

Charakterystyka wybranych metod termicznych (cz.1)

Magdalena Szumera*

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 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 zmienia się 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 zmienia się 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

Tabela 1. Podział metod analizy termicznej ze względu na mierzony parametr

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



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.

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, wydziela-

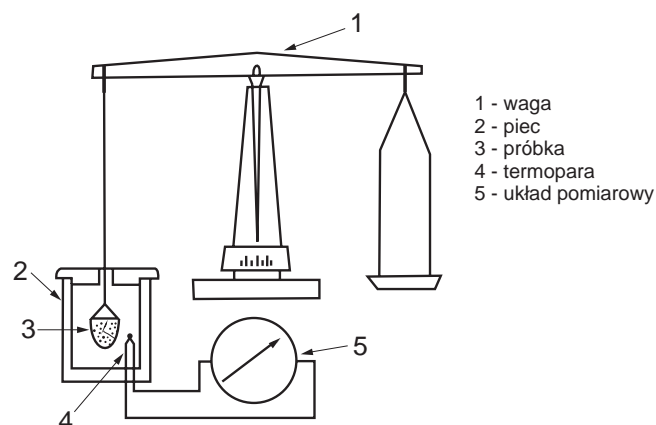
jących się z badanej próbki, która jest umieszczona w aparaturze do pierwszej z tych metod.

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 termograwimetrii nosi nazwę termowagi. Składa się z wagi, do której szalki umocowany jest tygiel z badaną substancją, umieszczony w piecu elektrycznym. Termowagi działają jako wagi uchyłne 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 rys 1.

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



Rys. 1. Ideowy schemat termowagi

przestrzeni reakcyjnej. Obecnie termowagi mogą pracować przy obciążeniu nawet do 35 g i czułości w całym zakresie pracy około 1 μ g.

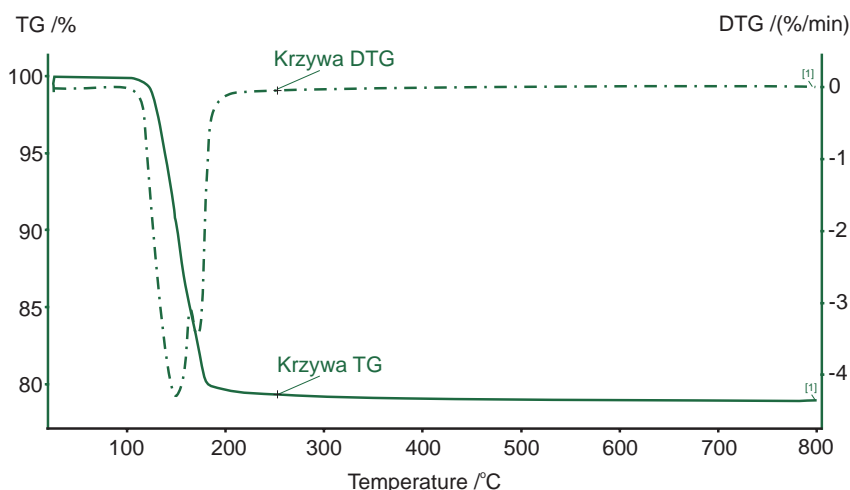
Termowagi umożliwiają wykonywanie analiz termograwimetrycznych zarówno w warunkach statycznych, jak i dynamicznych. Analiza statyczna polega na izometrycznym oznaczaniu zmian ciężaru próbki. Rejestruje się wówczas zależność jej ciężaru od czasu w stałej temperaturze. Zapis ten nosi nazwę *krzywej izometrycznych 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 ter-

mograwimetrycznej 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 termograwimetryczną, 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 (rys. 2). 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 równoległe wykonuje się *analizę termograwimetryczną różnicową (DTG)*. W efekcie czego obok krzywej TG otrzymuje się pierwszą pochodną krzywej termograwimetrycznej względem czasu (t) lub temperatury (T).



Rys. 2. Krzywa TG oraz DTG gipsu

W związku z tym, że krzywa TG jest funkcją:

$$G = f(T) \quad (1)$$

to krzywa DTG jest funkcją:

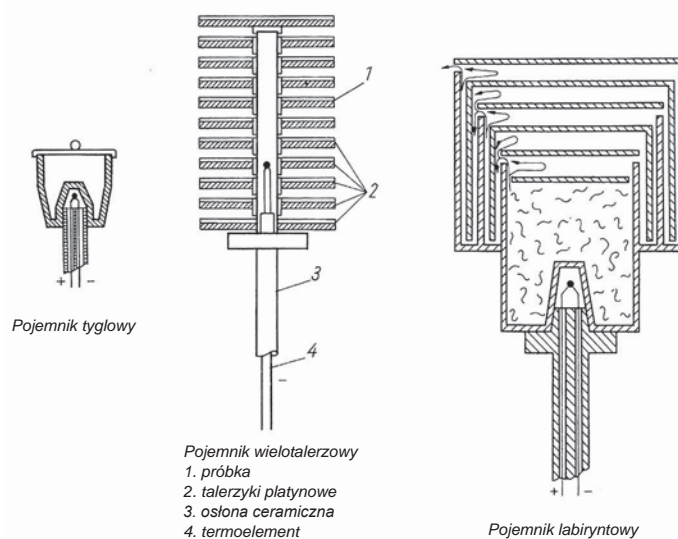
$$\frac{dG}{dt} = f(T) \quad (2)$$

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 (rys. 2). Dzięki tej krzywej możliwe jest ustalenie początku i końca każdej przemiany, związanej ze zmianą masy. Ubytek masy na krzywej DTG stanowi ugięcie linii zerowej ku dołowi, a jego kształt w przypadku zbieżności z reakcją endotermiczną jest bardzo podobny lub identyczny z kształtem endotermy zarejestrowanej na krzywej termicznej DTA/DSC. Natomiast w przypadku zbieżności z reakcją egzotermiczną (np. spalanie substancji organicznej), kształt

tego ugięcia jest odmienny od kształtu egzotermy na krzywej termicznej DTA/DSC. Zjawisko przyrostu masy w funkcji temperatury odwzorowane jest jako ugięcie krzywej DTG od linii zerowej ku górze, a ponieważ może być ono związane np. z utlenianiem, to jest zbieżne z egzotermą na krzywej termicznej DTA/DSC. Natomiast w przypadku zarejestrowanych na krzywych termicznych DTA/DSC przemian polimorficznych, niszczenia

struktury lub syntezy nowych faz krzywa DTG nie rejestruje żadnych zmian masy próbki. Powtarzalne wyniki analizy termogravimetrycznej 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 termogravimetryczna quasi-izotermiczna i quasi-izobaryczna (wg F. Paulik, J. Paulik), tzw.



Rys. 3. Pojemniki na próbki stosowane w analizie termicznej DTA-TG

stało-szybkościowa analiza termiczna CRTA (Constant rate thermal analysis). W celu przeprowadzenia analizy zmodyfikowano nie tylko samo urządzenie, ale również tygielek, w którym umieszczano badaną próbkę (rys. 3).

Stosowany tygielek labiryntowy zapewniał uzyskanie w czasie pomiaru warunków quasi-izobarycznych. Początkowo próbka jest ogrzewana z szybkością 2-10°/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 rys. 4 przedstawiono krzywe termogravimetryczne (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 $T_p = f(T_w)$.

Smart Solutions – Thermal Analysis



Termograwimetria (TGA)



Skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC)



Przewodność cieplna (LFA)



Jednoczesna analiza termiczna (STA)



Kalorymetria adiabatyka (MMC)



Dylatometria (DIL)

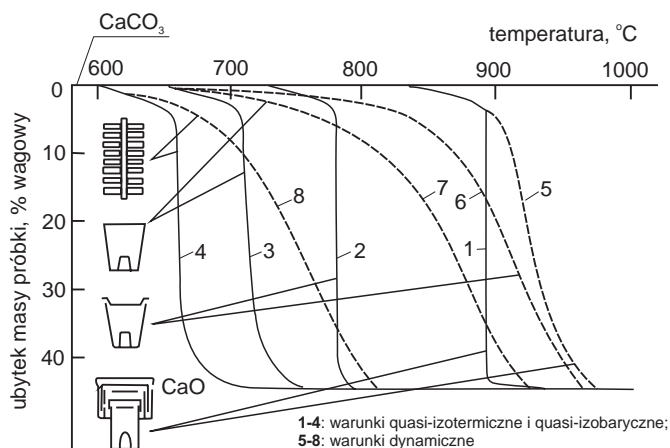
NETZSCH oferuje kompleksowe rozwiązania w zakresie aparatury do analizy termicznej. Możliwość wykonywania pomiarów w niskich i wysokich temperaturach oraz w specjalnych atmosferach gazowych pozwala na charakterystykę – nawet najbardziej zaawansowanych materiałów.

NETZSCH to gwarancja najwyższej jakości i innowacyjnej technologii w dziedzinie technik termoanalitycznych. Unikalne rozwiązania stwarzają szerokie możliwości zastosowań naszej aparatury w dziedzinach, takich jak kosmonautyka, nanotechnologia, nadprzewodnictwo czy energetyka jądrowa.

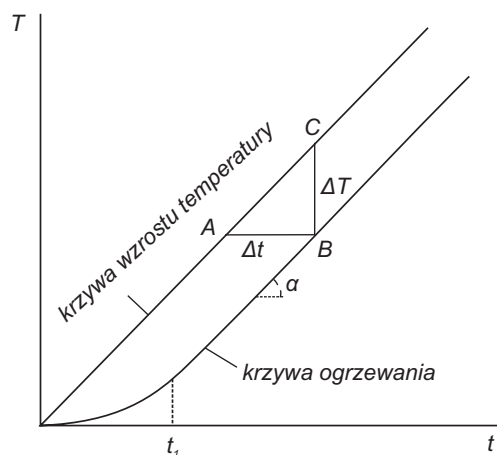
NETZSCH

NETZSCH Instrumenty Sp. z o.o.

ul. Halicka 9
31-036 Kraków
Poland
Tel.: +48 12 4240920
Fax: +48 12 4240939
www.netzsch.com.pl



Rys. 4. Krzywe TG kalcytu (wg Paulik i Paulik, 1973 rok)



Rys. 5. Krzywe uzyskane metodą analizy termicznej prostej

W przypadku gdy w próbce nie zachodzą żadne reakcje, całe ciepło dostarczone do próbki zostaje zużyte na wzrost temperatury. W takim przypadku krzywa ma charakter prostoliniowy, co zostało przedstawione na rys. 5. Natomiast w przypadku reakcji endotermicznej na krzywej zarejestrowane zostaje załamanie spowodowane zmniejszeniem się szybkości ogrzewania próbki. Ciepło dopływające z zewnątrz zużywane jest bowiem na proces zachodzącej reakcji (rys. 6). W przypadku gdy zachodzi reakcja egzotermiczna, próbka wydziela ciepło, a jej temperatura wzrasta szybciej niż temperatura pieca. Z długości odcinka poziomego lub pionowego na krzywej można wnioskować o ilości ciepła wymienionego z otoczeniem, lub o zawartości reagującej substancji w próbce.

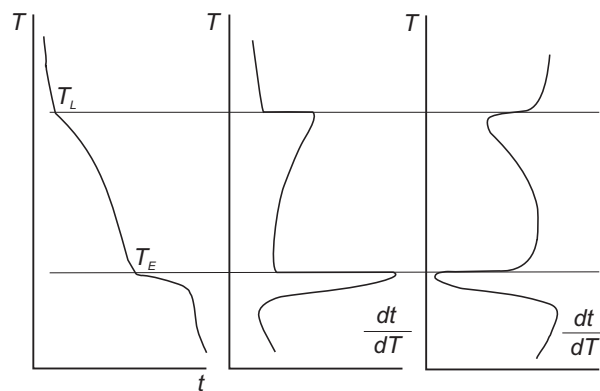
Rejestrowane stopnie na krzywych ogrzewania często bywają trudne do dokładnego zdefiniowania, dlatego też w przypadku tej metody wyznacza się dodatkowo krzywe szybkości ogrzewania oraz odwrotne krzywe szybkości ogrzewania. Pierwsze z nich są

zapisem pierwszej pochodnej krzywej ogrzewania w funkcji temperatury $dT/dt = f(t)$. Odwrotne krzywe szybkości ogrzewania są zapisem pochodnej dt/dT względem czasu lub temperatury. Uzyskuje się wtedy krzywe (rys. 7), na których również słabe efekty termiczne zaznaczają się wyraźnie. Metoda ta znalazła zastosowanie głównie:

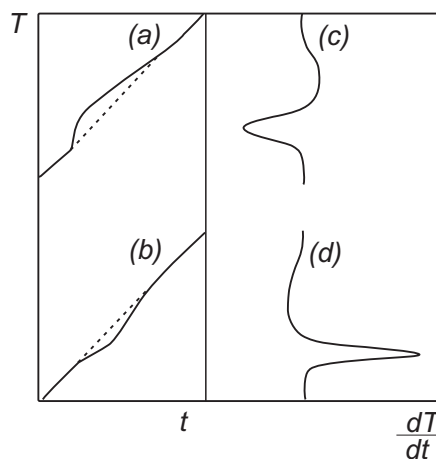
- w badaniach procesów topienia i krystalizacji substancji np. metali, stopów krzemianowych,
- do opracowywania diagramów równowag fazowych ciała stałe - stop,
- do określania stopnia czystości substancji na podstawie temperatur jej topienia.

Termiczna analiza różnicowa - DTA

Definicja: instrumentalna metoda analityczna oparta na rejestracji różnicy temperatur (ΔT) między substancją badaną (T_b) 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.



Rys. 6. (a) Krzywa ogrzewania mieszaniny dwuskładnikowej; (b) odwrotna krzywa szybkości ogrzewania; (c) krzywa szybkości ogrzewania



Rys. 7. Krzywe ogrzewania i ich krzywe różniczkowe (T – temperatura, t – czas)

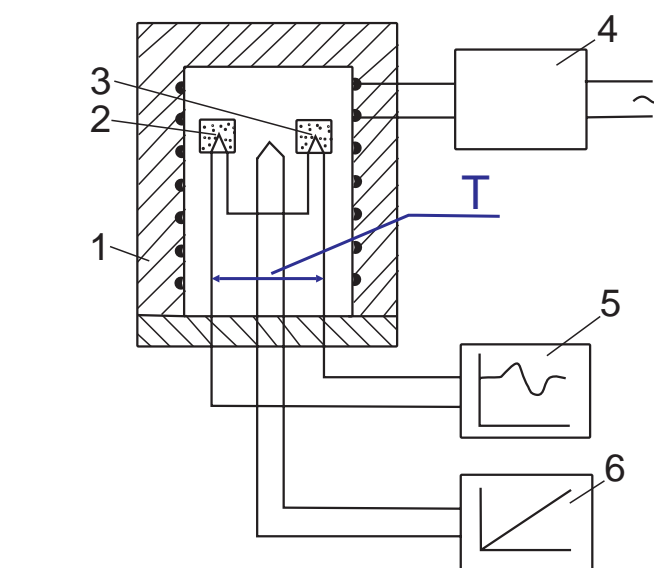
Pomiaru różnicy temperatur (ΔT) dokonuje się przy pomocy układu różnicowego termopar. Składa się on z dwóch elementów, jeden do pomiaru

temperatury próbki badanej (S) i drugi rejestrujący temperaturę próbki odniesienia (R). Są one połączone w ten sposób, że jedna para jednoimien-



nych 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 rys. 8.

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. Własności fizyczne, przede wszystkim przewodnictwo cieplne i gęstość, takiej substancji powinny być bliskie własnościom badanej próbki. Najczęściej, jako substancje odniesienia stosowa-



Rys. 8. Ideowy schemat aparatu do różnicowej analizy termicznej

ny jest $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ lub MgO.

W metodzie termicznej analizy różnicowej również istnieje możliwość rejestrowania pierwszej pochodnej krzywej DTA ($d(\Delta T)/dt = f(t)$), 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 grzejnym) i substancją odniesienia a otoczeniem (układem grzejnym) w funkcji temperatury.*

Wynikiem pomiaru jest krzywa DSC, która przedstawia ilość ciepła wymienionego

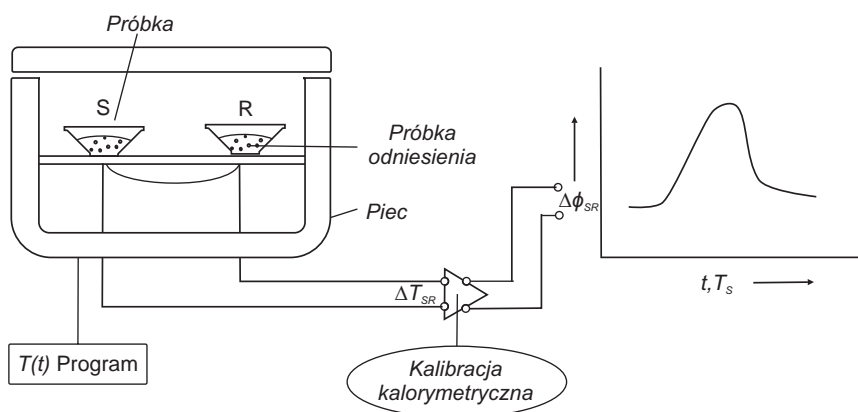
Zostań członkiem

Klubu Polskich Laboratoriów Badawczych

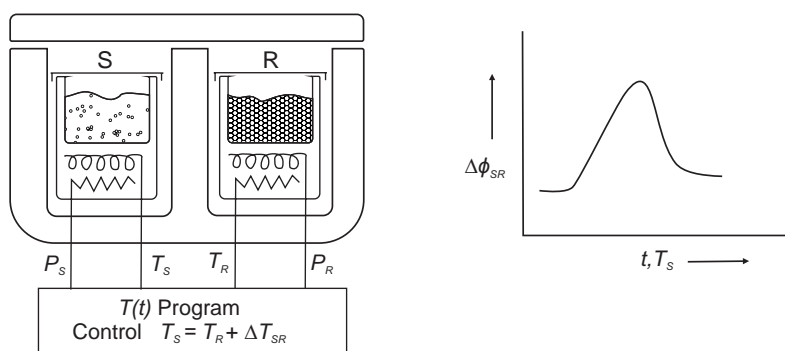
POLLAB



www.pollab.pl



Rys. 9. Schemat systemu pomiarowego różnicowego kalorymetru skaningowego typu hf-DSC



Rys. 10. Schemat systemu pomiarowego różnicowego kalorymetru skaningowego typu pc-DSC

przez próbkę z otoczeniem w jednostce czasu (oś rzędnych) w funkcji czasu lub temperatury (oś odciętych) tj. $dH/dt = f(T)$.

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 rys. 9.

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} :

$$\phi_{FS} - \phi_{FR} \approx -\Delta T = T_S - T_R \quad (3)$$

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

$$\phi_m = -k \cdot \Delta T \text{ [}\mu\text{W lub mW]} \quad (4)$$

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 mikropiecyków (S i R) wyposażonych w grzejniki elektryczne i termopary oporowe, oddzielonych od siebie i umieszczonych w osłonie o stałej temperaturze (rys. 10). 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 mikropiecykami. 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.

* Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Katedra Ceramiki i Materiałów Ogniotrwałych, Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie; e-mail. mszumer@agh.edu.pl