

Charakterystyka wybranych metod termicznych (cz. 2)

Magdalena Szumera*

Charakterystyka krzywej DTA / DSC

W przypadku krzywej DSC, podobnie jak dla krzywej DTA, rejestrowane są efekty w postaci odcinków quasi-liniowych, stopni oraz efektów endo-/egzotermicznych (rys. 11). Reakcje endotermiczne są rejestrowane jako ugięcia krzywej termicznej ku dołowi i są nazywane efektami endotermicznymi (endotermami).

Efekty endotermiczne mogą być związane z:

- dehydratacją, tj. odparowaniem wody higroskopijnej (wody fizycznie związanej),
- dehydratacją substancji będących uwodnionymi związkami chemicznymi,
- dehydroksylacją, czyli odstawianiem grup OH⁻,
- przemianami polimorficznymi minerałów,

- termicznym rozkładem węglanów,
- dysocjacją termiczną czy
- niszczeniem struktury minerałów.

Natomiast reakcje egzotermiczne są rejestrowane jako ugięcia krzywej termicznej ku górze, nazywane efektami egzotermicznymi (egzotermami).

Efekty egzotermiczne mogą być związane między innymi z:

- spalaniem substancji organicznych,
- utlenianiem, np. siarki uwalnianej z siarczków, dwuwartościowego żelaza do trójwartościowego itp.,
- powstawaniem nowych faz mineralnych.

Każdy zarejestrowany efekt termiczny może zostać opisany za pomocą kilku charakte-

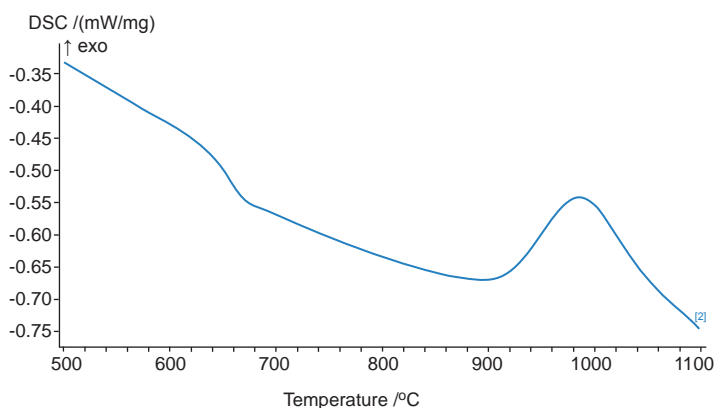
rystycznych punktów, do których zaliczamy:

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

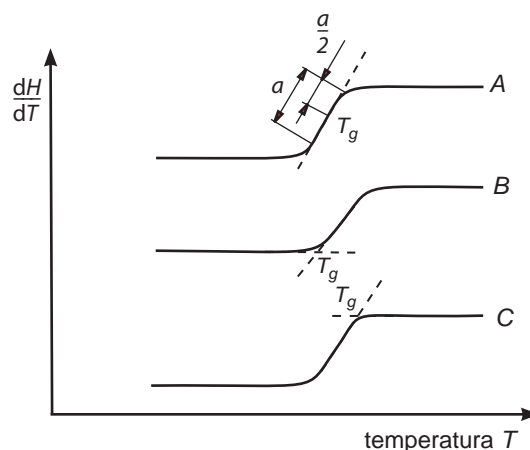
Na rys. 12 przedstawiono przykładową krzywą DSC z zarejestrowanym stopniem. Quasi-liniowe części krzywej DSC przed i po stopniu to tzw. *linie bazowe*. Poprowadzone wzdłuż nich styczne to tzw. *ekstrapolowane linie bazowe*, przecinają się one ze styczną prowadzoną przez punkt przegięcia krzywej DSC, 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).

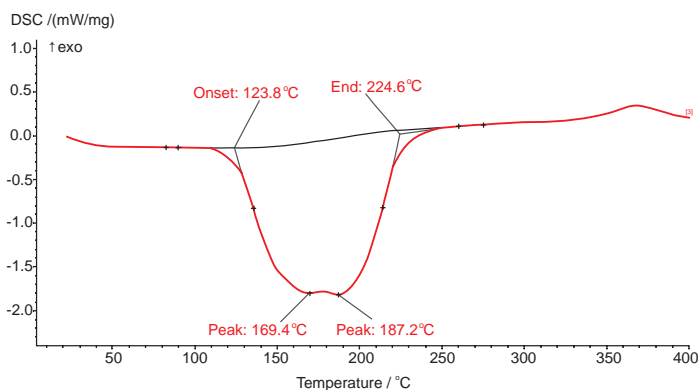
Rys. 13 przedstawia krzywą DSC z przykładowym efektem endotermicznym. Quasi-liniowe odcinki na krzywej przed i po efekcie to również linie bazowe. Styczne do nich to tzw. ekstrapolowa-



Rys. 11. Krzywa termiczna DSC szkła krzemianowo-fosforanowego



Rys. 12. Sposoby wyznaczenia temperatury zeszklenia T_g



Rys. 13. Endotermiczny efekt termiczny na krzywej DSC gipsu

ne linie bazowe. W miejscu ich przecięcia ze stycznymi prowadzonymi przez punkty przegięcia wstępującej i zstępującej części krzywej DSC to ekstrapolowany początek (onset - T_D) 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 wpływało 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

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.

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, Al_2O_3). 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_r} , a prawdziwym, Φ_{p_r} , strumieniem ciepła ($K_\phi = \Phi_{p_r} / \Phi_{m_r}$) oraz między mierzoną, Q_{m_r} , a prawdziwą, Q_{p_r} , ilością wymienionego ciepła ($K_Q = Q_{p_r} / Q_{m_r}$). Współczynniki K_ϕ oraz K_Q zależą od wielu czynników, ale przede wszystkim od temperatury, szybko-

ści 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 kalibrację 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. $\alpha-Al_2O_3$.

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 ciepłe właściwym $c_p(T)$, ze stałą szybkością ogrzewania β , w stanie (quasi-) ustalonym „prawdziwy” strumień ciepła (do próbki) wynosi $\Phi_{p_r}(T) = m_s \cdot c_p(T) \cdot \beta$. 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:

$$\Phi_m(T) = \{\Phi_s(T)_s - \Phi_0(T)\} \quad (5)$$

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:

$$K_\phi(T) = \frac{\{m_s \cdot c_p(T) \cdot \beta\}}{\{\Phi_s(T) - \Phi_0(T)\}} \quad (6)$$

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 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 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 ciepłe przemiany fazowej (tabela 2).

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:

$$Q_m = \int_i^f \{\Phi_m(t) - \Phi_{bl}(t)\} dt \quad (7)$$

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:

$$K_Q(T_e) = (m_s \cdot \Delta h_{prz}) / Q_m \quad (8)$$

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 kalibrację należy przeprowadzać biorąc pod uwagę wszystkie ww. 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.

$$c = \frac{\Delta Q}{m \cdot \Delta T} \frac{J}{kg \cdot K} \quad (9)$$

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:

$$c(T) = \frac{1}{m} \left(\frac{dQ}{dT} \right) \quad (10)$$

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:

$$\Phi_s = C_s \cdot \frac{dT_s}{dt} \approx C_s \cdot \beta \quad (11)$$

$$\Phi_R = C_R \cdot \frac{dT_R}{dt} \approx C_R \cdot \beta$$

gdzie:

C_s, C_R – pojemność cieplna próbki / próbki odniesienia²⁾.

Tabela 2. Charakterystyka cieplna efektów termicznych wybranych substancji wzorcowych

Substancja wzorcowca	Temperatura przemiany, °C	Entalpia, J/g
H ₂ O	0,0	-333,4
Ind	156,6	-28,6
Ołów	327,5	-23,0
Glin	660,3	-397,0
Złoto	1064,2	-63,7

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



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

$$C_S = m_{N,S} \cdot c_{N,S} + m_S \cdot c_S$$

oraz (12)

$$C_R = m_{N,R} \cdot c_{N,R} + m_R \cdot c_R$$

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 jednakość co do masy, materiału

oraz kształtu naczynka pomiarowego ($m_{N,S} = m_{N,R}$; $c_{N,S} = c_{N,R}$). 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 $m_S = const$) oczywiście w zakresie temperaturowym, w którym nie zachodzą żadne przemiany próbki opisuje się następującą zależnością:

$$\Phi_m^*(T) = \Phi_m(T) - \Phi_m^0(T) = m_S \cdot c_S(T) \cdot \beta \quad (13)$$

Równanie (11) stanowi podstawę oznaczenia zależności ciepła właściwego stabilnej termicznie substancji (S) od temperatury w oparciu o pojedynczy, korygujący pomiar DSC (pomiar *blank*):

$$c_S(T) = \frac{\Phi_m^*(T)}{m_S \cdot \beta} \quad (14)$$

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 ciepłe właściwym $c_N(T)$ to równanie (11) otrzymuje następującą postać:

$$\Phi_m^*(T) = m_S \cdot c_S(T) \cdot \beta + \Delta m_{N,S} \cdot c_N(T) \cdot \beta \quad (15)$$

Natomiast ciepło właściwe badanej próbki określa się w sposób następujący:

$$c_S(T) = \frac{\Phi_m^*(T) - \Delta m_{N,S} \cdot c_N(T) \cdot \beta}{m_S \cdot \beta} \quad (16)$$

Oznaczenie zależności ciepła właściwego od temperatury przedstawiono schematycznie na rys. 14.

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

METTLER TOLEDO

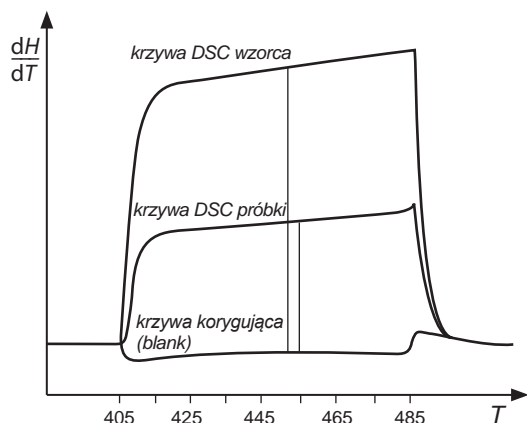
W naszej ofercie:

- mikrowagi
- wagi analityczne, precyzyjne i przemysłowe
- komparatory
- wagosuszarki
- pH-/jonometry i elektrody
- pipety automatyczne
- aparaty do miareczkowania
- systemy analizy termicznej
- gęstościomierze, refraktometry, wiskozymetry
- automatyczne reaktory laboratoryjne
- systemy pomiarowe pH-/Redox, O₂, przewodności, zmętnienia

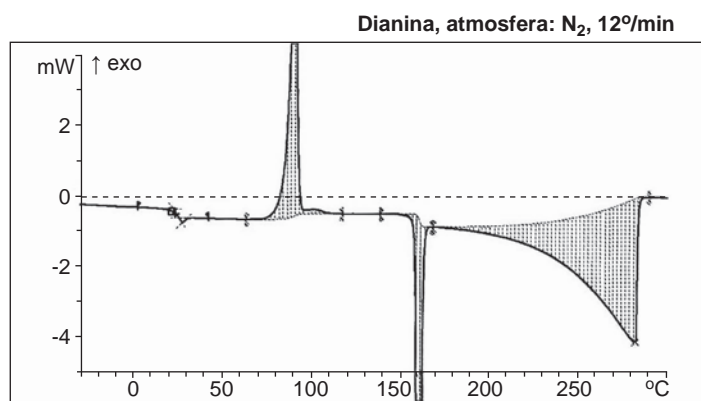


Mettler-Toledo Sp. z o.o., 02-822 Warszawa, ul. Poleczki 21
tel. (22) 545 06 80; fax (22) 545 06 88
e-mail: Polska@mt.com, www.mt.com





Rys. 14. Oznaczanie ciepła właściwego na przykładzie stopionego polietylenu



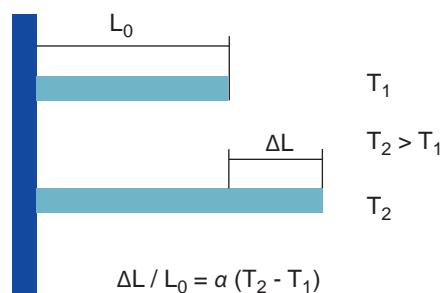
Rys. 15. Krzywa DSC związku dianina – wyznaczenie wartości efektów cieplnych przemian próbki

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 rys. 15.

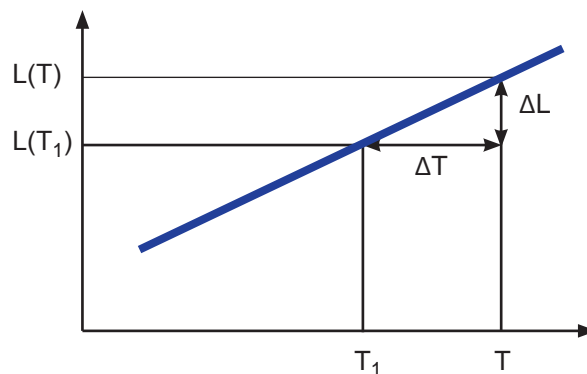
Analiza termomechaniczna - TMA

Definicja: *instrumentalna metoda analityczna, służąca do badania zmian właściwości me-*

chanicznych materiałów pod wpływem przyłożonej siły zewnętrznej w funkcji temperatury. Tradycyjna analiza obejmuje się trzy podstawowe techniki badawcze: dylatometrię (DIL), analizę termomechaniczną (TMA) oraz dynamiczną analizę termomechaniczną (DLTMA lub DMA). Analiza termomechaniczna wykorzystywana jest do badania zmian wybranych właściwości mechanicznych materiałów, w których siła zewnętrzna działająca na badaną próbkę ma stałą wartość lub zmienia się w sposób stopniowy, ściśle określony



Rys. 16. Zmiana długości pręta wskutek podwyższenia jego temperatury



Rys. 17. Liniowa zależność długości pręta od jego temperatury

przez operatora. Dylatometria to technika polegająca na pomiarze zmian długości próbki (ΔL) pojawiającej się pod wpływem zmiany jej temperatury o ΔT (rys. 16) przy zachowaniu stałego ciśnienia. W trakcie pomiaru dylatometrycznego na próbkę nie jest wywierana siła, lub jest ona minimalna i nie wpływa na zachowanie się materiału.

Istotne jest również założenie, że względna zmiana długości próbki jest proporcjonalna do zmiany temperatury (rys. 17). Natomiast współczynnik proporcjonalności α ze wzoru na rys. 16 jest nazywany liniowym

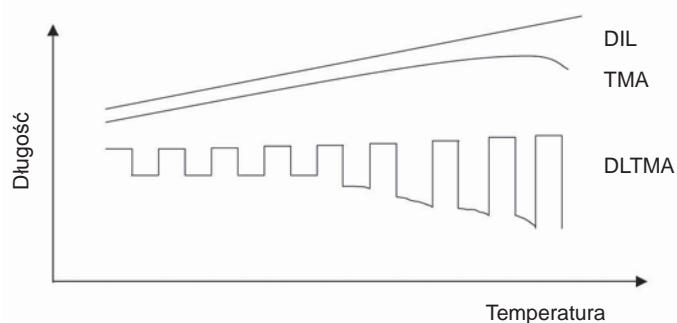
współczynnikiem rozszerzalności termicznej (cieplnej). Wymiarem tego współczynnika jest $[1/^\circ\text{C}]$ lub $[1/\text{K}]$.

Liniowy współczynnik rozszerzalności termicznej (α) informuje o ile wzrośnie długość rozpatrywanego materiału po ogrzaniu go o jednostkę temperatury, co wyrażają zależności (symbole są zgodne z tymi podanymi na rys. 17):

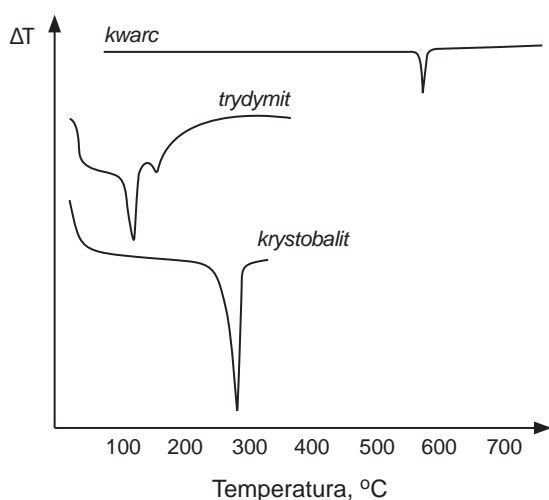
$$\alpha = \frac{\Delta L}{L_0 \cdot \Delta T} \quad (17)$$

$$L(T) = L(T_1) \cdot [1 + \alpha(T - T_1)] \quad (18)$$

Istnieje również dynamiczna analiza termomechaniczna



Rys. 18. Schematyczny przebieg zmian wymiarów materiału w funkcji temperatury w zależności od techniki badań



Rys. 19. Krzywa termiczna DTA odmian SiO_2

DLTMA lub DMA, w której badana próbka jest poddawana obciążeniom oscylacyjnym. W tym przypadku, w trakcie pomiaru próbka może być okresowo ściskana, rozciągana, ścinana lub zginana. Wynikiem pomiarów DLTMA jest m.in. zależność modułu Younga od temperatury. Zmiany modułu Younga określana jest na podstawie analizy obwiedni wykresu zmian wymiarów próbki w funkcji temperatury, uzyskanego w trakcie cyklicznego obciążania próbki. Tego typu pomiary umożliwiają wykrycie zmian natury wewnętrznej na po-

ziomie molekularnym, zachodzących w badanym materiale podczas jego ogrzewania. W związku z czym tego typu analizy stały się wygodnym narzędziem wykorzystywanym do badania np. przemian fazowych zachodzących pod wpływem temperatury w materiałach.

Analiza termomechaniczna jest metodą, której zasada działania związana jest z rejestrowaniem zmian wymiarów liniowych badanej próbki pod wpływem działającej na nią temperatury lub spowodowanych odkształceniem powstałym

w wyniku przyłożonej siły zewnętrznej. Rodzaj powstałego odkształcenia zależy od sposobu zamocowania próbki oraz punktu przyłożenia działającego obciążenia. Dzięki czemu można wyznaczyć odpowiednie parametry wytrzymałościowe próbki m.in.: ścisłość próbki – wyznaczana na podstawie zmian wymiarów próbki pod wpływem osiowo działającej siły, odkształcenie próbki – przy trójosiowym zginaniu, wydłużenie lub skurczliwość włókien, taśm – poddanych obciążeniom rozciągającym.

Jak również istnieje możliwość wyznaczenia temperatury mięknięcia, jak i topienia. Analiza termomechaniczna znalazła również zastosowanie w określaniu termodynamicznych parametrów substancji, jak izobaryczny współczynnik objętościowej rozszerzalności termicznej (β), objętości molowej (V) i izotermicznego współczynnika ścisłości (k) oraz wyznaczenie ich funkcji względem ciśnienia i temperatury. Stanowią one istotne uzupełnienie funkcji ciepła molowego i wartości entalpii mierzonych przy wykorzystaniu metody DSC.

Schematyczny przebieg zmian wymiarów materiału w funkcji temperatury w zależności od techniki badań przedstawia rys. 18.

Zastosowanie metod termicznych do badań wybranych materiałów

Krzywe termiczne badanych substancji różnią się między sobą przede wszystkim liczbą występujących na nich efek-

tów 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 (rys. 19) 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 termiczny 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 temperatury aparatu termicznego.

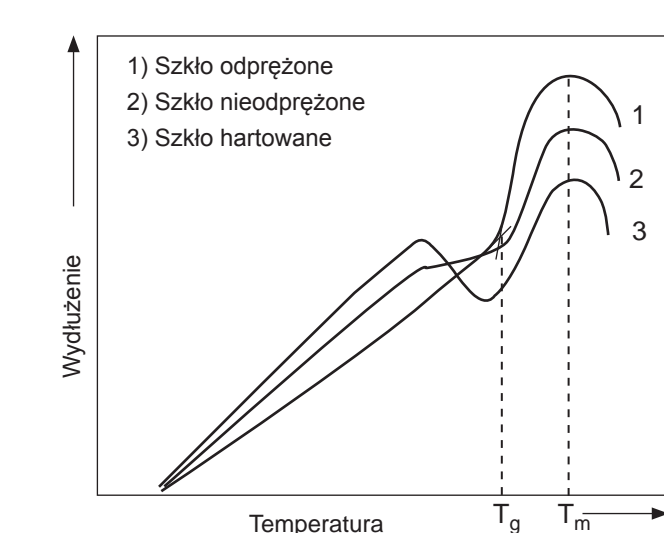
Przemianie α -trydymitu w odmianę β , a następnie w γ , towarzyszą dwa efekty, a temperatury ich przemian leżą w pewnych granicach: 115-135°C oraz od 135-162°C. Również w przypadku przemiany krystobalitu rejestruje się różne temperatury efektu (220-280°C). Przypuszcza się, że tak duże różnice w tempe-

raturach przemian wynikają z zanieczyszczeń, które są obecne w sieci krystalicznej złożeń, z których pochodzą badane próbki.

SZKŁO (krzywa DTA/DSC)

(rys. 20)

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 łatwo dewitryfikacji występuje egzotermiczny



Rys. 21. Wpływ historii termicznej na kształt krzywych TMA szkła

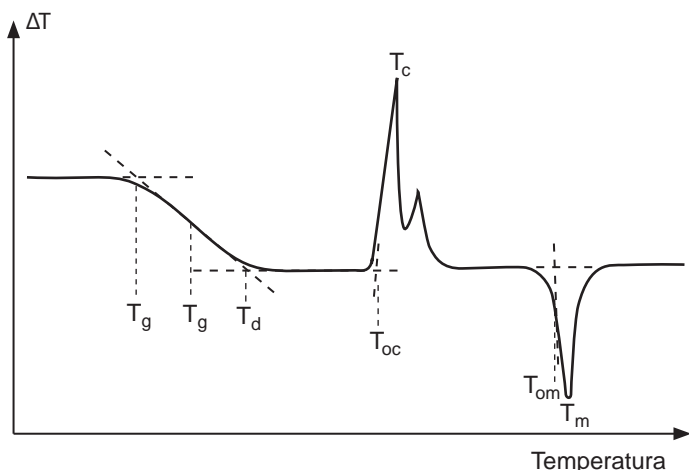
ny efekt krystalizacji (T_{oc}, T_c). Podczas dalszego ogrzewania szkła następuje topienie wykrywalnej fazy, a jego temperaturę wyznacza ekstrapolowany początek efektu topienia (T_{om}, T_m).

SZKŁO (krzywa TMA) (rys. 21)

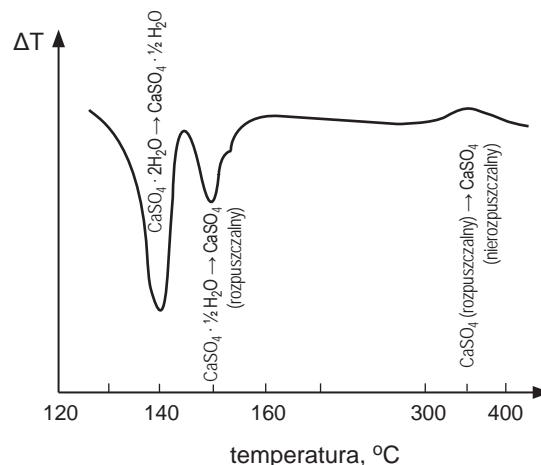
Na rysunku przedstawiono krzywe dylatometryczne próbek tego samego szkła, różniących się historią termiczną. Krzywa 1 pokazuje

zmiany wymiarów liniowych dla szkła dobrze odprężonego, z charakterystycznymi punktami transformacji (T_g) i dylatometrycznego mięknięcia (T_m). Krzywa 2 przedstawia szkło nieodprężone. W temperaturze poniżej punktu transformacji pojawia się wówczas dodatkowe przegięcie. Prowadząc dwie styczne, podobnie jak przy określaniu temperatury transformacji, można wyzna-

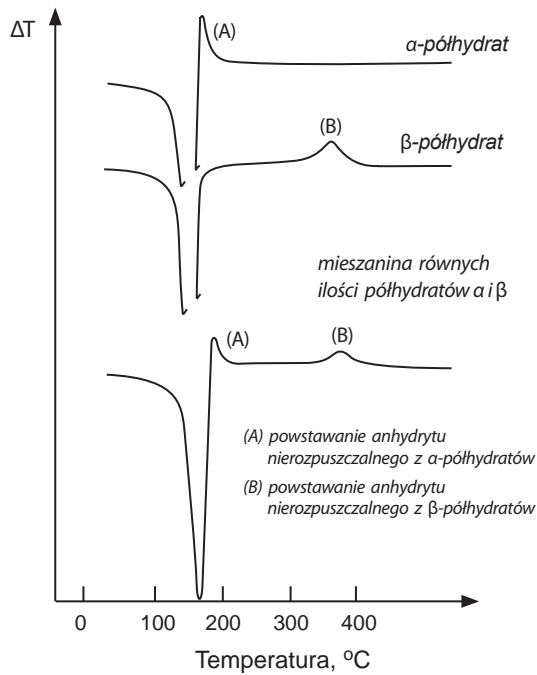
czyć dolną temperaturę odprężania szkła, kiedy lepkość szkła wynosi $10^{14,5}$ dPas. Górną temperaturę odprężania przyjmuje się nieco poniżej temperatury transformacji, kiedy lepkość osiąga wartość 10^{13} dPas. Krzywa 3 przedstawia szkło zahartowane. Charakterystyczny dla tego typu szkła jest spadek wartości rozszerzalności liniowej. Jest to związane z zamrożeniem luźnej struktury, jaką posiada stop w wysokiej temperaturze. W trakcie ogrzewania próbki szkła w czasie pomiaru, następuje przegrupowanie i upakowanie jego elementów. Proces ten w temperaturach pomiędzy dolną a górną temperaturą odprężania przeważa nad zjawiskiem rozszerzalności termicznej, co uwidacznia się zmianą kształtu krzywej i pojawieniem się minimum. Aparat TMA może więc dawać informacje na temat stopnia odprężania szkła oraz za jego pomocą można wyznaczyć dolną i górną temperaturę odprężania.



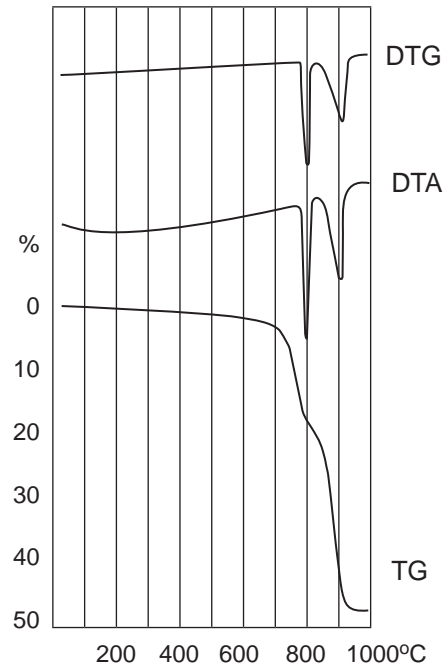
Rys. 20. Krzywa termiczna DTA/DSC szkła



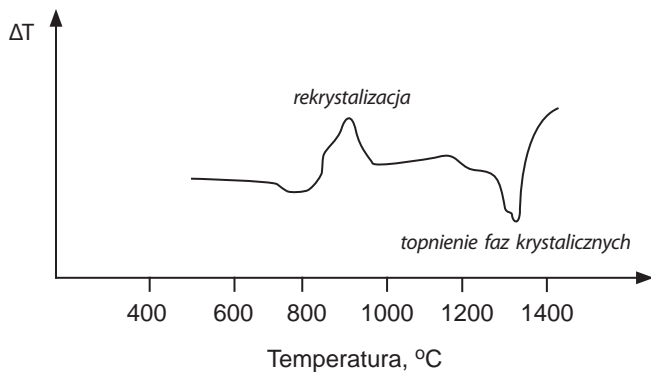
Rys. 22. Krzywe termiczne DTA gipsu



Rys. 23. Krzywa termiczna DTA odmian półwodnego siarczanu wapnia



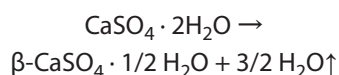
Rys. 25. Krzywe termiczna DTA-TG-DTG dolomitu



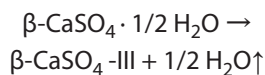
Rys. 24. Krzywa termiczna DTA żużła hutniczego

GIPS (rys. 22 i 23)

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 (rys. 24)

Żużle hutnicze krzepną zwy-

kle 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 składu - czyli ilości faz krystalicznych - można zaobserwować kilka efektów endotermicznych.

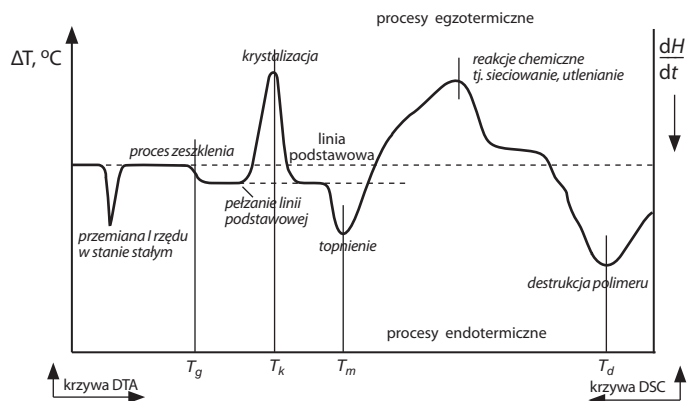
DOLOMIT (rys. 25)

Krzywa termiczna DTA wskazuje na obecność dwóch efektów endotermicznych. Pierwszy z nich w temperatu-

rze 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 (rys. 26)

Krzywa termiczna DTA/DSC dla polimeru charakteryzuje się kilkoma typowymi efektami termicznymi, są to: temperatura 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. Temperatura zeszklenia, czyli dla polimerów bezpostaciowych, to temperatura, w któ-



Rys. 26. Ogólny kształt krzywej termicznej dla polimeru

rej następuje przejście ze stanu szklanego 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

(rys. 27)

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 Ca(OH)₂,

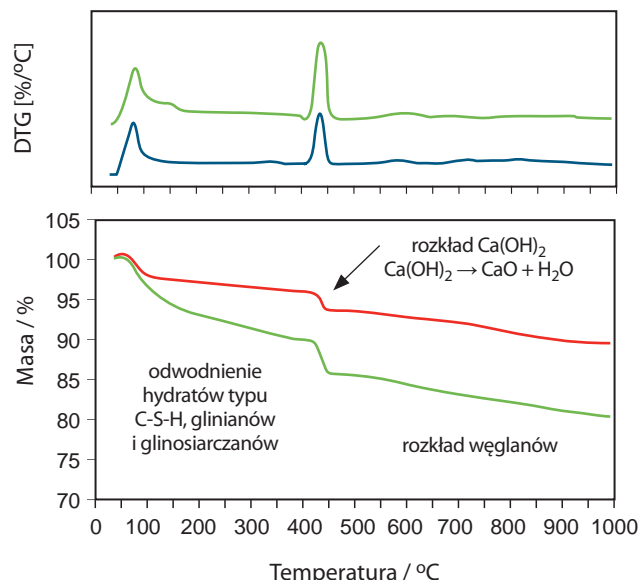
– powyżej temperatury 600°C przebiega rozkład węglanów. Podana powyżej interpretacja dotycząca zakresów temperaturowych rozkładu termicznego poszczególnych składników zaczynu powinna być traktowana jako szacunkowa ocena składu zaczynu cementowego. Powyżej bowiem temperatury 580°C może zachodzić dalsze sukcesywne odwodnienie niektórych faz krzemianowych, a od około 300°C – dekarbonatyzacja pewnych składników próbki.

MATERIAŁY FARMAKOLOGICZNE

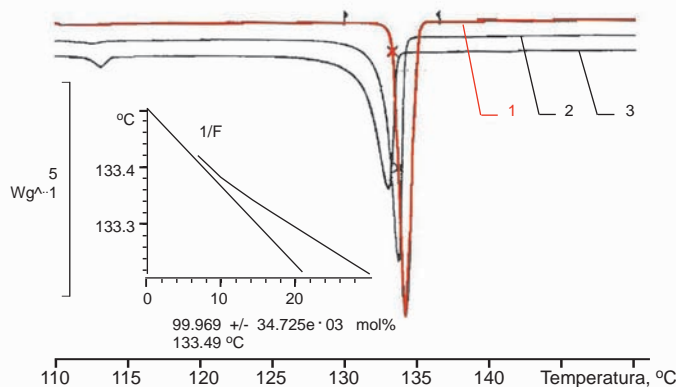
Analiza termiczna znalazła szerokie zastosowanie m.in. do charakteryzowania substancji stosowanych jako składniki leków, określania ich czystości, stabilności termicznej czy ilościowego oznaczenia wody krystalizacyjnej i zaabsorbowanej.

Wyznaczenie czystości leków (rys. 28)

Określenie stopnia czystości substancji stosowanych w farmakologii jest ważna ze względu na ich efektywność i bezpieczeństwo stosowania. Analizując efekt termiczny top-



Rys. 27. Przykładowe krzywe TG i DTG zaczynu z cementu portlandzkiego po 1 i 28 dniu hydratacji (hydratacja hamowana za pomocą acetonu)



Rys. 28. Krzywe DSC fenacetyny i jej mieszanin z kwasem 4-aminobenzeno-sulfonowym: Krzywa 1 – fenacetyna, Krzywa 2 – fenacetyna – 0.7% mol kwasu 4-aminobenzenosulfonowego, Krzywa 3 – fenacetyna – 2% mol kwasu 4-aminobenzenosulfonowego

nienia 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 (rys. 29)

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 rys. 29 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).

Literatura

[1] B. Pacewska, G. Blonkowski, I. Wilińska, Investigations of the influence of different fly

ashes on cement hydration, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 86 (2006) 1, 179-186

[2] B. Pacewska, I. 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

[3] Charakterystyka ciał stałych z wykorzystaniem techniki TG-MS, Wyd. Chemiczny Politechniki Warszawskiej, Zakład Technologii Nieorganicznej i Ceramiki, Instrukcja do Laboratorium z technologii chemicznej

[4] D. Schultze, Termiczna analiza różnicowa, PWN, Warszawa, 1974

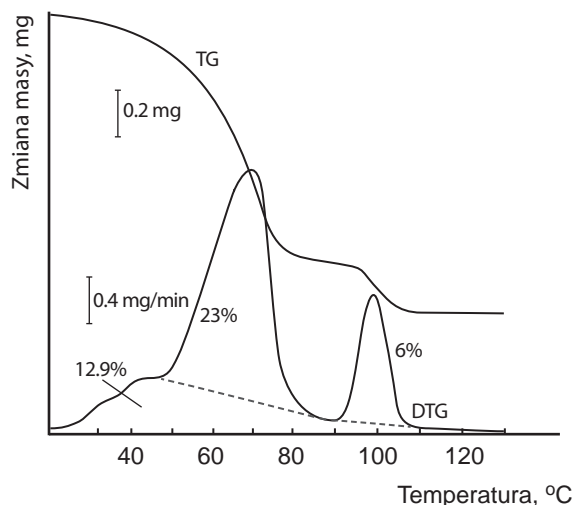
[5] G. Widmann, Interpreting TMA curves, *User Com*, 2, 2001

[6] I. Waclawska, IV Szkoła Analizy Termicznej, Zakopane, 2004

[7] J. Pielichowski, Interpretacja wyników w metodach DSC, I Szkoła Analizy Termicznej, Zakopane, 1996

[8] K. Pielichowski, Zastosowanie analizy termicznej w badaniu materiałów organicznych, III Szkoła Analizy Termicznej, Zakopane, 2002

[9] L. Stoch, M. Środa, Analiza termomechaniczna, I Szkoła Analizy Termicznej, Zakopane, 1996



Rys. 29. Krzywe TG/DTG procesu rozkładu sześciowodnego chlorku strontu poprzez dehydratację

[10] L. Stoch, Przegląd metod analizy termicznej, II Szkoła Analizy Termicznej, Zakopane, 1998

[11] Praca zbiorowa red. A. Bolewski, W. Żabiński, Metody badań minerałów i skał, Wyd. Geolog., Warszawa 1979

[12] T. Pieczonka, Dylatometryczna metoda wyznaczania liniowego współczynnika rozszerzalności termicznej ciał stałych, Kraków, 2010

[13] W. Balcerowiak, DSC – charakteryzowanie przemian fazowych, III Szkoła Analizy Termicznej, Zakopane, 2002

[14] W. Balcerowiak, Różnicowa kalorymetria skaningowa i termo grawimetria – aspekty teoretyczne i praktyczne, V Szkoła Analizy Termicznej, Zakopane, 2008

[15] www.netzsch.com

[16] Z. Sierpiński: Wykłady z przedmiotu „Instrumentalne metody badawcze”, rok III kursu magisterskiego studiów zaocznych, specjalność: przeróbka plastyczna

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

Praca została wykonana w ramach badań statutowych Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH nr 11.11.160.364.