych ciało stałe – stop.
- do określania stopnia czystości substancji na podstawie temperatur jej topienia.

TERMICZNA ANALIZA RÓŻNICOWA - DTA

Definicja: *instrumentalna metoda analityczna oparta na rejestracji różnicy temperatur (ΔT) między substancją badaną (T_S) i substancją odniesienia (T_R) względem czasu lub temperatury, jako dwóch próbek znajdujących się w identycznych warunkach w środowisku ogrzewanym lub chłodzonym w sposób kontrolowany.*

Pomiaru różnicy temperatur (ΔT) dokonuje się przy pomocy układu różnicowego termopar. Składa się on z dwóch termoelementów, jeden do pomiaru temperatury próbki badanej (S) i drugi rejestrujący temperaturę próbki odniesienia (R). Są one połączone w ten sposób, że jedna para jednoimiennych końców termoelementów zwarta została na krótko, a druga połączona jest ze wzmacniaczem i urządzeniem rejestrującym. W urządzeniach DTA detektorami temperatury są zwykle termoelementy z metali szlachetnych, jako odporne na korozję chemiczną. Schemat aparatu do termicznej analizy różnicowej przedstawiono na Rysunku 4.

W termicznej analizie różnicowej, jako substancję odniesienia (R) stosuje się taki materiał, który w czasie ogrzewania/studzenia, w założonym interwale temperatur, nie wykazuje reakcji związanych z wydzielaniem lub pochłanianiem ciepła. Właściwości fizyczne, przede wszystkim przewodnictwo cieplne i gęstość, takiej substancji powinny być bliskie właściwościom badanej próbki. Najczęściej, jako substancje odniesienia stosowany jest $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ lub MgO.



W metodzie termicznej analizy różnicowej również istnieje możliwość rejestrowania pierwszej pochodnej krzywej DTA ($\frac{d(\Delta T)}{dt} = f(t)$), nosi ona nazwę różniczkowej termicznej analizy różnicowej (DDTA). Przedstawia ona zmianę szybkości reakcji w zależności od czasu lub temperatury. Maksima na krzywej różniczkowej określają momenty, w których szybkość obniżania się temperatury wskutek postępu reakcji oraz szybkość wzrostu temperatury po wyczerpaniu się reagującego składnika są maksymalne. Wykorzystanie tego typu krzywej ułatwia analizę efektów termicznych, w czasie trwania których kilka procesów nakłada się na siebie. Dodatkowo ułatwia ona analizę kształtu efektów oraz wyznaczenie temperatury początku i ekstremum efektu termicznego.

RÓŻNICOWA KALORYMETRIA SKANINGOWA - DSC

Definicja: *instrumentalna metoda analityczna, w której rejestrowana jest różnica przepływu strumienia ciepła pomiędzy substancją badaną a otoczeniem (układem grzeijnym) i substancją odniesienia a otoczeniem (układem grzeijnym) w funkcji temperatury.*

Wynikiem pomiaru jest krzywa DSC, która przedstawia ilość ciepła wymienionego przez próbkę z otoczeniem w jednostce czasu (oś rzędnych) w funkcji czasu lub temperatury (oś odciętych) tj. $\frac{dH}{dt} = f(T)$.

W obrębie różnicowej kalorymetrii skaningowej możemy wyróżnić dwa podstawowe typy kalorymetrów:

- „przepływowy” (heat flux DSC; hf-DSC)
- „kompensacyjny (power compensation DSC; pc-DSC).

Dzięki temu, że występuje proporcjonalność sygnału pomiarowego do strumienia cieplnego (ϕ) w przypadku obu tych metod istnieje możliwość bezpośredniego pomiaru pojemności cieplnej i wyznaczenia zależności $c_p(T)$. Oznacza to, że na podstawie kształtu krzywej DSC w sposób ilościowy możliwe jest opisanie przebiegu zachodzących przemian w badanym materiale ($\phi(t)$ lub $\phi(T)$, gdzie: t – czas, T - temperatura)).

Różnicowa kalorymetria skaningowa typu przepływowego

W tym przypadku ciepło wymienione przez próbkę badaną (S) i próbkę odniesienia (R) z otoczeniem przepływa od pieca do próbek. Pierwotnym sygnałem pomiarowym jest różnica temperatur pomiędzy próbkami (S i R), przy czym jest ona zależna od „intensywności” wymiany ciepła, proporcjonalna do różnicy strumieni cieplnych (ϕ_{SR}). Schematycznie kalorymetr typu hf-DSC przedstawiono na Rysunku 5.

Oznacza to, że podczas liniowego ogrzewania pieca do obu próbek (S i R) płynie taki sam strumień ciepła (różnica temperatur ΔT – sygnał pomiarowy – jest równy zero). W przypadku gdy w próbce zachodzi przemiana, generowany jest sygnał pomiarowy proporcjonalny do różnicy strumieni cieplnych: do próbki badanej ϕ_{FS} i do próbki odniesienia ϕ_{FR} :

$$\phi_{FS} - \phi_{FR} \approx -\Delta T = T_S - T_R \quad (11)$$

Obecnie sygnał ΔT automatycznie przeliczany jest przez oprogramowanie na wartość mierzonego strumienia cieplnego, ϕ_m .

$$\phi_m = -k \cdot \Delta T \text{ [}\mu\text{W lub mW]} \quad (12)$$

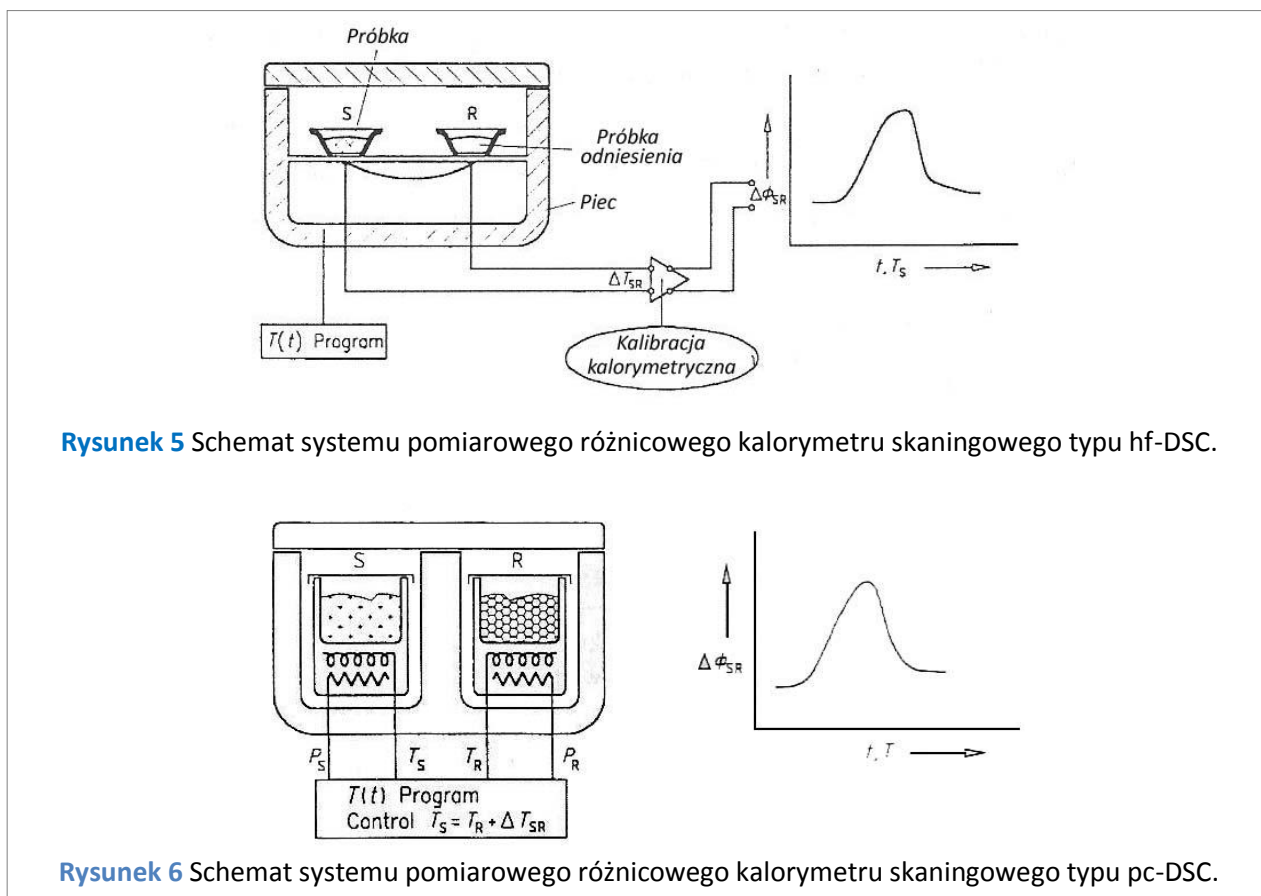
gdzie:

k – stała proporcjonalności. Jest ona wprowadzana do oprogramowania przez producenta kalorymetru, jako wartość domyślna. Jednak w wyniku przeprowadzania kalibracji aparatu wartość k jest uaktualniana przez użytkownika kalorymetru.

Różnicowa kalorymetria skaningowa typu kompensacyjnego

Tego typu kalorymetry składają się z dwóch identycznych mikropieczków (S i R) wyposażonych w grzejniki elektryczne i termopary oporowe, oddzielonych od siebie i umieszczonych w osłonie o stałej temperaturze (Rysunek 6). W czasie ogrzewania próbek do obu piecyków dostarczana jest taka moc, aby ich temperatura zmieniała się zgodnie z założonym programem grzania. W przypadku idealnej

symetrii układu temperatura obu piecyków jest taka sama, w momencie pojawienia się asymetrii układu – związanej z zachodzącą przemianą/reakcją w badanej próbce (S) – pojawia się różnica temperatur między mikropiecymi. W takiej sytuacji układ pomiarowy usiłuje ΔT sprowadzić ponownie do zera, odpowiednią zmianą mocy elektrycznej dostarczanej do grzejników mikropieców. Ta dodatkowa moc, ΔP , jest mierzona jako ϕ_m (wartość mierzonego strumienia cieplnego) i kompensuje ona np. strumień ciepła przemiany/reakcji.



Rysunek 5 Schemat systemu pomiarowego różnicowego kalorymetru skaningowego typu hf-DSC.

Rysunek 6 Schemat systemu pomiarowego różnicowego kalorymetru skaningowego typu pc-DSC.

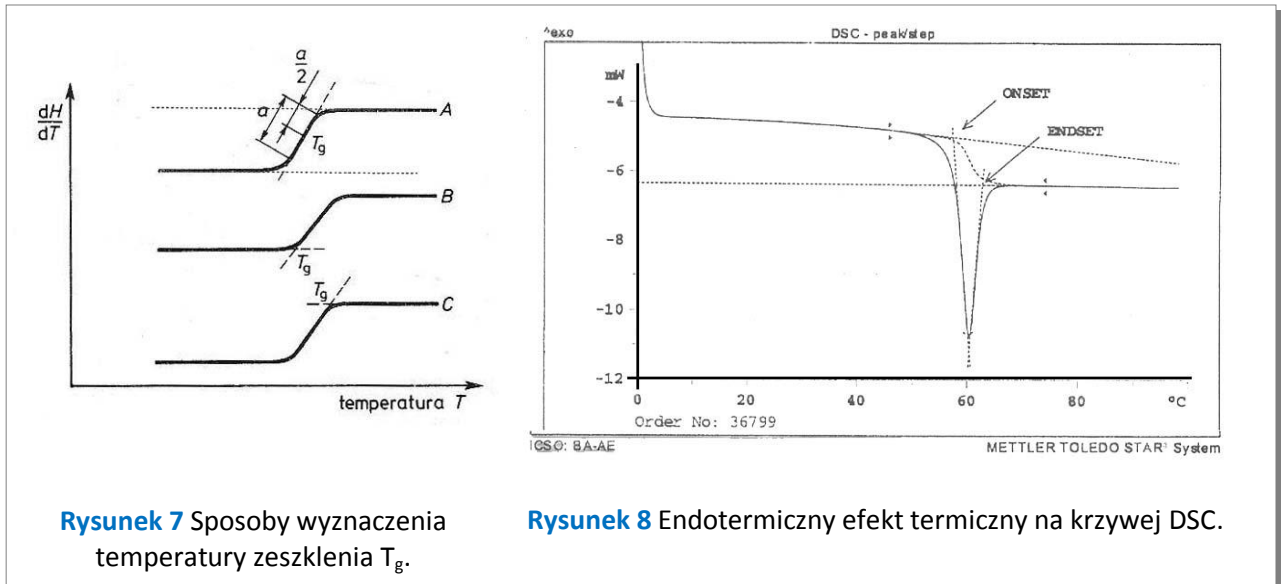
Charakterystyka krzywej DSC

W przypadku krzywej DSC, podobnie jak na krzywej DTA, rejestrowane są efekty w postaci odcinków quasi-liniowych, stopni oraz efektów endo-/egzotermicznych. Każdy zarejestrowany efekt termiczny może zostać opisany za pomocą kilku charakterystycznych punktów, do których zaliczamy:

- temperaturę początku/końca efektu termicznego (T_0/T_k);
- temperaturę punktu ekstremalnego (T_{max});
- amplitudę efektu w punkcie ekstremalnym (ΔT_{max});
- powierzchnię efektu termicznego (S)

Na Rysunku 7 przedstawiono przykładową krzywą DSC z zarejestrowanym stopniem. Quasi-liniowe części krzywej DSC przed i po stopniu to tzw. *linie bazowe*. Poprowadzone wzdłuż nich styczne to tzw. ekstrapolowane linie bazowe, przecinają się one ze styczną prowadzoną przez punkt przegięcia krzywej DSC, wyznaczając tym samym ekstrapolowany początek i koniec stopnia. Temperatury

odpowiadające tym punktom to ekstrapolowany początek (tzw. *onset* – krzywa B) lub koniec (tzw. *endset* – krzywa C) stopnia. Natomiast krzywej DSC leżącej na dwusiecznej kąta ostrego, jaki tworzą ekstrapolowane linie bazowe to tzw. środkowy punkt stopnia (tzw. *midpoint* – krzywa A – punkt T_g). Jest to powszechnie używany punkt, opisujący „położenie” stopnia, natomiast odległość ekstrapolowanych linii bazowych w tej temperaturze jest miarą wielkości stopnia (*midpoint* – krzywa A – punkt a) ($\Delta\phi(T_g)$) lub Δc_p).



Rysunek 7 Sposoby wyznaczenia temperatury zeszklenia T_g .

Rysunek 8 Endotermiczny efekt termiczny na krzywej DSC.

Rysunek 8 przedstawia krzywą DSC z przykładowym efektem endotermicznym. Quasi-liniowe odcinki na krzywej przed i po efekcie to również linie bazowe. Styczne do nich to tzw. ekstrapolowane linie bazowe. W miejscu ich przecięcia ze stycznymi prowadzonymi przez punkty przegięcia wstępującej i zstępującej części krzywej DSC to ekstrapolowany początek (*onset* – T_0) i koniec (*endset* – T_k) efektu. Można zauważyć, że ekstrapolowane linie bazowe mają różne nachylenie i różną odległość od punktu ekstremalnego efektu. W związku z czym w sposób właściwy należy wyznaczyć kształt linii bazowej w obrębie efektu termicznego, co również będzie wpływać na wielkość powierzchni efektu termicznego. Kształt tego odcinka jest wynikiem różnicy ciepła właściwego materiału (pojemności cieplnej próbki) przed oraz po zarejestrowanej przemianie/reakcji, której obrazem jest właśnie efekt termiczny; zmiana c_p od wartości „przed” do wartości „po” jest więc proporcjonalna do stopnia przemiany. Natomiast pole powierzchni pomiędzy efektem, a omawianą interpolowaną linią podstawową, jest wartością całkowitego efektu cieplnego przemiany próbki.

Kalibracja aparatów do różnicowej kalorymetrii skaningowej

Każdy aparat do analizy termicznej pracuje zgodnie z zaprogramowanym programem i jest związany z pomiarem temperatury. W związku z czym każdy aparat wymaga kalibracji – sprawdzenia dokładności pomiarowej.

Kalibracja temperaturowa

Procedura kalibracji temperaturowej oznacza jednoznaczne przypisanie temperaturze wskazywanej przez aparat temperatury „prawdziwej”. Temperatura „prawdziwa” określana jest przez tzw. punkty stałe, czyli temperatury przemian fazowych substancji wzorcowych¹. W związku z tym, że jedynie temperatura ekstrapolowanego początku efektu jest niezależna od parametrów próbki (masa naważki, grubość warstwy, przewodność cieplna próbki), tylko ona powinna być wykorzystywana do charakteryzowania temperatury przemian substancji wzorcowych.

Kalibracja temperaturowa aparatu DSC powinna być przeprowadzona na minimalnie 3 substancjach wzorcowych, których przemiany obejmują stosowany przez użytkownika zakres temperaturowy. Dla wybranych próbek powinny zostać wykonane pomiary DSC przy różnych szybkościach grzania, różnych atmosferach pomiaru oraz tyglach wykonanych z różnych materiałów (Pt, Al, Al₂O₃). Uzyskane wartości przemian stanowią podstawę do porównania ich z wartościami tablicowymi oraz do zmiany parametrów kalibracyjnych przyrządu w sposób przewidziany przez producenta urządzenia. Przy czym oprogramowania większości współczesnych aparatów do DSC wykonują obliczenia kalibracyjne w sposób automatyczny.

Podobną procedurę wykonuje się w przypadku aparatów do termicznej analizy różnicowej (DTA).

Kalibracja czułości

Kalibracja czułości aparatów do DSC ma na celu wyznaczenie współczynników proporcjonalności: między mierzonym, Φ_m , a prawdziwym, Φ_{pr} , strumieniem ciepła ($K_\phi = \Phi_{pr}/\Phi_m$) oraz między

mierzoną, Q_m , a prawdziwą Q_{pr} , ilością wymienionego ciepła ($K_Q = Q_{pr}/Q_m$). Współczynniki K_ϕ oraz

K_Q zależą od wielu czynników, ale przede wszystkim od temperatury, szybkości grzania próbki czy jej masy (pojemności cieplnej). W zależności od warunków prowadzenia kalibracji wartości tych współczynników mogą się różnić nawet o kilka procent. Dlatego też kalibracje czułości przeprowadza się, jako **kalibrację strumienia cieplnego** oraz **kalibrację ilości wymienionego ciepła**.

Kalibracja strumienia cieplnego prowadzona jest w warunkach stanu quasi-ustalonego, przy wykorzystaniu znanej mocy elektrycznej lub substancji odniesienia o znanej zależności ciepła właściwego (c_p) od temperatury np. α -Al₂O₃.

Kalibracja strumienia cieplnego związana jest głównie z prowadzeniem pomiarów pojemności cieplnej (oznaczenie ciepła właściwego (c_p)) w zależności temperatury.

Podczas ogrzewania próbki o masie m_s i cieple właściwym $c_p(T)$, ze stałą szybkością ogrzewania β , w stanie (quasi-) ustalonym „prawdziwy” strumień ciepła (do próbki) wynosi $\Phi_{pr}(T) = m_s \cdot c_p(T) \cdot$

¹ Substancja wzorcowa - w czasie ogrzewania/studzenia **wykazuje** efekt termiczny związany z pochłanianiem lub wydzielaniem ciepła, w ściśle określonych temperaturach Np. **In** – 156.6°C; **Sn** – 231.9°C; **Pb** – 327.5°C; **Al** – 660.3°C; **Ag** – 961.8°C; **Au** – 1064.2°C; **Ni** - 1455°C.

β . Natomiast mierzony strumień ciepła do próbki określa się, jako różnicę strumieni ciepła (do układu próbki) w stanie ustalonym, w dwóch oddzielnych pomiarach prowadzonych w jednakowych warunkach:

1. dla tygla „S” zawierającego próbkę badanej substancji (substancja odniesienia),
2. dla pustego tygla „S”.

Jeżeli pomiary (1) i (2) zostały wykonane przy pustym tyglu odnośnikowym (dla $m_R = 0$), to mierzony strumień ciepła (do próbki) wynosi:

$$\Phi_m(T) = \{\Phi_s(T)_s - \Phi_0(T)\} \quad (1)$$

Φ_s – strumień ciepła (do układu próbki) mierzony w pomiarze z próbką;

Φ_0 – strumień ciepła (do układu próbki) mierzony w pomiarze z pustym tygłem „S”.

Poszukiwany współczynnik K_ϕ obliczany jest dla różnych temperatur, jako:

$$K_\phi(T) = \frac{\{m_s \cdot c_p(T) \cdot \beta\}}{\{\Phi_s(T) - \Phi_0(T)\}} \quad (2)$$

Należy pamiętać, że kalibrację tego typu należy przeprowadzać dla każdego typu pomiaru, wykonywanego na danym urządzeniu DSC tzn. dla danego rodzaju tygla, atmosfery gazowej, szybkości grzania β itd.

Najczęściej stosowaną substancją odniesienia, dla tego typu korekcji, jest α -Al₂O₃, gdyż jego ciepło właściwe w szerokim zakresie temperaturowym (70-2250 K) jest dobrze znane.

Kalibracja ilości wymienionego ciepła określana jest na podstawie powierzchni efektu termicznego, który odpowiada tej wymianie ciepła, przy wykorzystaniu energii elektrycznej lub substancji wzorcowej o znanym cieple przemiany fazowej (Tabela 2).

Tabela 2

Substancja wzorcowa	Temperatura przemiany, °C	Entalpia, J/g	Powierzchnia efektu termicznego, μ Vs/mg
H ₂ O	0.0	-333.4	-333.4
Ind	156.6	-28.6	-28.6
Ołów	327.5	-23.0	-23.0
Glin	660.3	-397.0	-397.0
Złoto	1064.2	-63.7	-63.7

Kalibracja ilości wymienionego ciepła związana jest głównie z określaniem ciepła przemian fazowych i ciepła reakcji chemicznych.

Przy stałej szybkości ogrzewania $\beta = \Delta T / \Delta t$, przemiana fazowa substancji (np. topnienie), związana z „prawdziwym” efektem cieplnym $Q_{pr} = m_s \cdot \Delta h_{prz}$

gdzie:

Δh_{prz} całkowity efekt cieplny przemiany,

m_s - masa badanej próbki,

rejestrowana jest jako efekt termiczny na krzywej DSC. Powierzchnia (całka) tego efektu stanowi mierzony efekt cieplny tej przemiany, czyli:

$$Q_m = \int_i^f \{\Phi_m(t) - \Phi_{bl}(t)\} dt \quad (3)$$

Całkowanie obejmuje cały efekt termiczny, przeprowadza się je w stosunku do interpolowanej linii bazowej (Φ_{bl}) łączącej punkty skrajne efektu ((i) – początkowy, (f) – końcowy). Współczynnik proporcjonalności między mierzoną, a prawdziwą ilością ciepła, wymienionego w temperaturze przemiany, oblicza się jako:

$$K_Q(T_e) = (m_s \cdot \Delta h_{prz}) / Q_m \quad (4)$$

T_e - temperatura ekstrapolowanego początku efektu termicznego;

Zależność (4) określa się dla szeregu substancji wzorcowych, których przemiany fazowe pokrywają interesujący nas zakres temperaturowy. Również w tym przypadku $K_Q(T)$ zależy od szeregu parametrów np. od wielkości efektu cieplnego (i wielkości strumienia ciepła), szybkości ogrzewania, rodzaju tygli czy atmosfery gazowej pieca i dlatego kalibracje należy przeprowadzać biorąc pod uwagę wszystkie w/w czynniki.

Ze względu na zależność współczynników K_ϕ oraz K_Q od temperatury, kalibracja czułości aparatów DSC powinna być przeprowadzana po wcześniej przeprowadzonej kalibracji temperaturowej.

Wybrane parametry termodynamiczne

Oznaczanie ciepła właściwego

Ciepło właściwe: ciepło potrzebne do zwiększenia temperatury ciała o jednostkowej masie o jedną jednostkę.

$$c = \frac{\Delta Q}{m \cdot \Delta T} \quad \frac{J}{kg \cdot K} \quad (5)$$

gdzie

ΔQ – dostarczone ciepło;

m – masa ciała;

ΔT – przyrost temperatury.

Ciepło właściwe jest wielkością charakterystyczną dla danej substancji w danej temperaturze (jest stałą materiałową). Może zależeć od temperatury, dlatego precyzyjniejszy jest wzór zapisany w postaci różniczkowej:

$$c(T) = \frac{1}{m} \left(\frac{dQ}{dT} \right) \quad (6)$$

Ciepło właściwe c_p należy do podstawowych parametrów termicznych każdego materiału. Znając je można obliczyć energię swobodną Gibbsa lub entropię substancji, a na ich podstawie można wnioskować o stopniu jej uporządkowania. Stosując metodę DSC można wyznaczyć ciepło właściwe materiału w tych przedziałach temperaturowych, w których nie występują żadne przemiany fizyczne

i chemiczne, zmiana zaś entalpii badanego materiału jest następstwem zmian ciepła właściwego c_p w funkcji temperatury.

Podczas pomiaru, w którym szybkość ogrzewania próbki jest stała ($\beta = \text{const}$), przyjmuje się, że w zakresie temperaturowym, w którym próbki S i R nie ulegają przemianom występuje stan ustalony czyli strumienie ciepła do próbki (S) i do próbki odniesienia (R) mają następujące wartości:

$$\Phi_S = C_S \cdot \frac{dT_S}{dt} \approx C_S \cdot \beta \text{ oraz } \Phi_R = C_R \cdot \frac{dT_R}{dt} \approx C_R \cdot \beta \quad (7)$$

gdzie:

C_S, C_R - pojemność cieplna próbki / próbki odniesienia²

W związku z tym, że S i R stanowią układ: naczynko pomiarowe (N) oraz odpowiednia próbka, można przyjąć, że ich pojemności cieplne wynoszą odpowiednio:

$$C_S = m_{N,S} \cdot c_{N,S} + m_S \cdot c_S \text{ oraz } C_R = m_{N,R} \cdot c_{N,R} + m_R \cdot c_R \quad (8)$$

Ciepła właściwe zależą od temperatury. Zmiany wartości ciepła właściwych kształtuje sygnał DSC ($\Delta\phi_{SR} = \phi_m(T)$) i aby uzyskać sygnał DSC związany tylko z badaną próbką należy wykonywać pomiar przy pustym naczynku na próbkę odniesienia ($m_R = 0$) i oczywiście stosować jednakowe co do masy, materiału oraz kształtu naczynka pomiarowe ($m_{N,S} = m_{N,R}$; $c_{N,S} = c_{N,R}$).

W celu właściwego przeprowadzenia analizy konieczne jest również uzyskanie tzw. sygnału korygującego asymetrię geometryczną różnicowego kalorymetru skaningowego. W tym celu wykonuje się pomiar DSC realizowany dla szybkości grzania i w atmosferze gazowej pieca, jak w pomiarze dla badanej próbki (S). Jest to tzw. pomiar *blank*.

Skorygowaną krzywą DSC (dla $m_{N,S} = m_{N,R}$; $m_R = 0$ i $m_S = \text{const}$) oczywiście w zakresie temperaturowym, w którym nie zachodzą żadne przemiany próbki opisuje się następującą zależnością:

$$\Phi_m^*(T) = \Phi_m(T) - \Phi_m^0(T) = m_S \cdot c_S(T) \cdot \beta \quad (9)$$

Równanie (7) stanowi podstawę oznaczenia zależności ciepła właściwego stabilnej termicznie substancji (S) od temperatury w oparciu o pojedynczy, korygujący pomiar DSC (pomiar *blank*):

$$c_S(T) = \frac{\Phi_m^*(T)}{m_S \cdot \beta} \quad (10)$$

W sytuacji gdy masa naczynek pomiarowych w pomiarze korygującym i w pomiarze próbki nie są jednakowe, natomiast wykonane są z tego samego materiału, o znanym cieple właściwym $c_N(T)$ to równanie (7) otrzymuje następującą postać:

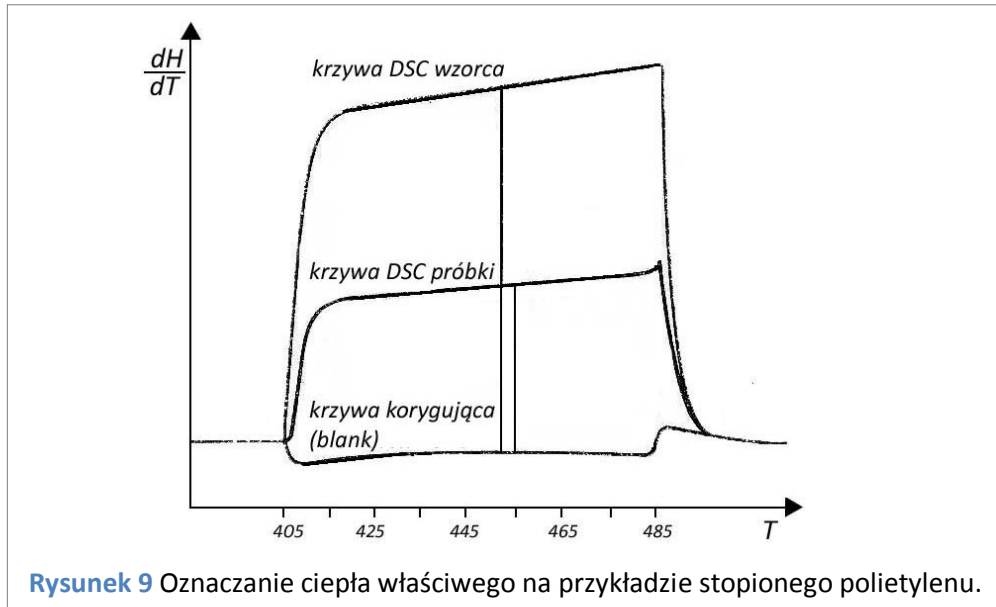
$$\Phi_m^*(T) = m_S \cdot c_S(T) \cdot \beta + \Delta m_{N,S} \cdot c_N(T) \cdot \beta \quad (11)$$

Natomiast ciepło właściwe badanej próbki określa się w sposób następujący:

$$c_S(T) = \frac{\Phi_m^*(T) - \Delta m_{N,S} \cdot c_N(T) \cdot \beta}{m_S \cdot \beta} \quad (12)$$

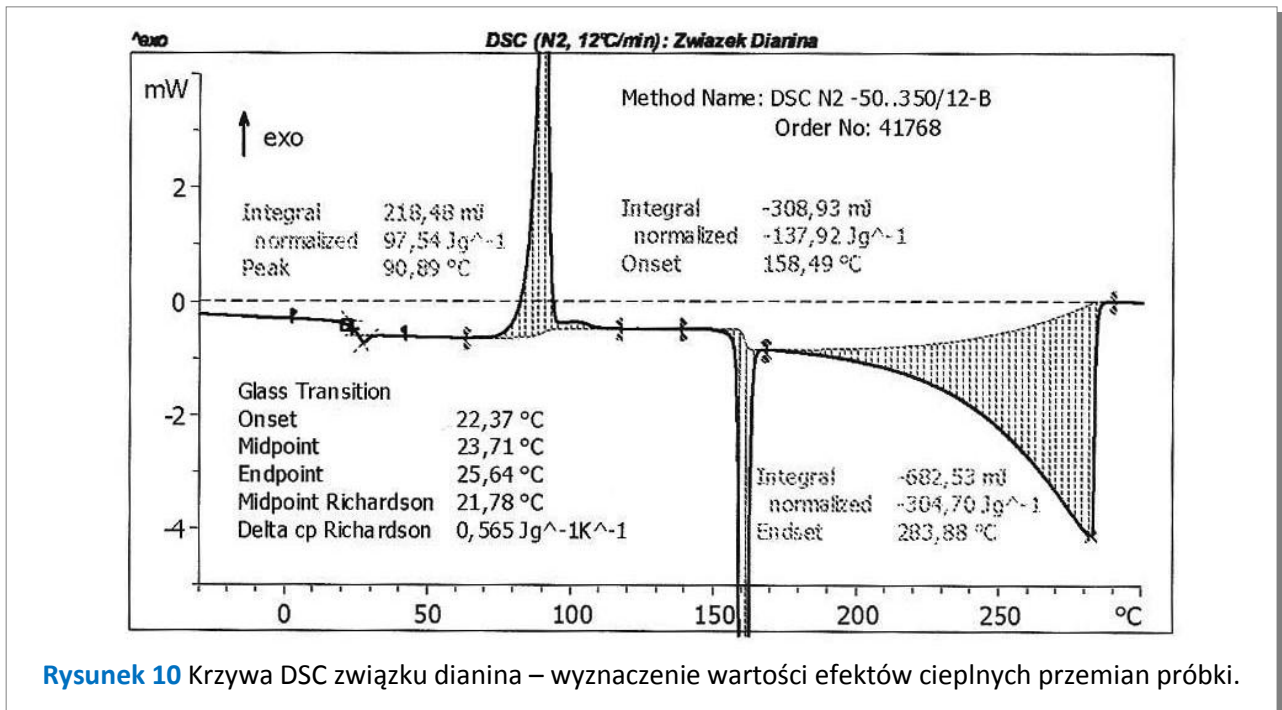
² Parametry te mają zwykle charakter pojemności cieplnych przy stałym ciśnieniu. Przyjęto, że „C” to pojemność cieplna, a „c” to ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu

Oznaczenie zależności ciepła właściwego od temperatury przedstawiono schematycznie na Rysunku 9.



Oznaczanie ciepła reakcji

W celu wyznaczenia powierzchni efektu termicznego na krzywej DSC, a tym samym ilości ciepła towarzyszącego danemu efektowi, stosuje się interpolowaną linię bazową efektu. Sposób ten został zaproponowany przez G. van der Plaats'a.



Obecnie oprogramowanie różnicowych kalorymetrów skaningowych umożliwia szybkie i wygodne wyznaczenie interpolowanej linii bazowej efektu termicznego. Dla różnych przemian fizycznych sposób wyznaczenia ciepła efektów termicznych przedstawiono na Rysunku 10.

Możliwości pomiarowe zestawu do badań termofizycznych wybranych materiałów

Analizator termiczny NETZSCH STA 449 F3 Jupiter® do badań TG, TG-DTA, TG-DSC

Analizator termiczny NETZSCH STA 449 F3 Jupiter® pozwala na wykonywanie pomiarów: TG oraz jednoczesnych TG-DTA i TG-DSC, w zakresie temperaturowym 25-2000°C, posiada konstrukcję próżnioszczelną zapewniającą próżnię do 10^{-2} mbar.

Analizator termiczny NETZSCH STA 449 F3 Jupiter® wyposażony jest w dwa piece pomiarowe pracujące w zakresach temperaturowych:

- 25-1500°C oraz
- 25-2000°C.

Szybkość grzania: 0.01 - 50 K/min.

Analizator termiczny NETZSCH STA 449 F3 Jupiter® posiada wbudowane masowe kontrolery przepływu gazów dla trzech gazów o ustawialnym zakresie przepływu 5-250 ml/min. Zakres ważenia: 0-35000 mg (w zależności od rodzaju wykonywanego pomiaru).

Analizator termiczny NETZSCH STA 449 F3 Jupiter® wyposażony jest w zestaw pomiarowy do pomiaru ciepła właściwego (dokładność pomiaru ciepła właściwego: min. $\pm 2\%$ w zakresie temperatur min. 25-1450°C).

Możliwość przeprowadzania pomiarów w tyglach wykonanych z tlenku glinu, platyny, aluminium oraz grafitu.

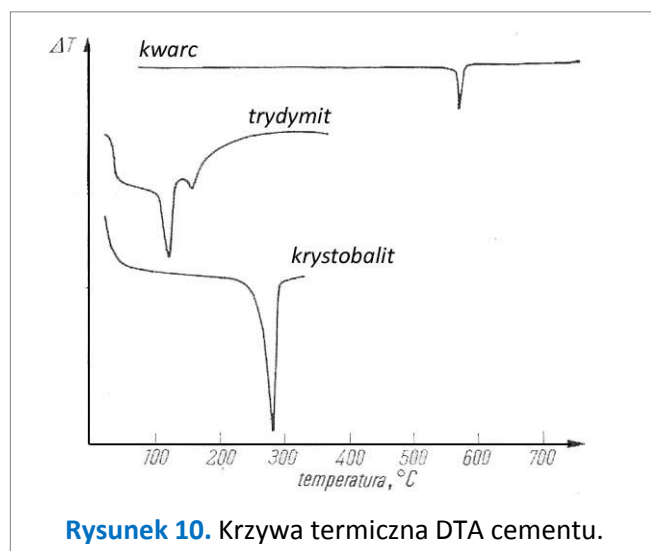
Możliwość zastosowania atmosfery: azotu, powietrza syntetycznego oraz argonu.

Zastosowanie metod termicznych do badań wybranych materiałów

Krzywe termiczne badanych substancji różnią się między sobą przede wszystkim liczbą występujących na nich efektów oraz ich charakterystykami. W przypadku badania mieszanin substancji niereagujących ze sobą w czasie ogrzewania na krzywej termicznej pojawiają się efekty charakterystyczne dla ich składników. Powierzchnie efektów zależą od zawartości danego składnika, a pozostałe ich charakterystyki ulegają pewnym niewielkim zmianom. Poniżej przedstawiono kilka krzywych termicznych TG-DTA-DSC różnych materiałów.

DWUTLENEK KRZEMU (Rysunek 10)

Każda z trzech odmian dwutlenku krzemu (kwarc, trydymit i krystobalit) występuje w postaci nisko- i wysokotemperaturowej, które szybko przechodzą w sposób odwracalny w siebie nawzajem. Efekty termiczne rejestruje się w temperaturach 573°C (kwarc), 117 i 150-160°C (trydymit) oraz 260°C (krystobalit). Spośród tych trzech odmian jedynie efekt pochodzący od kwarcu zależy od pochodzenia minerału i warunków jego powstawania. W związku z tym, że efekt ten jest bardzo dobrze powtarzalny, może zostać wykorzystany na przykład do kalibracji temperaturowej aparatu termicznego.

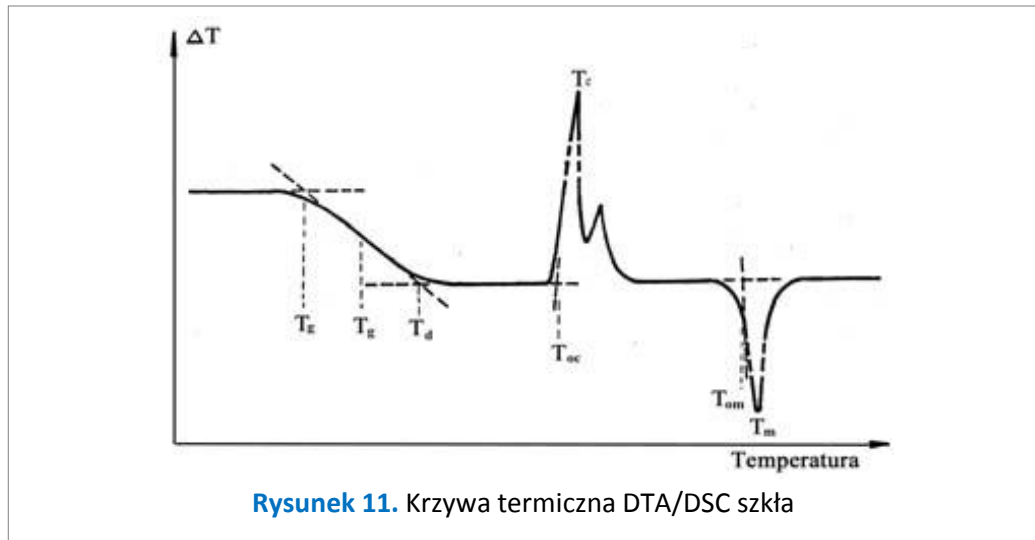


Rysunek 10. Krzywa termiczna DTA cementu.

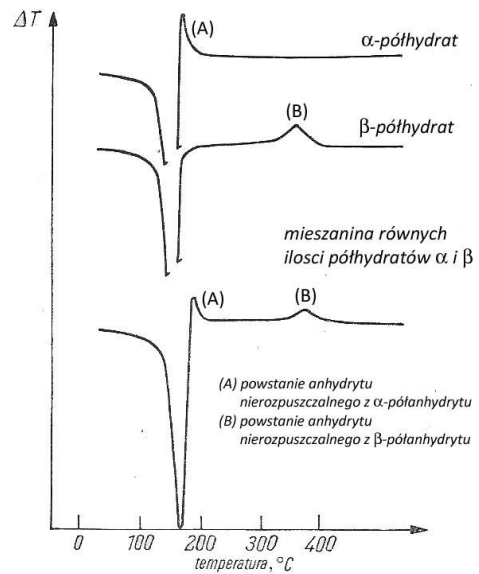
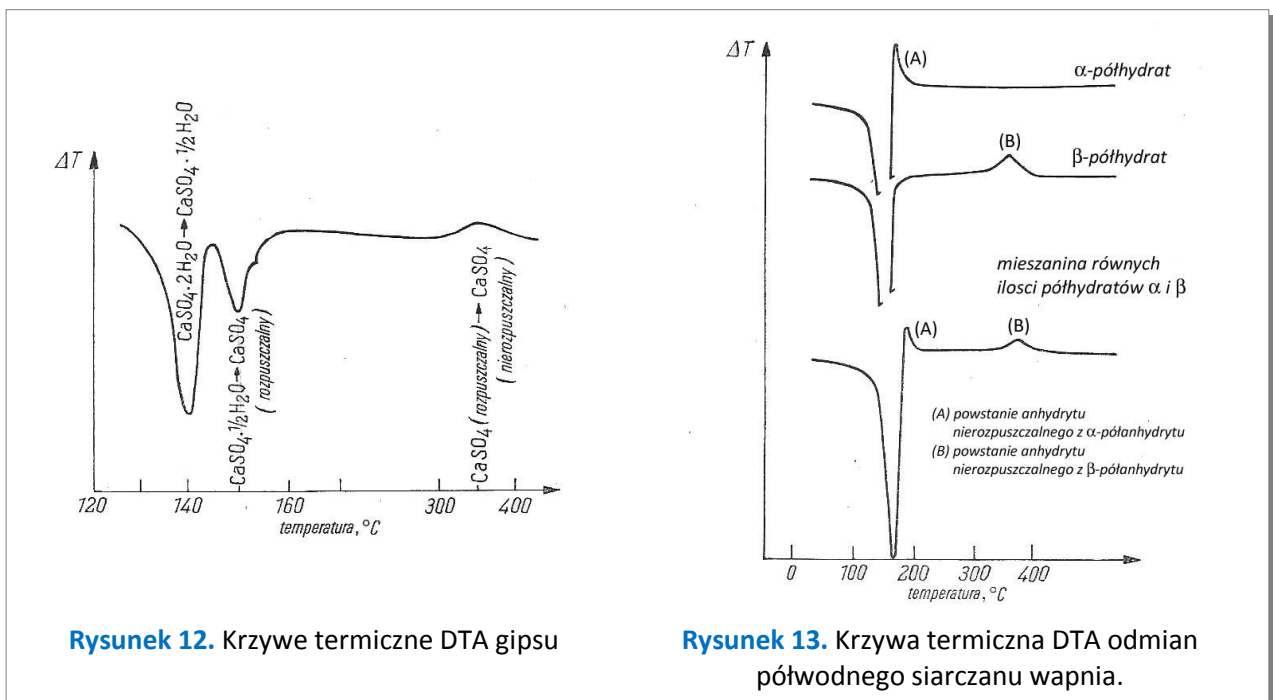
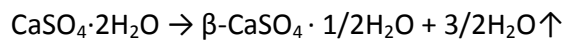
Przemianie α -trydymitu w odmianę β , a następnie w γ , towarzyszą dwa efekty, a temperatury ich przemian leżą w pewnych granicach: 115-135°C oraz od 135-162°C. Również w przypadku przemiany krystobalitu rejestruje się różne temperatury efektu (220-280°C). Przypuszcza się, że tak duże różnice w temperaturach przemian wynikają z zanieczyszczeń, które są obecne w sieci krystalicznej złoź, z których pochodzą badane próbki.

SZKŁO (Rysunek 11)

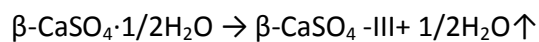
Typowa krzywa termiczna DTA/DSC szkła pozwala wyznaczyć zakresy temperaturowe, w których własności fizykochemiczne szkła ulegają stosunkowo szybkim zmianom. Transformację szkła przedstawia na krzywych DTA/DSC słabe endotermiczne załamanie, a jej temperaturę określa się w zależności od przyjętej procedury jako temperaturę początku efektu, bądź temperaturę ekstrapolowanego początku efektu (T_g), lub temperaturę maksymalnego nachylenia krzywej DTA/DSC (T_g). Minimum endotermicznego efektu DTA/DSC przyjmuje się za temperaturę dylatometrycznego mięknięcia szkła (T_d). Na krzywych termicznych szkła ulegających łatwej dewitryfikacji występuje egzotermiczny efekt krystalizacji (T_{oc}, T_c). Podczas dalszego ogrzewania szkła następuje topienie wykrystalizowanej fazy, a jego temperaturę wyznacza ekstrapolowany początek efektu topienia (T_{om}, T_m).

**GIPS** (Rysunek 12 i 13)

Na krzywej DTA pierwszy endotermiczny efekt (około 160°C) związany jest z reakcją dehydratacji:



Następny efekt występujący w temperaturze około 200°C odpowiada reakcji:

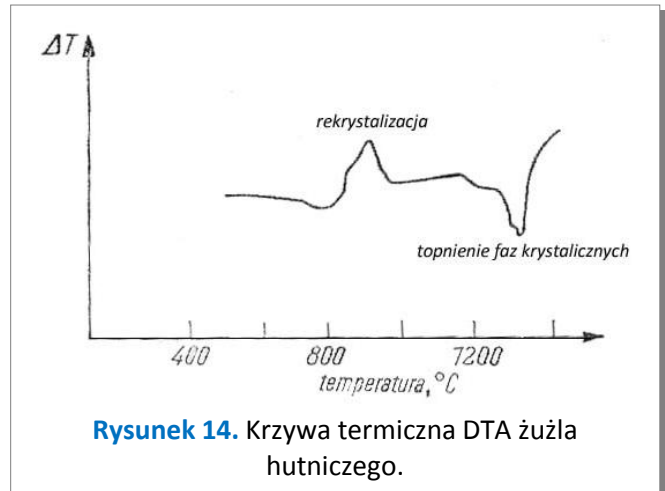


Efektom tym towarzyszy ubytek masy próbki wynoszący około 21% wag. Około 350°C pojawia się efekt egzotermiczny związany z przemianą fazową $\beta\text{-CaSO}_4\text{-III} \rightarrow \text{CaSO}_4\text{-II}$.

ŻUŻEL HUTNICZY (Rysunek 14)

Żużle hutnicze krzepną zwykle w postaci zeszkłonej i dają przy ogrzewaniu w wyniku rekrytalizacji wyraźny efekt egzotermiczny w temperaturze 800-900°C. Kształt oraz jego wysokość jest różna dla różnych żużli. W rzeczywistości efekt ten składa się z kilku, nakładających się na siebie efektów, świadczących o kolejnej krystalizacji większej liczby faz stałych. Wyznaczenie ciepła krystalizacji umożliwia oznaczenie zawartości żużla w cemencie portlandzkim.

W temperaturze około 1200°C żużel zaczyna się topić, przy czym w zależności od jego



Rysunek 14. Krzywa termiczna DTA żużla hutniczego.

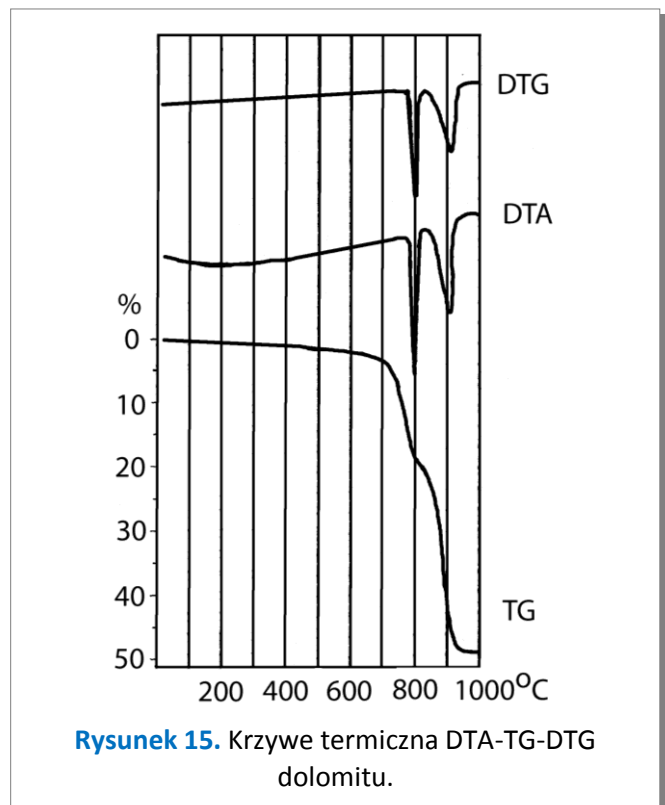
składu – czyli ilości faz krystalicznych - można

DOLOMIT (Rysunek 15)

Krzywa termiczna DTA wskazuje na obecność dwóch efektów endotermicznych. Pierwszy z nich w temperaturze około 800°C odpowiada rozkładowi dolomitu na CaO, MgO i CO₂ oraz równoczesnej rekombinacji części gazowego CO₂ i powstawaniem CaCO₃. Natomiast drugi efekt termiczny (910°C) odpowiada dysocjacji termicznej utworzonego CaCO₃ do CaO i CO₂.

POLIMERY (Rysunek 16)

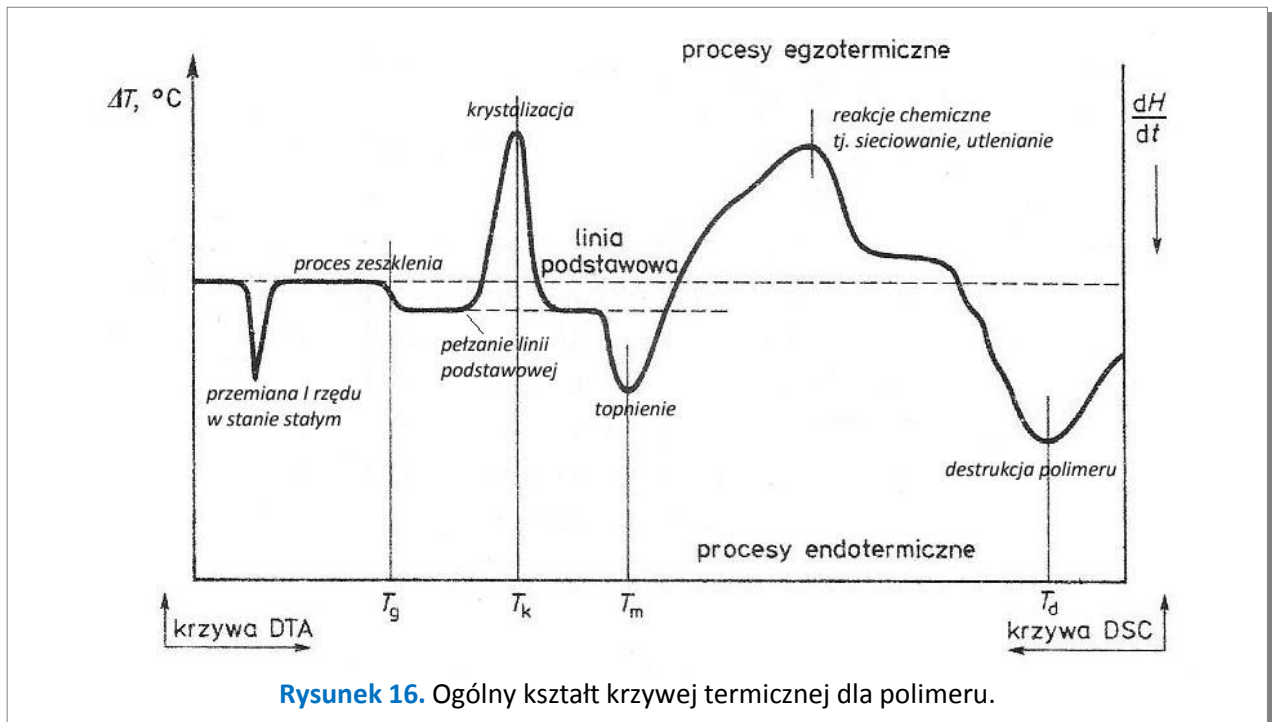
Krzywa termiczna DTA/DSC dla polimeru charakteryzuje się kilkoma typowymi efektami termicznymi, są to: temperatury zeszklenia, topnienia, początku rozkładu, początku reakcji, przemian fazowych, utleniania, początku krystalizacji. Ciepła przemian wyznacza się na podstawie określenia pola powierzchni odpowiednich efektów, przy czym ważna jest poprawna konstrukcja linii bazowej.



Rysunek 15. Krzywe termiczne DTA-TG-DTG dolomitu.

Temperatura zeszklenia, czyli dla polimerów bezpostaciowych, to temperatura, w której następuje przejście ze stanu szklistego do elastycznego (lub na odwrót) – rezultat dużych zmian pojemności cieplnej. Krzywa termiczna przedstawiać również może efekt krystalizacji czy topnienia. Efekt topnienia pojawia się w wyniku zmniejszania się stopnia krystaliczności na skutek przejścia fazy

krystalicznej w fazę bezpostaciową. Z efektem tym wiąże się ciepło topnienia, a jego znajomość pozwala na określenie stopnia krystaliczności polimeru, pod warunkiem, że znana jest wartość entalpii topnienia polimeru całkowicie krystalicznego.



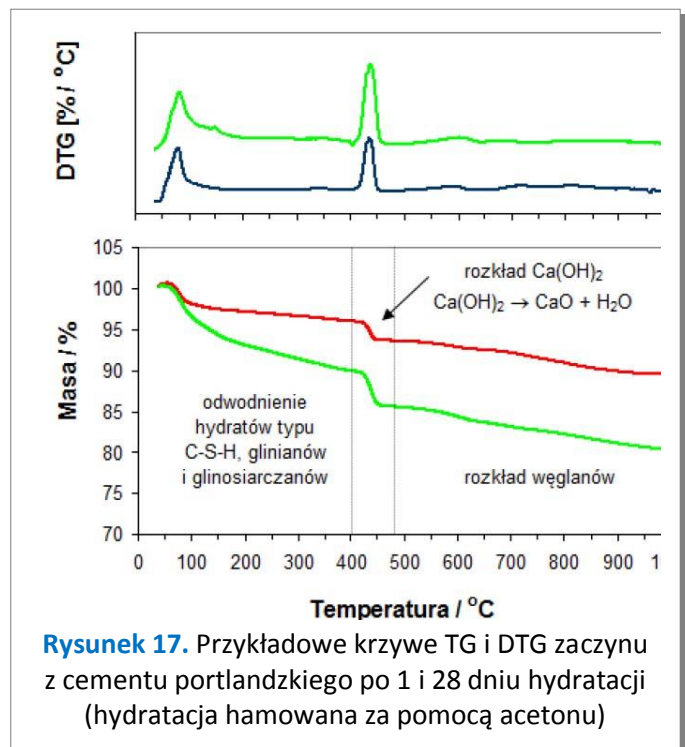
ZACZYNY CEMENTOWE (Rysunek 17)

Na krzywych TG, DTG i DTA zaczynów cementowych występują zwykle efekty związane z dehydratacją lub rozkładem produktów hydratacji oraz karbonatyzacji:

- do temperatury około 420°C ma miejsce złożony efekt wydzielania wody z faz uwodnionych typu C-S-H, uwodnionych glinianów i glinosiarczanów;
- w zakresie temperatur 420–520°C następuje rozkład $\text{Ca}(\text{OH})_2$,
- powyżej temperatury 600°C przebiega rozkład węglanów.

Podana powyżej interpretacja dotycząca zakresów temperaturowych rozkładu termicznego poszczególnych składników zaczynu powinna być traktowana jako szacunkowa ocena składu zaczynu cementowego.

Powyżej bowiem temperatury 580°C może zachodzić dalsze sukcesywne odwodnienie niektórych faz krzemianowych, a od około 300°C – dekarbonatyzacja pewnych składników próbki³.



³ Pacewska B., Blonkowski G., Wilińska I., Investigations of the influence of different fly ashes on cement hydration, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 86 (2006) 1, 179–186

MATERIAŁY FARMAKOLOGICZNE

Analiza termiczna znalazła szerokie zastosowanie m.in. do charakteryzowania substancji stosowanych jako składniki leków, określania ich czystości, stabilności termicznej czy ilościowego oznaczania wody krystalizacyjnej i zaabsorbowanej.

Wyznaczenie czystości leków (Rysunek 18)

Określenie stopnia czystości substancji stosowanych w farmakologii jest ważna ze względu na ich efektywność i bezpieczeństwo stosowania. Analizując efekt termiczny topnienia substancji zanieczyszczonej można zauważyć jego przesunięcie w stronę niższych temperatur w porównaniu z efektem topnienia czystej próbki. Stopień czystości wyznacza się na podstawie równania van't Hoffa, opisującego obniżenie temperatury topnienia jako proporcjonalne do ułamka molowego zanieczyszczeń.

$$\Delta T = -\frac{RT_0^2}{H_0} \cdot X$$

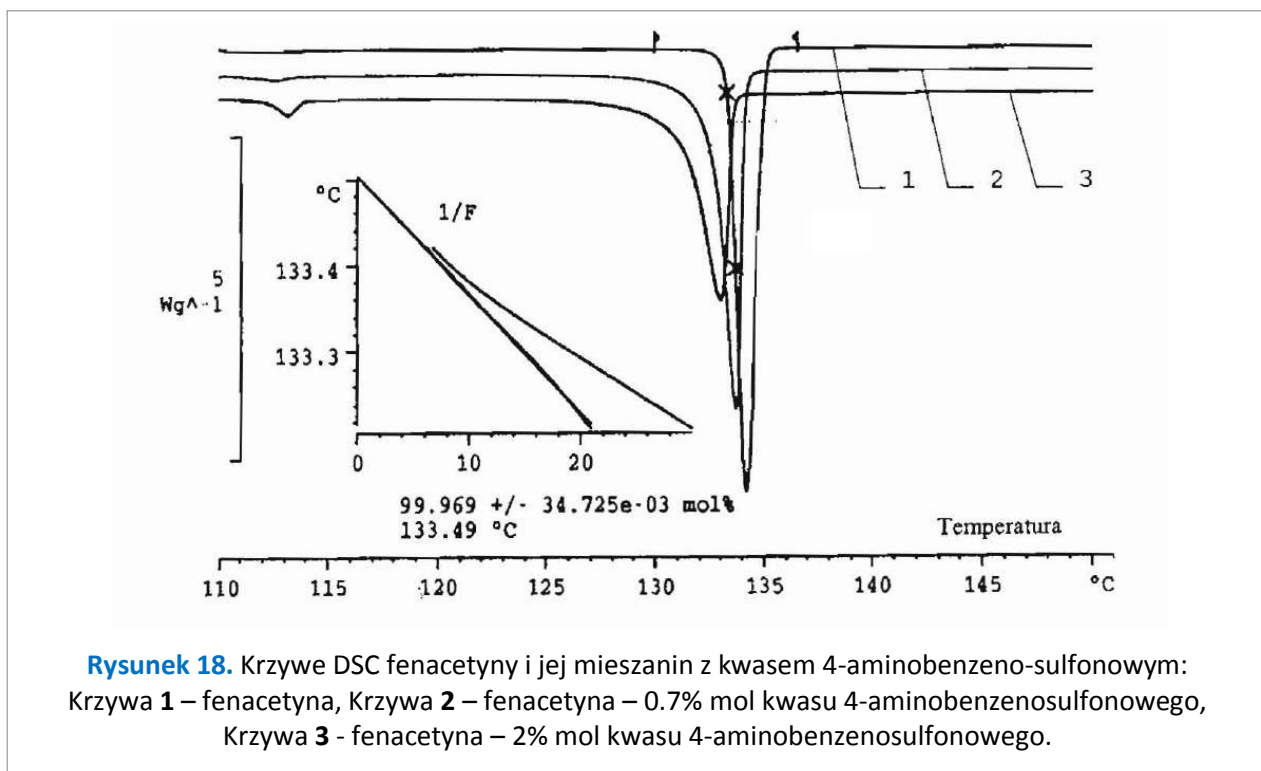
Gdzie:

ΔT - różnica temperatur między czystą substancją a badaną próbką;

R - stała gazowa;

H_0 - ciepło topnienia;

X - ułamek molowy zanieczyszczeń.

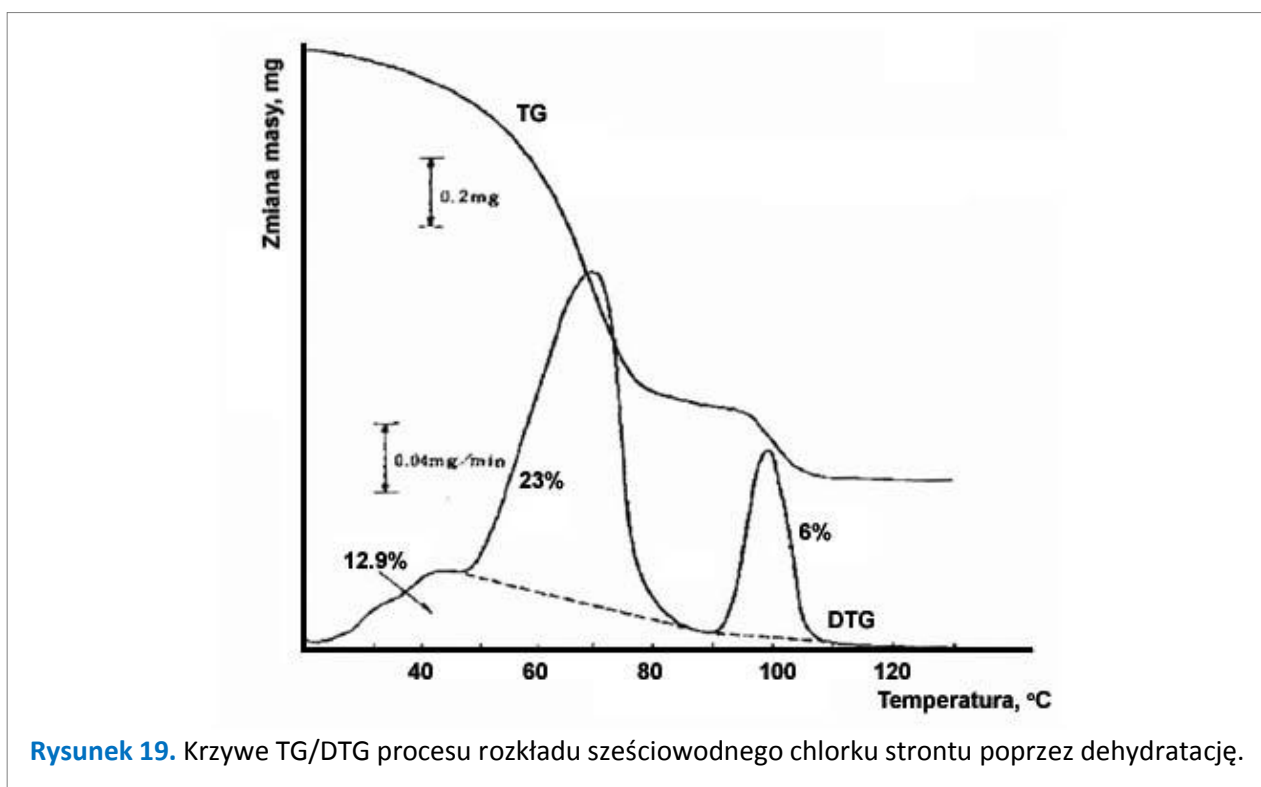


Ilościowe wyznaczenie zawartości wody krystalicznej i wilgoci (Rysunek 19)

Woda może być związana z badanym materiałem w różny sposób. Najczęściej występuje pod postacią wody krystalicznej wbudowanej w sieć krystaliczną danej substancji i w postaci wilgoci zaabsorbowanej przez próbkę. Jej postać i ilość może ulegać zmianom w czasie procesów laboratoryjnych czy przemysłowych, z pewnością ma wpływ na własności substancji.

Ilościowe oznaczenie zawartości wody jest możliwe dzięki metodzie termogravimetrycznej. Na Rysunku 19 przedstawiono proces rozkładu sześciowodnego chlorku strontu poprzez dehydratację. W pierwszym etapie następuje uwolnienie wody zaadsorbowanej, następnie w temperaturze około 68°C ma miejsce utrata czterech cząsteczek H₂O i wreszcie odparowanie kolejnej cząsteczki wody w temperaturze nieco powyżej 100°C.

Ilość wody wydzielanej z próbki podczas pomiaru TG wyznacza się z pola powierzchni piku pochodnej (DTG).



Rysunek 19. Krzywe TG/DTG procesu rozkładu sześciowodnego chlorku strontu poprzez dehydratację.

Literatura

1. Dietrich Schultze, Termiczna analiza różnicowa, PWN, Warszawa, 1974.
2. Praca zbiorowa red. Andrzej Bolewski, Witold Żabiński, Metody badań minerałów i skał, Wyd. Geolog., Warszawa 1979.
3. Leszek Stoch, Przegląd metod analizy termicznej, II Szkoła Analizy Termicznej, Zakopane, 1998.
4. Wojciech Balcerowiak, DSC – charakteryzowanie przemian fazowych, III Szkoła Analizy Termicznej, Zakopane, 2002.
5. Irena Waclawska, IV Szkoła Analizy Termicznej, Zakopane, 2004.
6. Wojciech Balcerowiak, Różnicowa kalorymetria skaningowa i termo grawimetria – aspekty teoretyczne i praktyczne, V Szkoła Analizy Termicznej, Zakopane, 2008.
7. Barbara Pacewska, Iwona Wilińska, Zastosowanie kalorymetrii i analizy termicznej w badaniach wpływu dodatków odpadów przemysłowych na proces hydratacji różnych rodzajów cementów Cz. I, VI Szkoła Analizy Termicznej, Zakopane, 2010.
8. Jan Pielichowski, Interpretacja wyników w metodach DSC, I Szkoła Analizy Termicznej, Zakopane, 1996.
9. Krzysztof Pielichowski, Zastosowanie analizy termicznej w badaniu materiałów organicznych, III Szkoła Analizy Termicznej, Zakopane, 2002.
10. www.netzsch.com