

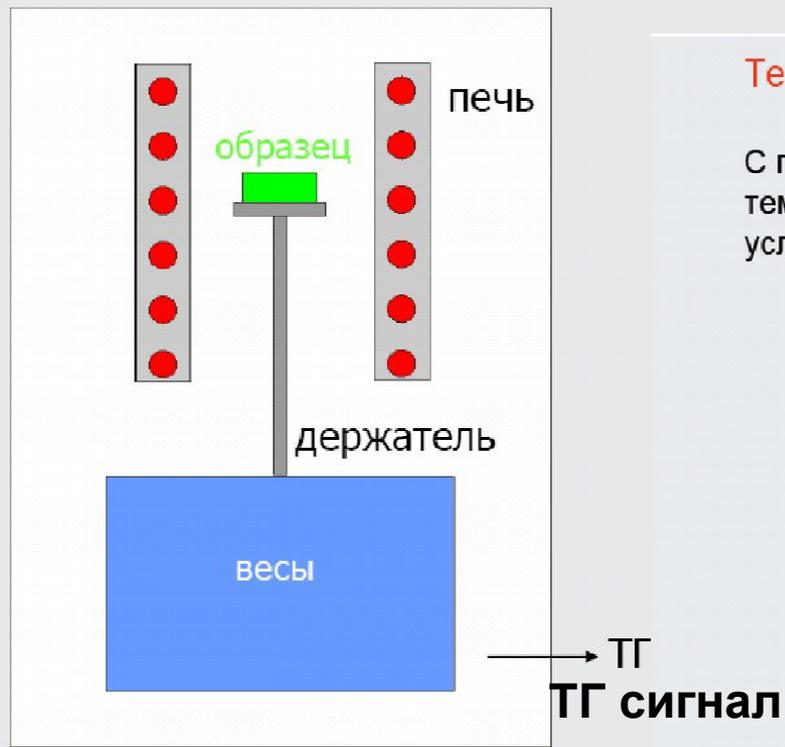
Термический анализ

Прибор синхронного термического анализа

Доцент каф. ТСН, к.т.н.
Александр Дитц

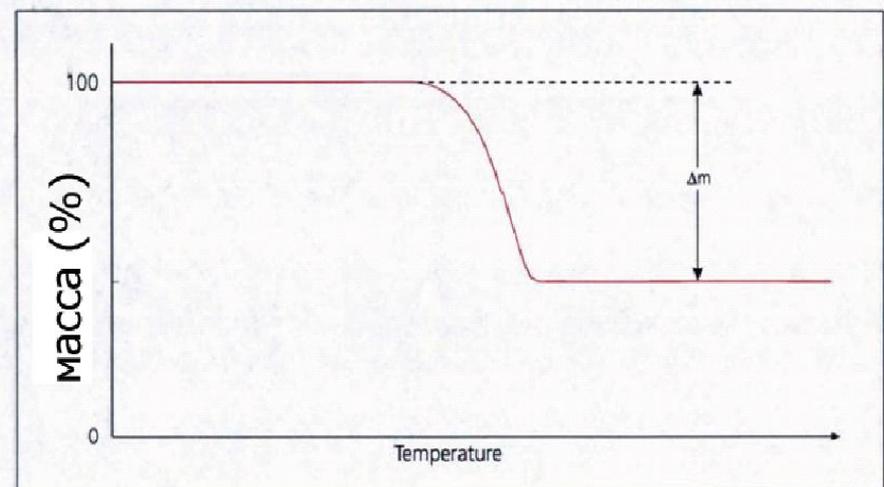
Основные понятия

Термогравиметрический анализ ТГА



Термогравиметрия (ISO 11358, ASTM E 1131, DIN 51006)

С помощью ТГ измеряются изменения массы в зависимости от температуры или времени при определенных и контролируемых условиях (скорость нагрева).



Основные понятия

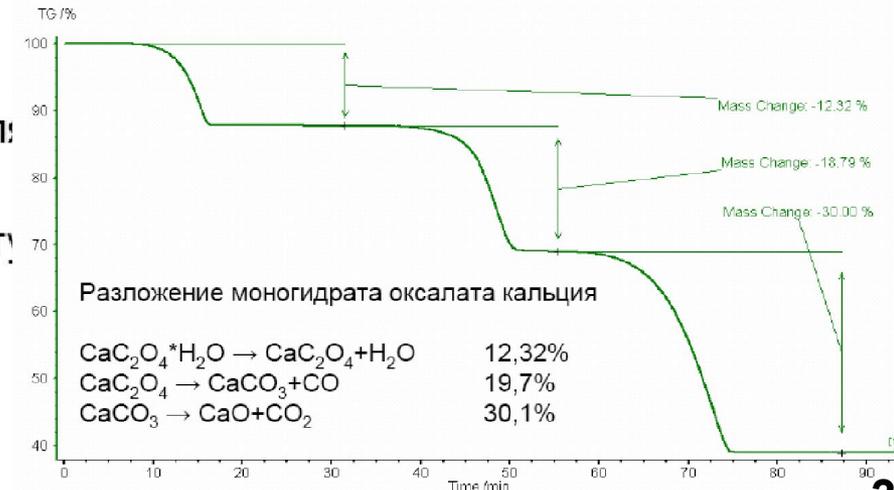
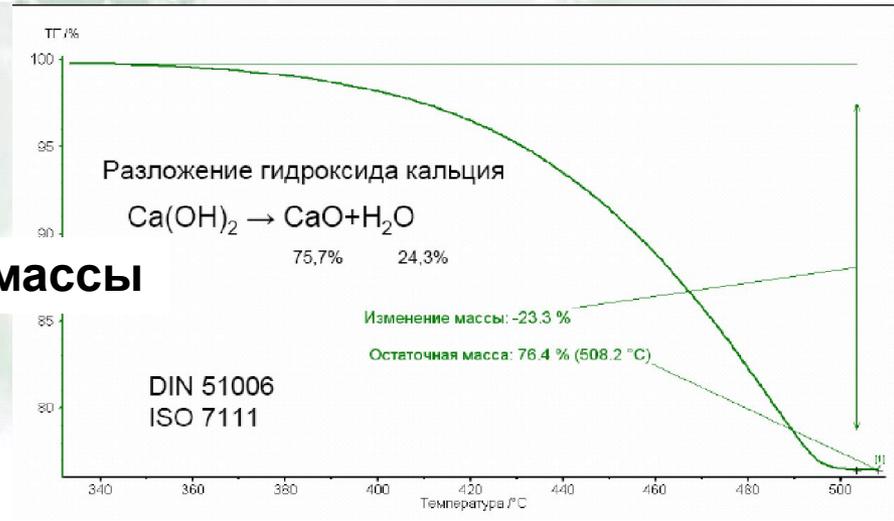
Термогравиметрический анализ ТГА

1. Стандартный анализ ТГ данных

ТГ: Типы процессов

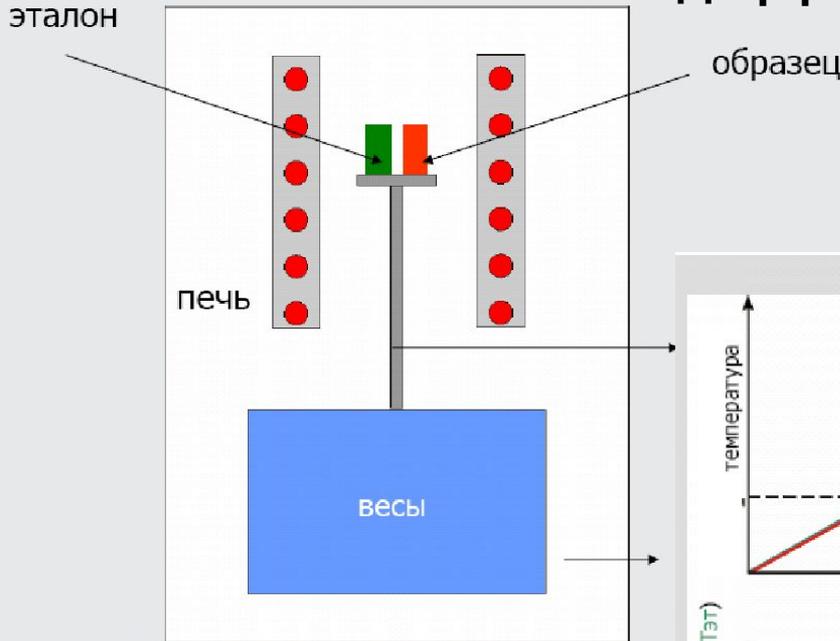
Процессы сопровождающие изменения массы

- Химические реакции
 - Термическое разложение
 - Старение материалов
 - Окисление
- Физические процессы
 - Испарение воды или другого растворителя
 - Сублимация
 - Некоторые фазовые переходы (Температура)

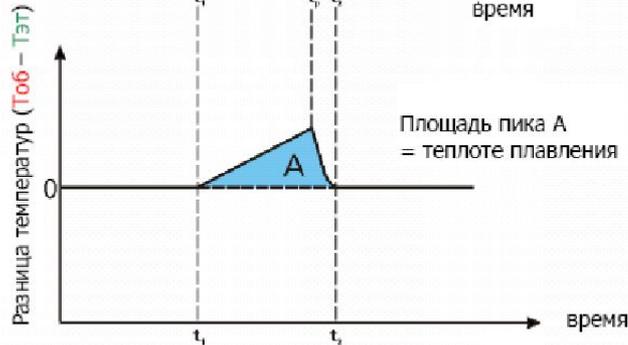
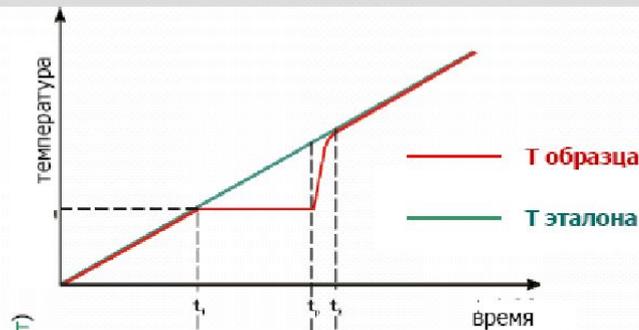


Основные понятия

Дифференциально-сканирующая калориметрия



Дифференциально-сканирующая калориметрия. С помощью методов ДСК измеряют изменения энтальпии в процессе фазовых переходов и химических реакций. Определяются изменение потока теплоты между образцом и эталоном



До начала плавления (t_1) температуры **образца** и **эталона** совпадают.

Во время плавления ($t_1 - t_p$) температура **образца** не изменяется. **Образец** принимает тепло. Температура **эталона** продолжает возрастать.

Разница температур возрастает до полного плавления металла (t_p).

Температура **образца** затем принимает значение температуры **эталона** (t_2). Разница температур сокращается.

От значения (t_2) температуры **образца** и **эталона** снова совпадают.

Площадь пика А пропорциональна теплоте плавления.

Условие: система калибруется

Пример: плавление металла
(T_m = температура плавления)

Основные понятия

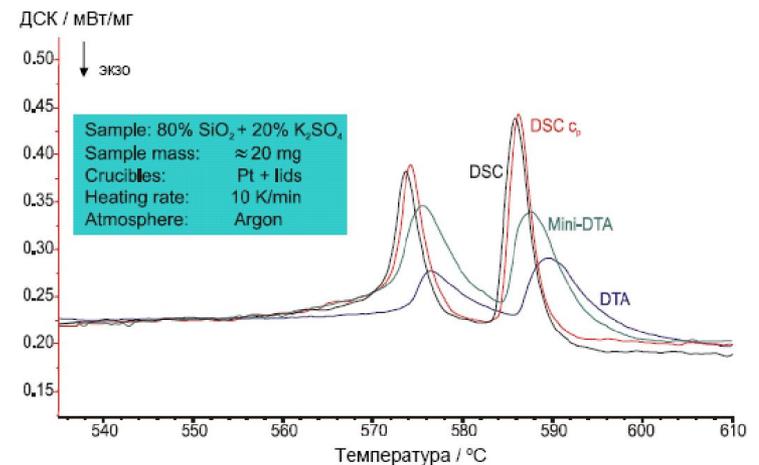
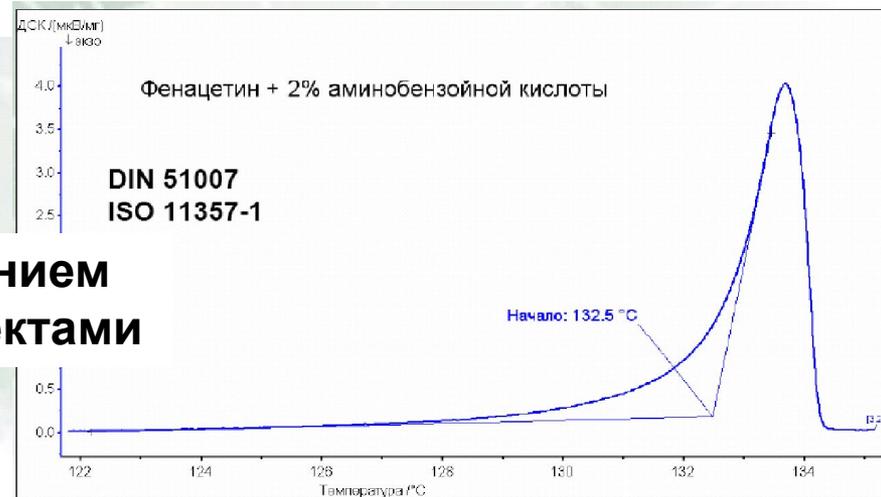
Дифференциально-сканирующая калориметрия

2. Стандартный анализ ДСК данных

ДСК: типы процессов

Процессы сопровождающиеся изменением тепловых свойств или тепловыми эффектами

- Определение теплоемкости
 - Теплоемкость вещества при нагреве
 - Определение теплоемкости при стекловании
- Химические реакции
 - Экзотермические
 - Эндотермические
- Физические процессы
 - Плавление и кристаллизация
 - Испарение и сублимация
 - Фазовые переходы



Основные понятия

Дифференциально-сканирующая калориметрия

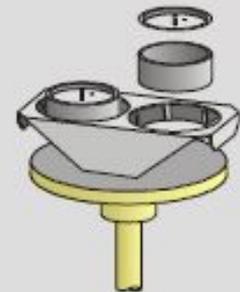
ДСК:

Преимущества:

- термopара имеет контактную площадку
- высокая воспроизводимость базовой линии
- возможность точной калибровки (для температуры и энтальпии)
- точное определение теплот реакций
- точное определение удельной теплоемкости
- быстрый теплообмен: малая постоянная времени прибора
- малое влияние конвекции и излучения

Недостатки:

- рекомендуется сравнительно малая масса образца до 2 г.
- ограничения при очень высоких температурах (металлические конструкции до 1650°C)
- необходимо тщательное позиционирование образца и тигля



Синхронный термический анализ

Синхронный термический анализ (СТА) – это метод, сочетающий методы дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа при одном измерении.

ДСК:

Температуры переходов
Энтальпии переходов
Фазовые диаграммы
Кристаллизация
Температуры стеклования
Кинетика реакций
Определение чистоты



ТГА:

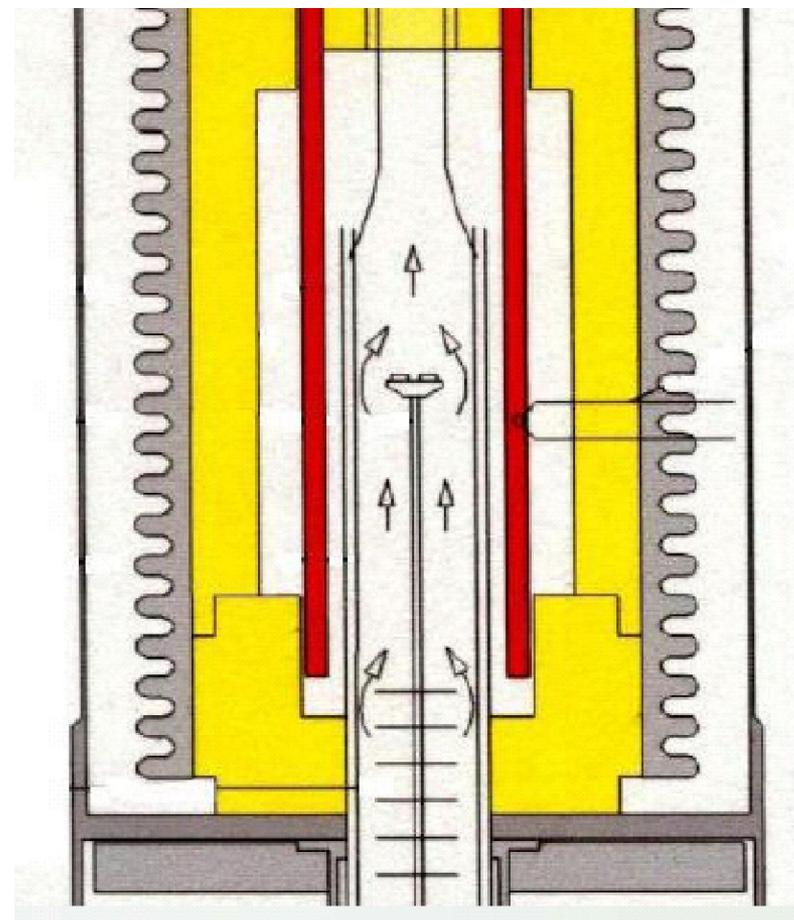
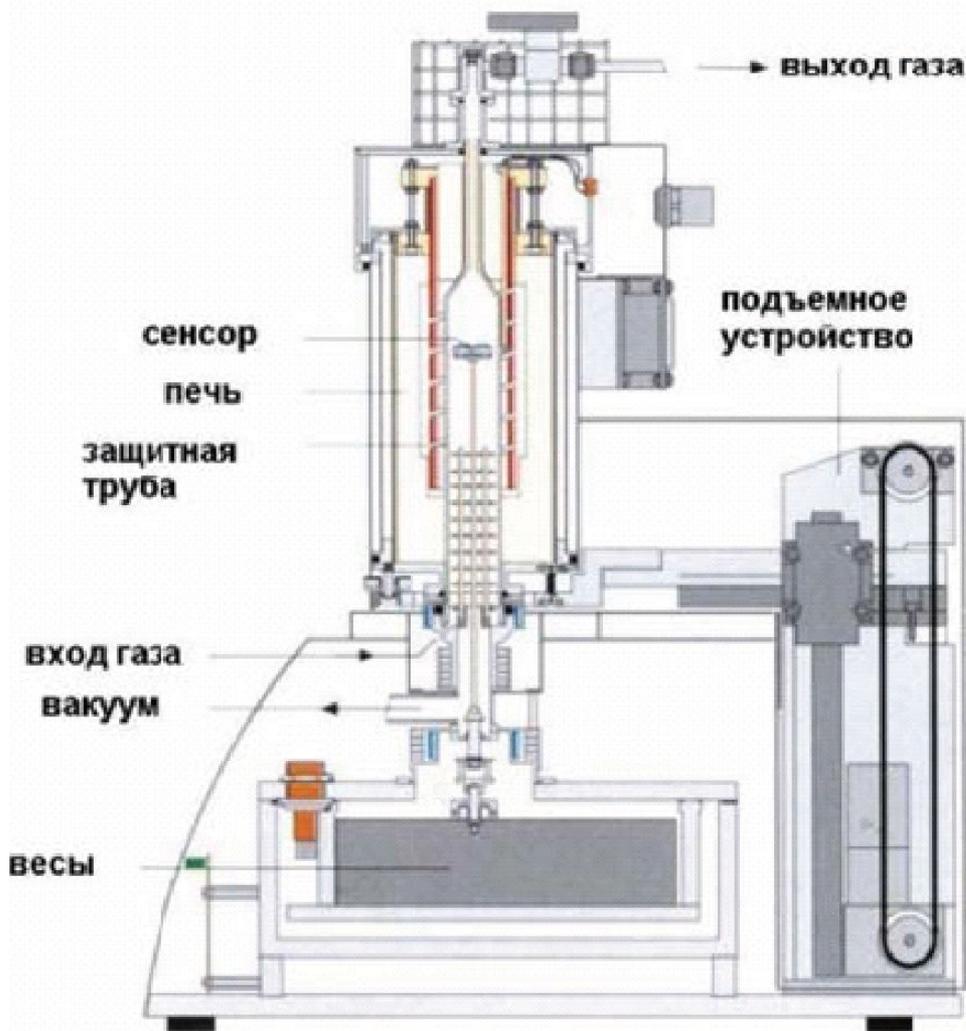
Изменение массы
Реакции разложения
Анализ состава
Термическая стабильность
Коррозия/окисление
Кинетика реакций
Определение чистоты

ТГ (изменение массы) и ДСК (тепловые) эффекты измеряются на **одном** образце за **одно** измерение в **одной** системе.

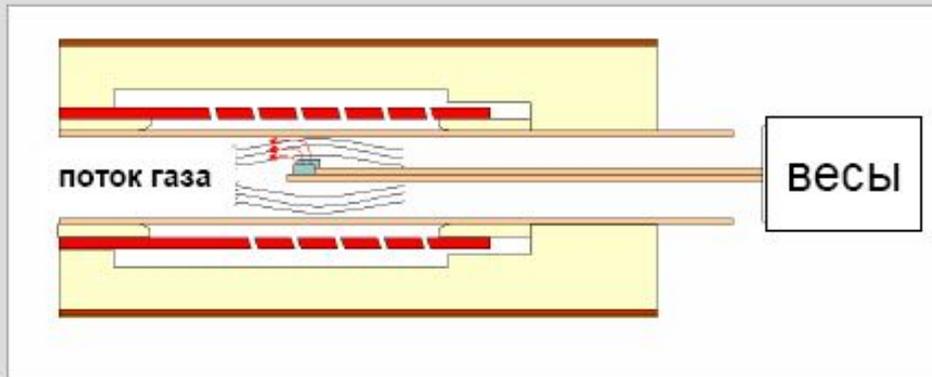
Сравнение результатов возможно, так как:

- нет влияния неомогенности материала
- нет влияния пробоподготовки
- нет влияния условий измерения

Прибор STA 449 F3



Приборы STA

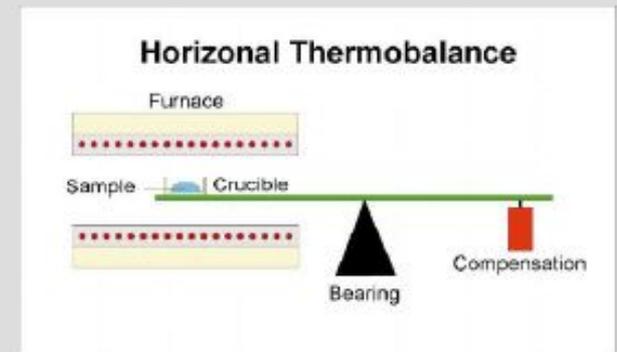


Недостатки:

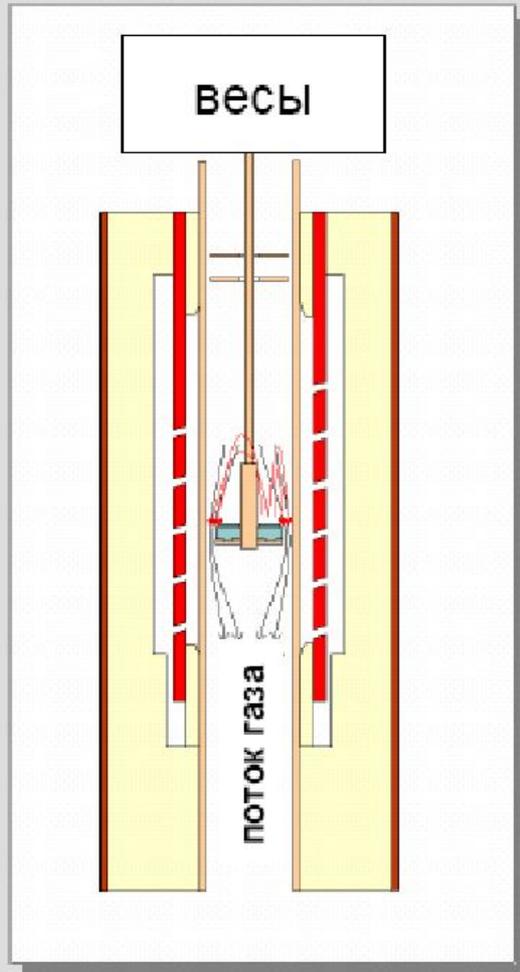
- Неудобство при установке образца, высокий риск сломать плечо весов
- Сложность замены сенсора
- В случае отдельных плечей весов реальные измерения ТГ-ДСК невозможны (ASTM, ISO, DIN)!
- Выделяющиеся газы могут конденсироваться на плечах весов.
- Применяются высокие скорости потоков газов (100-300 мл/мин).
- Высокие скорости потоков газов могут привести к шумам на ТГ-сигнале (влияние турбулентности).
- Высокие скорости потоков газов приводят к неточностям при проведении анализа выделившихся газов методами Фурье-ИК и масс-спектропии.

Преимущества:

- Простота конструкции
- Небольшие выталкивающие эффекты (в дифференциальных взвешивающих системах компенсируются)



Приборы STA

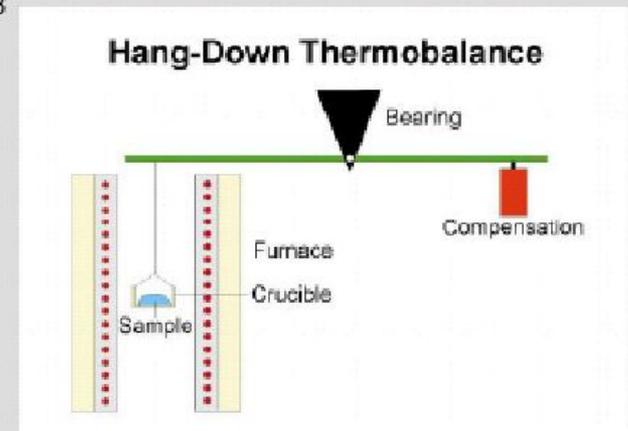


Преимущества:

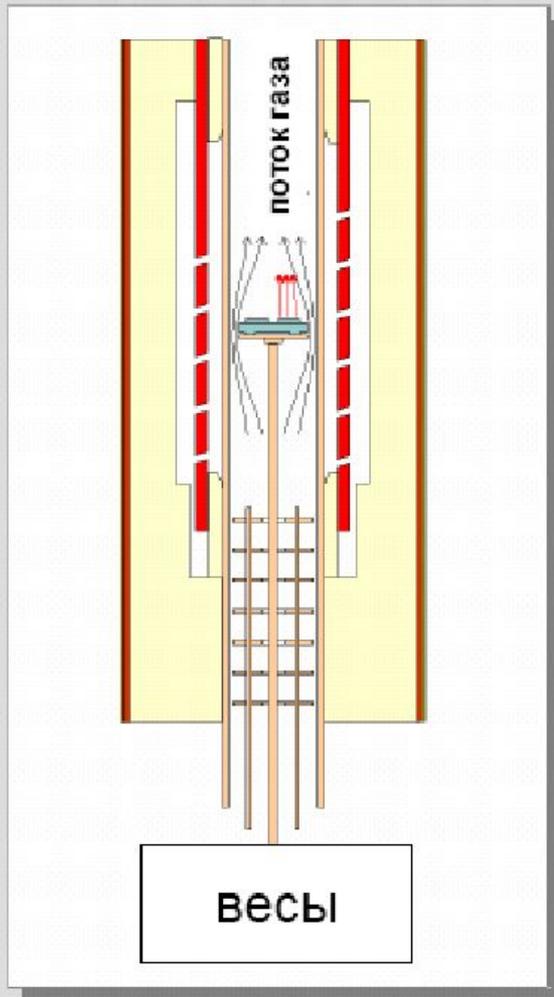
- Простота конструкции

Недостатки:

- Сложно устанавливать образец
- Сложно заменять сенсор
- Позиция сенсора зависит от нагрузки (массы образца и тигля)
- Высокий риск разрушения сенсора и термопар выделяющимися газами
- Выделяющиеся газы могут реагировать с весовой системой
- Выделяющиеся газы должны двигаться вниз для исключения влияния на весовую систему
- Большой мертвый объем печи вносит большие погрешности при анализе выделившихся газов



Приборы STA

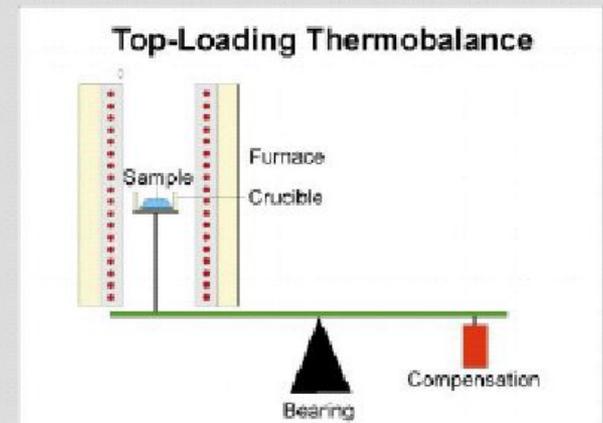


Недостаток:

- Сложная конструкция

Преимущества:

- Легкий доступ к держателю образца для смены образца
- Простота замены сенсора
- Стабильное и точное положение сенсора в печи
- Направление потока выделившихся газов совпадает с естественным потоком газов (снизу вверх)
- Продувочный с выделившимися газами не проходит через весовую систему и сенсор
- Малый мертвый объем печи идеален для анализа выделившихся газов

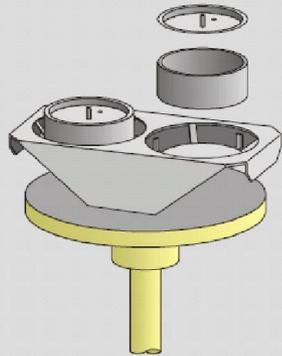


Прибор STA 449 F3

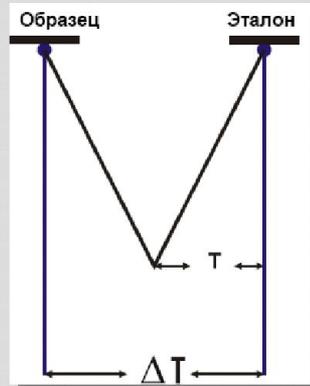
Держатель

сенсор

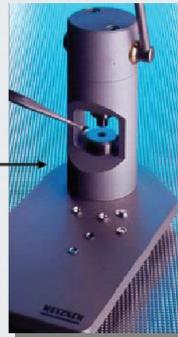
тигли



Термопара
имеет контактную площадку



Уплотняющий
пресс для
холодной
сварки



Другие тигли ДСК
Au, Ag, графит, стекло,
кварц, стекло, Al_2O_3 , ZrO_2

Требование ко всем тиглям:
плоское доньшко!



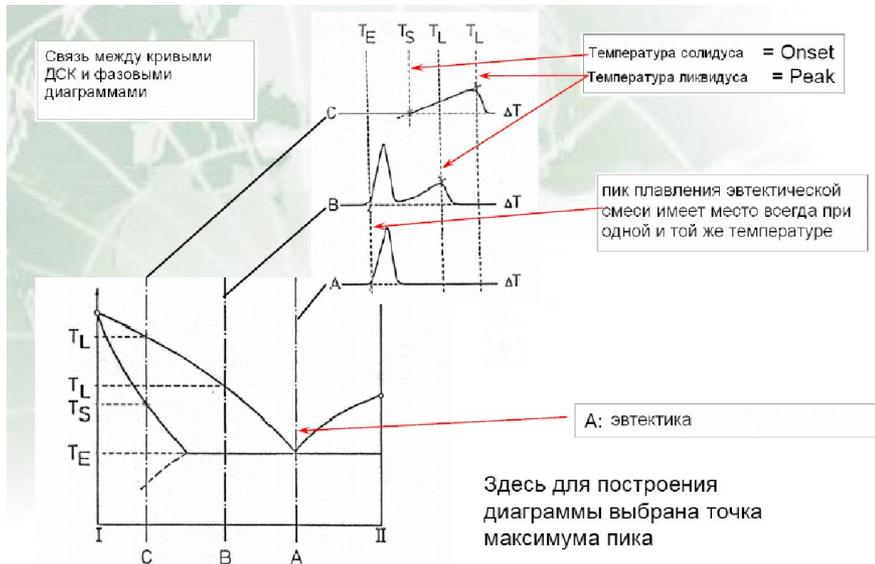
Области применения



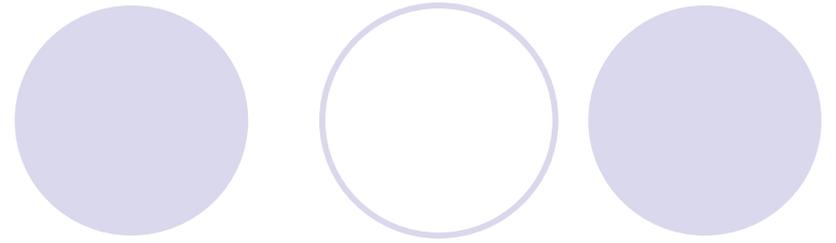
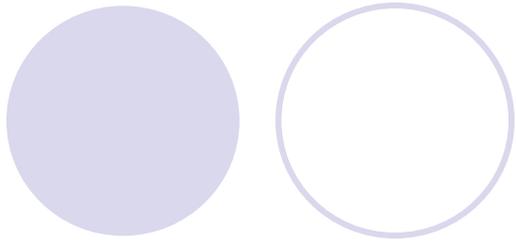
Испытание минералов таких как глины позволяет провести анализ фазовых переходов или поведение при разложении.

Область применений здесь практически неограниченна.

Могут быть исследованы натуральные минералы как бентонит или цеолит, а также искусственные минералы или смеси.



Области применения СТА приборов практически не ограничены



Спасибо за внимание