

Experimentální metody

05

Termická Analýza (TA)

Termická analýza

- Fázové přeměny tuhých látek jsou doprovázeny pohlcováním nebo uvolňováním tepla, změnou rozměrů, změnou magnetických, elektrických, mechanických a případně ještě dalších vlastností. Proto lze na základě změn průběhu zmíněných vlastností usuzovat na fázové přeměny probíhající v materiálu.

Termická analýza

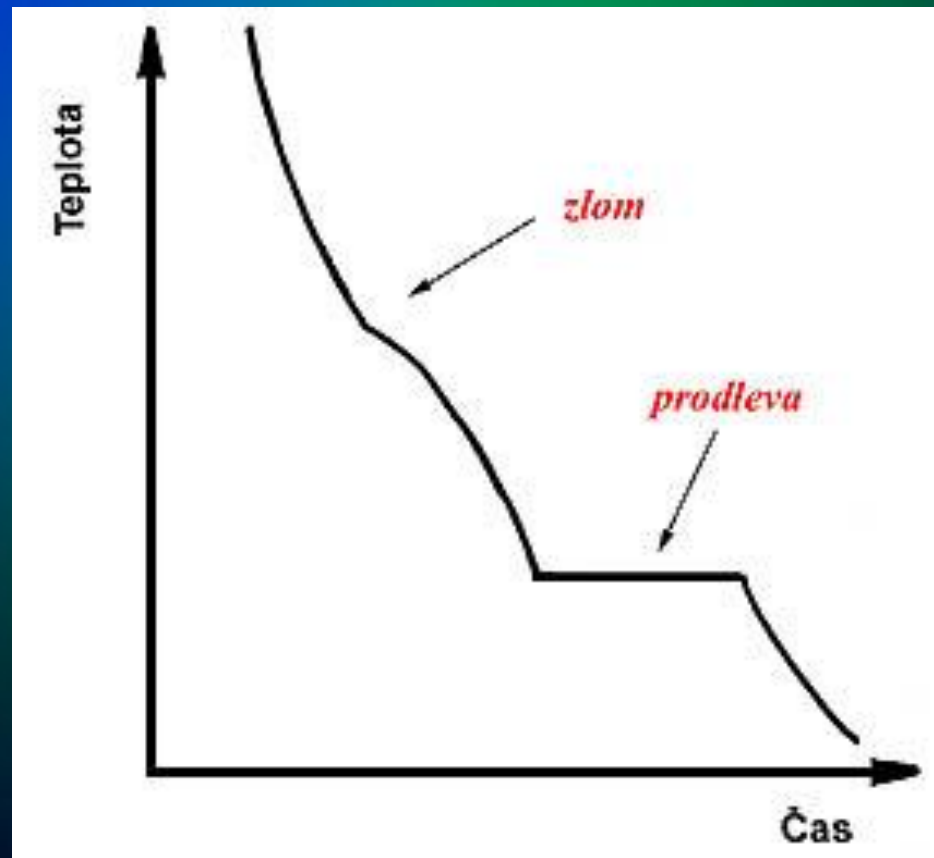
- Používané metody
 - Klasická termická analýza (TA)
 - Diferenční termická analýza (DTA)
 - Derivační diferenční term. analýza (DDTA)
 - Dvojitá DDTA (dDTA)
 - Diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC)
 - Termogravimetrie (TG)
 - Termická dilatometrická analýza
 - Elektrotermická analýza

TA

- Nejstarší a nejjednodušší metoda používaná pro stanovení teploty tání a tuhnutí u čistých látek.
- Je založena na registraci uvolňovaného nebo pohlcovaného tepla při fázové přeměně. Měří se teplota systému v závislosti na čase.
- přeměny se na křivkách závislosti $T = f(t)$ projevují typickými anomáliemi

TA

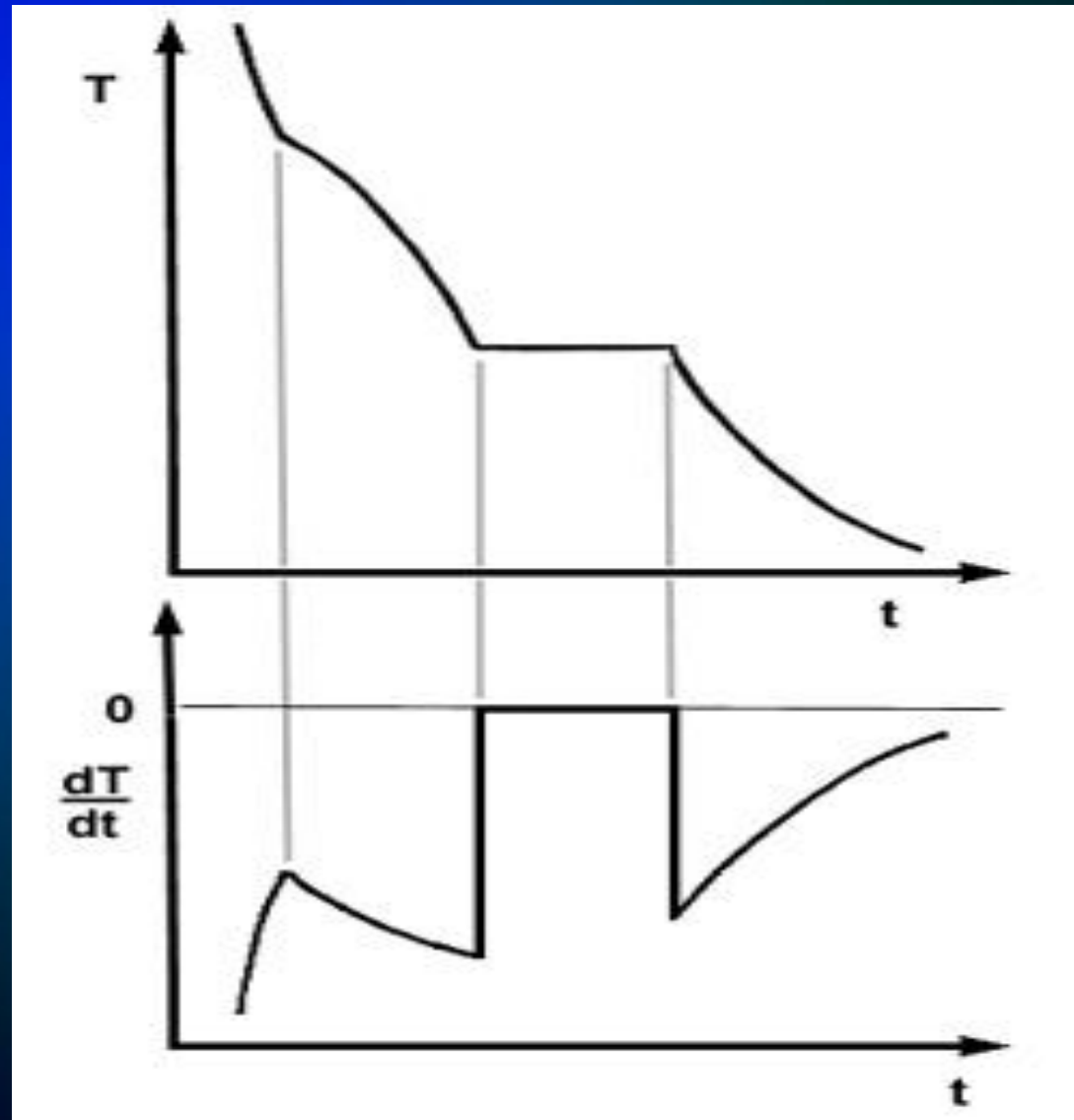
V případě čisté látky se na křivce projeví izotermická prodleva, počátek a konec krystalizace tuhého roztoku se projeví zlomem, odpovídajícím změně rychlosti ochlazování resp. ohřevu



TA

- Metoda je vhodná pro sledování krystalizace kovů a slitin, které jsou doprovázeny výrazným tepelným efektem.
- Nehodí se proto pro sledování fázových přeměn v tuhém stavu, které jsou málo tepelně zabarveny a tato metoda je v takových případech nepříliš citlivá.
- Křivka ochlazování vynesena v souřadnicích $T = f(t)$ podává nejméně zřetelný obraz přeměn. Proto se často křivky ochlazování vynášejí v jiných souřadnicích, nejčastěji $dT/dt = f(t)$, $T = f(dT/dt)$ a $T = f(dt/dT)$.
- Příklad idealizované křivky ochlazování a její časové derivace. V běžné slévárenské praxi se klasická termická analýza pro svoji jednoduchost a rychlost například používá k průběžné kontrole stavu tavenin (očkování, modifikace) před odléváním.

TA



Diferenční termická analýza (DTA)

DTA

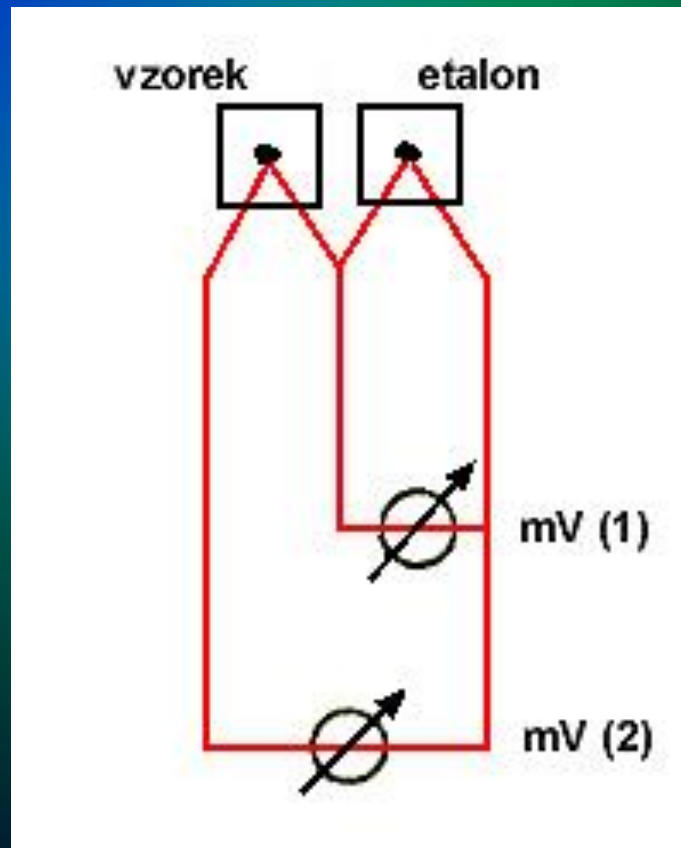
- Mnohem významnější a citlivější metoda
- Princip metody je založen na měření rozdílu teplot zkoumaného vzorku a srovnávacího vzorku (etalonu)
- Základní požadavky kladené na referenční vzorek jsou: inertnost a stabilita (nesmí prodělavat fázovou přeměnu)

DTA

- Jako etalony se nejčastěji se používají Al_2O_3 , MgO a SiO_2 či některé čisté kovy
- Rozdíly teplot se registrují současně s teplotou referenčního vzorku jako závislosti $dT = f(T)$, resp. $T = f(dT)$

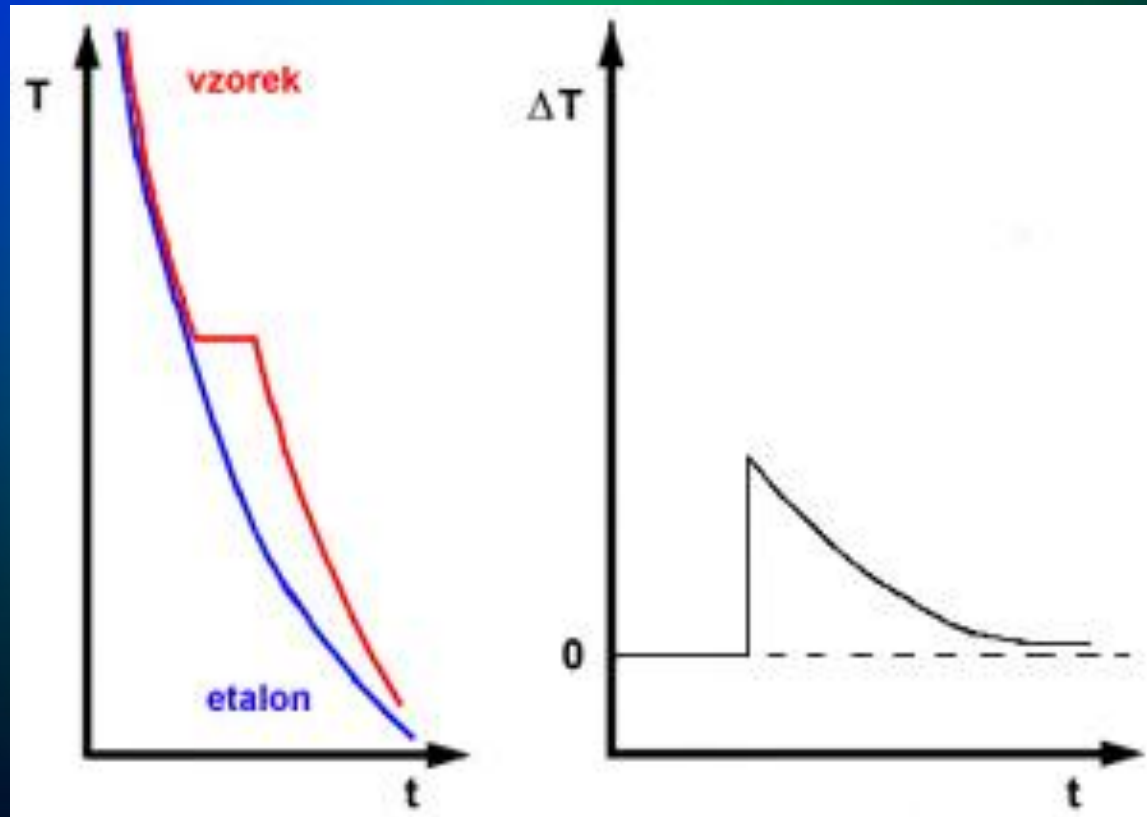
DTA

- Schéma zapojení termočlánků u DTA



DTA

- Obr. schematicky zachycuje křivky ochlazování etalonu, resp. vzorku a příslušnou časovou závislost rozdílu teplot těchto materiálů



DTA

- Polohy extrémů na křivkách DTA (maxim nebo minim charakterizujících exoprocesy nebo endoprocesy), umožňují látku nebo aktivní součást vzorku identifikovat a množství uvolněného nebo spotřebovaného tepla dovoluje činit kvantitativní závěry. Tato metoda je ve srovnání s klasickou termickou analýzou mnohem citlivější na probíhající fázové změny a lze ji použít i při studiu fázových přeměn v tuhém stavu.

DTA

Fyzikální procesy	DTA	TA
krystalizace	exotermický	beze změny
hoření	endotermický	beze změny
vypařování	endotermický	úbytek
sublimace	endotermický	úbytek
adsorpce	exotermický	nárůst
desorpce	endotermický	úbytek
rekrytalizace	endotermický	beze změny
Chemické procesy	DTA	TA
chemisorpce	exotermický	nárůst
dehydratace	endotermický	úbytek
termický rozklad	endotermický	úbytek
oxidace	exotermický	nárůst
oxidační rozklad	exotermický	nárůst/úbytek
chemisorpce	exotermický	nárůst

Derivační diferenční termická analýza (DDTA)

DDTA

- Moderní modifikace metody DTA
- Princip je shodný jako u předchozí metody, pouze se registruje časová derivace křivky DTA, tedy
$$d(dT)/dt = f(T) \text{ resp. } d(dT)/dt = f(t)$$

DDTA

- Některé procesy, například rozkladné reakce neprobíhají při konstantních teplotách a křivky DTA jsou charakterizovány postupným odkláněním od základní nulové linie, což ztěžuje přesné změření plochy píků a kvantitativní vyhodnocení. Na křivkách DDTA jsou i malé změny zřetelnější ve srovnání se záznamem DTA

**Dvojitá derivační
diferenční termická
analýza (dDTA)**

dDTA

- používá spíše ojediněle a spočívá v tom, že se studovaný vzorek srovnává podobně jako při DTA s referenční látkou, která je ovšem částečně reaktivní.
- Účelem je kompenzace některých shodných procesů probíhajících při identických teplotách a tedy získání hladké základní linie, resp. eliminace některých efektů, čímž se zvýší rozlišovací schopnost pro jiné efekty, které jsou předmětem studia. Problémem je nalezení vhodné referenční látky, takže metoda vyžaduje náročné předběžné experimenty.

Diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC)

DSC

- vychází z původního principu DTA (obrácená DTA, entalpická TA, diferenční snímací analýza, diferenční výkonová analýza).
- Neměří se difference teplot dT , ale elektrická energie přídavného zdroje, potřebná k vyrovnání teplotních rozdílů mezi zahřívaným vzorkem a referenční látkou, tedy k udržení izotermních podmínek.

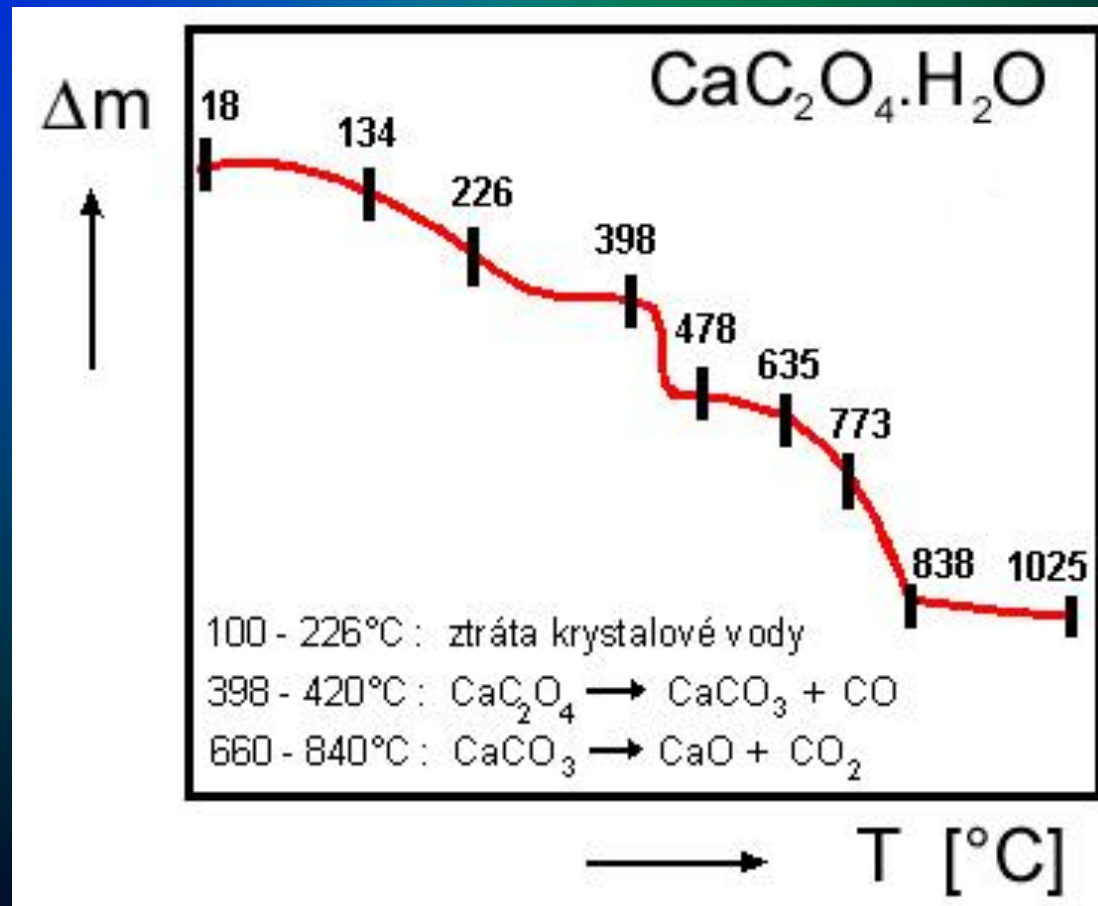
Termogravimetrie (TG)

TG

- Termogravimetrie je metoda, která umožňuje sledovat procesy spojené se změnou hmotnosti navážky vzorku buď při kontinuálním zvyšování teploty (dynamický způsob) nebo v izotermickém režimu (statický způsob). V prvním případě se sledují závislosti aktuální hmotnosti na teplotě nebo čase, tedy $m = m(T)$, resp. $m = m(t)$, tzv. termogravimetrické křivky

TG

- Z obrázku vyplývá možnost zjišťování teplot, resp. teplotních intervalů v nichž dochází k rozkladným reakcím



TG

- Z velikosti hmotnostních změn dm a příslušných teplotních intervalů lze opět soudit na složení, případně kvantitativní zastoupení určitých složek ve vzorku.
- V případě těsně následujících změn hmotnosti je výhodnější, analogicky jako u DTA, registrovat derivaci TG křivky, tedy $dm/dt = f(T)$, čili derivační termogravimetrickou křivku (DTG) a tím docílit lepšího rozlišení

Termická dilatometrická analýza (TDA)

TDA

- Termická dilatometrická analýza (dilatometrie) je metodou pomocí které se sledují některé fyzikální nebo i chemické procesy, probíhající v rovnoměrně vyhřívaném vzorku, které jsou spojené se změnou délkové či objemové roztažnosti. Teploty charakteristické pro různé efekty lze odečítat na termodilatometrických křivkách, reprezentovaných závislostmi $dL/L = f(T)$, resp. $dV/V = f(T)$. Stejně jako v předchozích případech je názornější využití derivační termodilatometrické křivky (DTD), představující derivaci termodilatometrické křivky

Elektrotermická analýza (ETA)

ETA

- Velmi důležitou metodou, použitelnou i při studiu krystalizace je elektrotermická analýza a sleduje se závislost elektrické vodivosti (nebo elektrického odporu) vzorku na teplotě. Tuhá a kapalná fáze mají různou elektrickou vodivost. Proto také dochází ke změně elektrické vodivosti systému při jeho krystalizaci, protože se mění podíl tuhé a kapalné fáze. Tuto metodu lze však použít i pro sledování změn ve struktuře tuhých látek.