TEHNICI AVANSATE DE ANALIZĂ TERMICĂ (1)

Suport de curs pentru uzul studentilor

Denumirea disciplinei	**TEHNICI AVANSATE DE ANALIZĂ TERMICĂ**
Titularul activităţilor de curs	**Nicoleta-Monica LOHAN**
Tipul de evaluare	**colocviu**
Tipul disciplinei	**impusă**
Curs	**28 ore**
Laborator	**14 ore**
Credite	**4**

Suport de curs pentru uzul studentilor

- **Obiectivul general al disciplinei**:

Descrierea principiilor şi metodelor de analiză termică și punerea în evidenţă prin mijloace tehnice a transformărilor în stare solidă în functie de temperatură. Utilizarea cunoștințelor dobândite pentru evaluarea si soluționarea optimă a problemelor tehnice apărute.

Suport de curs pentru uzul studentilor

- **Obiective specifice**:

Transmiterea cunoștințelor teoretice şi practice necesare utilizării echipamentelor specifice, necesare viitorului masterand pentru insertia pe piata muncii și al adaptării la dinamica cerințelor acesteia și pentru dezvoltarea personală și profesională a acestuia.

Suport de curs pentru uzul studentilor

Curs

1. INTRODUCERE ÎN ANALIZA TERMICĂ

- 1.1. Definiții
- 1.2. Prezentarea pe scurt a importantelor tehnici de analiză termică
- 1.3. Domenii de aplicare
- 1.4. Programul de temperatură

2. CARACTERIZAREA INSTRUMENTELOR DE MĂSURĂ

- 2.1. Specificații generale ale instrumentelor de măsură
- 2.2. Caracteristicile de performanță ale sistemului de măsurare

Suport de curs pentru uzul studentilor

- 3. **CARACTERIZAREA, INTERPRETAREA ȘI PREZENTAREA**
- **REZULTATELOR**
-
  - 3.1. Caracterizarea rezultatelor
  - 3.2. Interpretarea rezultatelor
  - 3.3. Prezentarea valorilor măsurate, curbelor și rezultatelor
  - 3.4. Termeni, simboluri și unități

- 4. **ANALIZĂ TERMICĂ DIFERENȚIALĂ (DTA)**

  - 4.1. Principiu
  - 4.2. Aparate
  - 4.3. Interpretarea rezultatelor

Suport de curs pentru uzul studenților

5. CALORIMETRIE DIFERENȚIALĂ CU BALEIAJ (DSC)

- 5.1. Principiu
- 5.2. Aparate
- 5.3. Interpretarea rezultatelor

Suport de curs pentru uzul studentilor

Laborator

- 1. Prezentarea generală a laboratorului şi noţiuni de securitate și sănătate în muncă
- 2. Pregătirea specifică a probelor pentru analiza calorimetrică diferențială cu baleiaj (DSC) și analiza mecano-dinamică (DMA) și calibrarea echipamentelor
- 3. Determinarea punctelor critice de transformare de pe o termogramă DSC utilizând metoda tangentei şi metoda integralei. Determinarea ariei utilizând o linie de bază rectilinie și una sigmoidală

Suport de curs pentru uzul studentilor

- 4. Obținerea și interpretarea curbelor DSC înregistrate în cazul încălzirii și răcirii unui aliaj metalic ce prezintă transformări de fază în stare solidă
- 5. Obținerea și interpretarea curbelor DMA obținute în cazul încălzirii și răcirii unui aliaj metalic ce prezintă transformări de fază în stare solidă
- 6. Obținerea și interpretarea curbelor DMA obținute în cazul încălzirii unui polimer
- 7. Recuperări, definitivarea situației

Suport de curs pentru uzul studenților

Evaluare, ultimele 2 săptămâni ale semestrului

24.05.2023-31.05.2023

COLOCVIU 60%

+

LABORATOR 40%

Suport de curs pentru uzul studentilor

1.1. Definiții

Analiza termică

– ramură a științei materialelor care urmărește determinarea efectelor termice care însoțesc transformările din structura materialelor, a temperaturilor la care se produc aceste transformări și a mărimii acestor efecte;

– grup de tehnici în care o proprietate fizică a unei substanțe sau/și produsele de reacție ale acesteia este măsurată ca o funcție de temperatură, substanța fiind supusă unei încălziri/menținеri/răciri controlate;

– o sumă de mijloace de investigare prin care se face legătura între proprietățile fizice și structură.

Suport de curs pentru uzul studentilor

Definiția data de **ICTAC** (International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry):

„Analiza termică acoperă un grup de tehnici în care o proprietate a probei este monitorizată în funcție de timp sau temperatură, în timp ce este supusă uni program de temperatură. Proba este analizată într-o atmosferă specificată. Programul de temperatură poate implica încălzire sau răcire la o viteză constantă de încălzire/răcire sau menținere constantă la o anumită temperatură, sau oricare dintre acestea."

Suport de curs pentru uzul studenților

DE GRUYTER DOI 10.1515/pac-2012-0609 — Pure Appl. Chem. 2014; 86(4): 545–553

IUPAC Recommendations

Trevor Lever, Peter Haines, Jean Rouquerol*, Edward L. Charsley, Paul Van Eckeren and Donald J. Burlett

ICTAC nomenclature of thermal analysis (IUPAC Recommendations 2014)

Abstract: The widespread use of thermal analysis (TA) by scientists as a laboratory technique carries with it a working vocabulary. This document is intended to provide those working in the field with a consistent set of definitions to permit clear and precise communication as well as understanding. Included in the document are the definitions of 13 techniques, 54 terms within the glossary, as well as symbols and units.

Keywords: differential scanning calorimetry; differential thermal analysis; evolved gas analysis; International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry (ICTAC); IUPAC Physical and Biophysical Chemistry Division; sample-controlled thermal analysis; thermal properties; thermodilatometry; thermogravimetry.

Suport de curs pentru uzul studentilor

Definiția data de **ICTAC** (International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry):



Definiția domeniului analizei termice:

"Thermal Analysis is the study of the relationship between a sample property and its temperature as the sample is heated or cooled in a controlled manner."

"Analiza Termică studiază relația dintre proprietatea unei probe și temperatură când proba este încălzită sau răcită într-un mediu controlat."

Suport de curs pentru uzul studenților

Există o tehnică pentru fiecare proprietate sau mărime fizică măsurată în funcție de temperatură.

Suport de curs pentru uzul studentilor

1.2. Prezentarea pe scurt a importantelor tehnici de analiză termică

Analiza termică diferențială

(differential thermal analysis - **DTA**)

- măsoară diferența de temperatură dintre o probă și o referință supuse aceluiași program de temperatură;

- Semnalul DTA: temperatura °C sau K.

Support de curs pentru uzul studenților

Calorimetria diferențială cu baleiaj

(differential scanning calorimetry - **DSC**)

- se bazează pe măsurarea modificării energiei probei; Semnalul de măsurare este energia absorbită sau eliberată de probă.
- Semnalul DSC: diferența de flux de căldură în mW/mg.

Suport de curs pentru uzul studentilor

Analiza termogravimetrică –(thermogravimetry analysis - **TGA**)

- este utilizată pentru măsurarea variației masei probei funcție de temperatură sau timp.
- Semnalul: masa în mg.

Suport de curs pentru uzul studentilor

Termodilatometria (TD)

sau **analiză termodilatometrică**

- este măsurată variația dimensiunii probei în timpul unui program de temperatură controlată;

- Semnal: modificări dimensionale.

Suport de curs pentru uzul studentilor

Analiză termomecanică

(thermomechanical analysis **TMA**)

- măsoară deformarea și modificările dimensionale ale unui probe ca funcție de temperatură.

- Semnal: dimensiune și proprietăți mecanice.

Suport de curs pentru uzul studentilor

Analiză mecano-dinamică

(dinamo-mechanical analysis **DMA**)

- i se aplică probei, supuse unui anumit regim termic, o solicitare ciclică sinusoidală, măsurându-se tensiunile apărute în material.

- Semnal: dimensiune și proprietăți mecanice

Suport de curs pentru uzul studentilor

Analiză termomagnetică

(thermomagnetical analysis - TM)

- studiul efectelor magnetice care apar în timpul unui program de temperatură controlat.

- Semnal: proprietăți magnetice.

Suport de curs pentru uzul studentilor

Termoptometria

(themoptometry analysis - **TOA**)

- termomicroscopia (studiază în lumină reflectată, transmisă sau polarizată un material aflat la diverse temperaturi),
- termofotometria (măsoară intensitatea luminii reflectate sau transmise) şi
- termoluminiscenţa (măsoară intensitatea luminii emise de material).

Semnal: proprietăți optice.

Suport de curs pentru uzul studentilor

Analiză termică dielectrică

(Dielectric thermal analysis - DTA)

- cuprinde metodele de măsurare a proprietăților electrice ale unei probe în timp ce aceasta este supusă unui program de temperatură controlat.

- Semnal: proprietăți electrice.

Suport de curs pentru uzul studentilor

Termosonimetria, Termoacustimetria

(Thermosonimetry , Thermoacoustimetry)

- tehnici în care sunetul emis (sonimetrie) sau absorbit (acustimetrie) de proba este studiat.

Semnal: proprietăți acustice.

Suport de curs pentru uzul studentilor

Termobarometrie

(Thermobarometry)

- studiază presiunea exercitată de o probă densă pe pereții unei celule cu volum constant.

- Semnal: presiune.

Suport de curs pentru uzul studentilor

Termodifractometria, Termoaspectometria

(Thermodiffractometry, Thermospectrometry)

- tehnici care studiază compoziția chimică și natura componenților probei analizate în timp ce proba este supusă unui program de temperatură.

Structură.

Suport de curs pentru uzul studentilor

Prezentare generală a tehnicilor termoanalitice care pot fi utilizate pentru a studia anumite proprietăți

Proprietate/Aplicație	DSC	DTA	TGA	TMA	DMA	TOA
Căldură specifică	***	*				
Modificări de entalpie	***	*				
Entalpie de topire, solidificare	***	*				
Temperatură de topire	***	*		*		***
Puritatea non-polimerilor cristalini	***		***			*
Comportament de cristalizare, suprarăcire	***	*				***
Vaporizare, sublimare, desorbție	***	*	***			***

*** *foarte potrivit * mai puțin potrivit*

Suport de curs pentru uzul studentilor

Proprietate/Aplicație	DSC	DTA	TGA	TMA	DMA	TOA
Tranziții Solid – Solid, polimorfism	***	***		*		***
Tranziția vitroasă, înmuiere	***	*		***		*
Descompunere termică, piroliză, depolimerizare, degradare	*	*	***	*		*
Stabilitatea temperaturii	*	*	***	*		*
Reacții chimice, de ex. polimerizare	***	*	*			
Investigarea cineticii de reacție și cinetică aplicată (predicții)	***	*	***			

*** *foarte potrivit* * *mai puțin potrivit*

Suport de curs pentru uzul studenților

Proprietate/Aplicație	DSC	DTA	TGA	TMA	DMA	TOA
Degradarea oxidativă, stabilitatea la oxidare	***	***	***	*		
Analiza compoziţională	***		***			
Comparație de loturi și loturi diferite, produse competitive	***	*	***	*	*	***
Coeficientul de dilatare liniară				***		
Modul elastic				*	***	
Modul de forfecare					***	
Amortizare mecanică					***	
Comportament vâsco-elastic				*	***	

*** *foarte potrivit * mai puțin potrivit*

Suport de curs pentru uzul studenților

Terminologie

Atmosfera

Mediul gazos al probei, care poate fi controlat de instrumentar sau generat de probă.

Combinat

Aplicarea a două sau mai multe tehnici la probe diferite în același timp. Aceasta poate include tehnici analitice termice și nonterice.

Suport de curs pentru uzul studentilor

Program de temperatură controlată,

Istoricul temperaturii impuse probei în timpul experimentului de analiză termică.

Derivată,

Referitor la prima derivată (matematic) a oricărei curbe în raport cu temperatura sau timpul.

Analiză deferențială,

Se referă la o diferență în cantități măsurate sau măsurabile, de obicei între o probă și o referință sau un material standard.

Suport de curs pentru uzul studentilor

Curba de răcire

Rezultatul experimental al măsurării temperaturii probei în funcție de timp în timpul răcirii.

Curba de încălzire

Rezultatul experimental al măsurării temperaturii probei în funcție de timp în timpul încălzirii.

Curba termică

Orice grafic al oricărei combinații de proprietăți, timp, temperatură derivat dintr-o analiză termică tehnică.

Suport de curs pentru uzul studentilor

Regim dinamic

Indică, în special în analiza mecanică a materialelor, că un parametru se modifică continuu în timpul experimentului.

Regim static

Indică, în special în analiza mecanică a materialelor, un parametru constant în timpul experimentului.

Suport de curs pentru uzul studentilor

Regim izoterm

temperatura este menținută constantă pe tot parcursul experimentului.

Scanare

Termen folosit pentru a descrie datele obținute dintr-un experiment de analiză termică.

Scanare

Indică faptul că un parametru experimental specificat este modificat într-un mod controlat.

Suport de curs pentru uzul studentilor

Istoric

- în antichitate, multe substanțe au fost supuse unor „teste de căldură” pentru a le verifica identitatea și autenticitatea.
- secolul 18 s-au dezvoltat termometre și scări de temperatură;

Suport de curs pentru uzul studentilor

- În secolul 19, a devenit posibilă măsurarea cantităților de căldură;
- În 1899 - introducerea a două termocuple diferențiale conectate în opoziție → măsurarea diferenței de temperatură dintre probă și o referință inertă.

Suport de curs pentru uzul studentilor

- începutul anilor 1900 - primele măsurători termogravimetrice;
- în 1955 - analiza termică diferențială cu baleiaj;
- prima conferință internațională de analiză termică a avut loc în 1965 la Aberdeen, Scoția;
- 1965 - analiza DSC cu putere compensată.

Suport de curs pentru uzul studentilor

Progresele recente în AT :

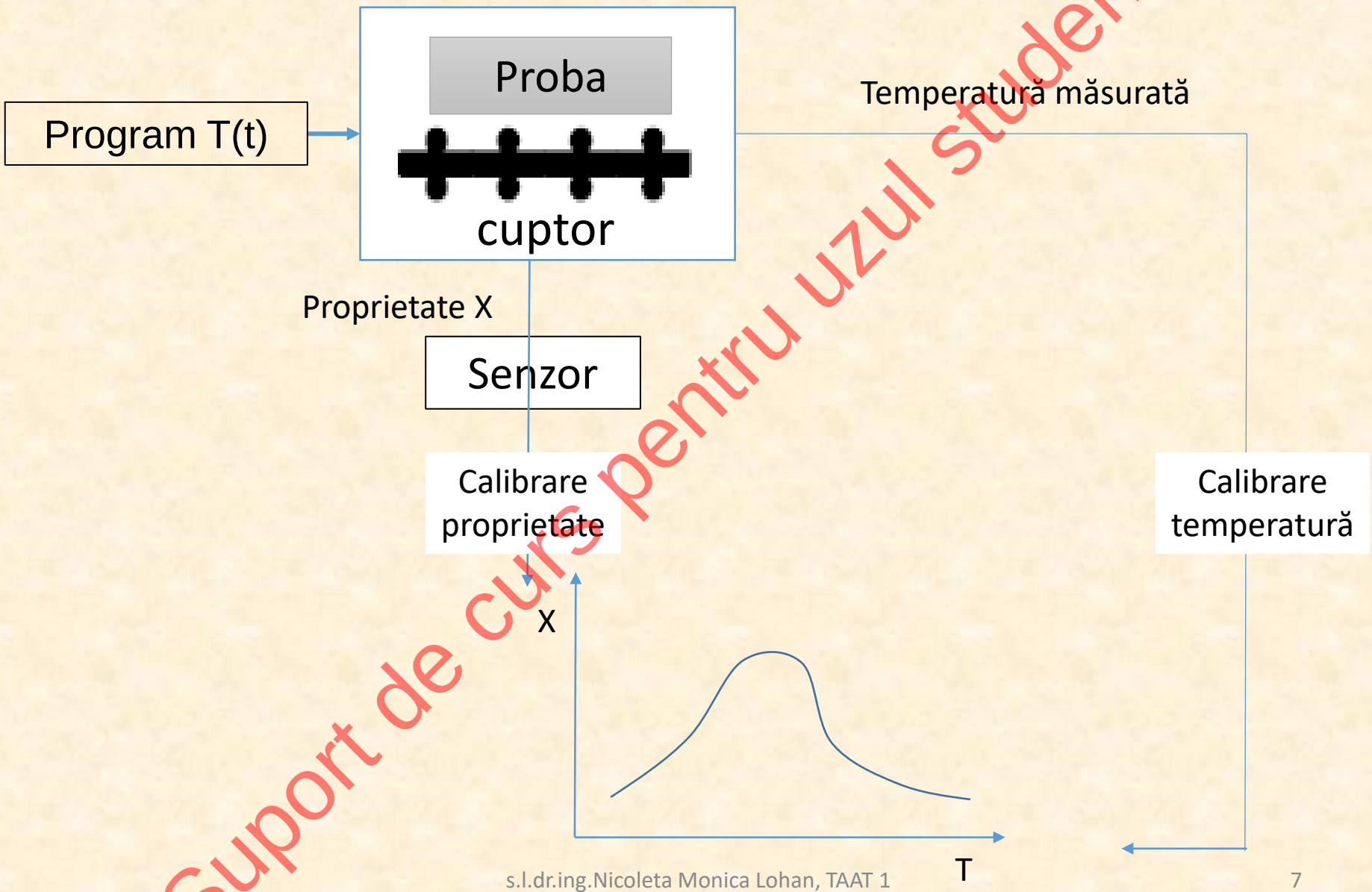
- dezvoltarea echipamentelor de AT,
- colectarea automată de probe (chiar și on-line)
- caracterizarea *in situ* a produselor de transformare,
- achiziția de date folosind moduri operaționale speciale, (încălzirea rapidă și modularea temperaturii).

Suport de curs pentru uzul studentilor

- caracterizarea materialelor avansate;
- nano-AT (combină microscopia de forță atomică (AFM) cu AT a materialelor cu o rezoluție spațială de sub 100 nm).

Suport de curs pentru uzul studentilor

Principiul de bază al analizei termice



Suport de curs pentru uzul studentilor

Instrumentele folosite pentru analiza termică de obicei sunt compuse din:

- Suport pentru probă / incintă pentru probă
- Senzori de detectare/măsurare a proprietăților probei și a temperaturii;
- O incintă în care parametrii experimentali (temperatură, viteză, mediu) pot fi controlați;
- Un computer pentru controlul datelor achiziționate și procesarea acestora.

Suport de curs pentru uzul studentilor

- Prezintă interes efectele termice în care semnalul măsurat variază mai mult sau mai puțin brusc.

- De multe ori obiectivul este de a măsura mărimi fizice în afara efectelor termice (ex. căldura specifică, coeficientul de dilatare sau modulul de elasticitate).

Suport de curs pentru uzul studentilor

Rezultatele obținute prin metode termoanalitice depind de:

- parametrii operaționali (viteza de încălzire, atmosferă, presiune etc.)
- proba analizată (masă, formă geometrică, structură etc.).

Suport de curs pentru uzul studentilor

Conceptul de analiză termică

Căldura - O formă de energie produsă de mișcarea atomilor și moleculelor

Unități de măsură pentru căldură:

J (Joule) [m^2 kg s^{-2}], Cal (Calorie) 1 cal = 4.184 J

Suport de curs pentru uzul studentilor

$$dU = \delta Q - \delta L = \delta Q - PdV = TdS - PdV$$

$$U = f(S, V)$$

U – Energia internă, Q – Căldura, L – Lucrul mecanic,

T – Temperatura, V – Volum, S - Entropia

Suport de curs pentru uzul studentilor

- În cazul în care interacțiunea are loc cu variația parametrilor externi, avem de-a face cu un proces mecanic sau cu o acțiune mecanică iar energia transferată se numește lucru mecanic.

- Daca interacțiunea are loc fără variația parametrilor externi, transmiterea energiei se numește schimb de căldură, iar energia transmisă se numește căldură.

Suport de curs pentru uzul studentilor

Conceptul de analiză termică

- **Entalpia**

$$H = U + PV$$

$$dH = \delta Q + VdP = TdS + VdP$$

$$H = f(S, P)$$

- **Capacitatea calorică**

$$C_p = \frac{dQ}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

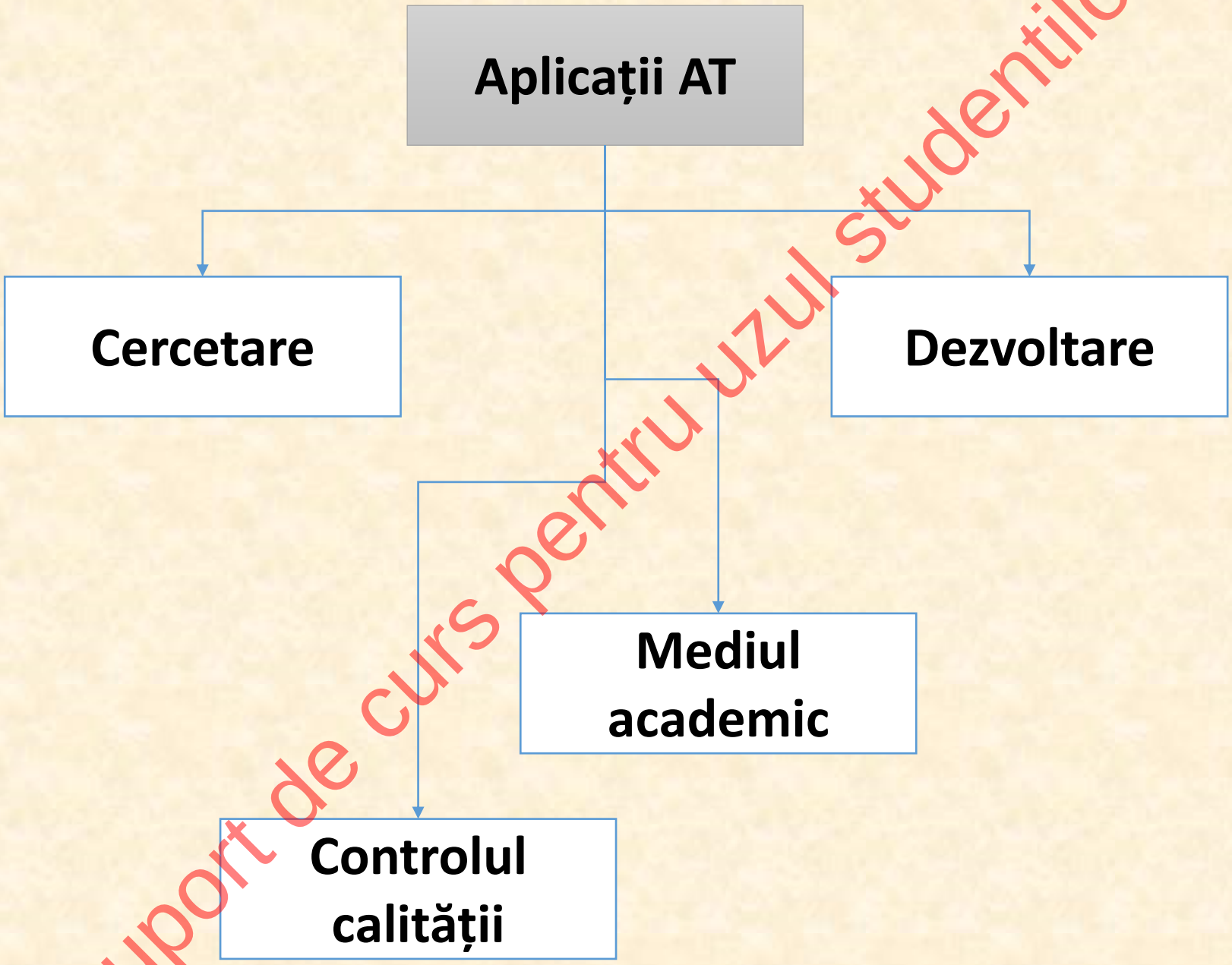
Suport de curs pentru uzul studentilor

1.3. Domenii de aplicare a analizei termice

Tehnicile de analiză termică sunt utilizate într-o gamă largă de discipline și domenii:

- știința materialelor;
- chimie;
- farmacie;
- alimentar;

Suport de curs pentru uzul studenților



Suport de curs pentru uzul studentilor

Aplicații AT

- Materiale metalice, ceramice, aliaje
- Explozivi, carburanți, materiale energetice
- Materiale de construcții
- Materiale plastice, cauciuc
- Electronice, robotică
- Farmaceutic
- Petrochimie
- Domeniul alimentar

Suport de curs pentru uzul studentilor

Aplicații AT

- Construcții de autovehicule (mașini, aerospațială, trenuri, nave)
- Cosmetice
- Vopseluri, lacuri, adezivi
- Producerea de energie
- Universități, cercetare
- altele

Suport de curs pentru uzul studentilor

Materiale metalice, ceramice, aliaje

(DSC, DMA, TMA, TGA, TO)

- ✓transformări în stare solidă;
- ✓creșterea fazelor intermetalice;
- ✓punctul Curie;
- ✓determinarea diferitelor temperaturi de transformare;
- ✓capacitatea calorică
- ✓stabilitate termică

Suport de curs pentru uzul studentilor

Explozivi, carburanți, materiale energetice

(DSC, TGA)

- ✓temperaturi de autoaprindere;
- ✓reacții exoterme;
- ✓temperaturi de descompunere;
- ✓conductivitate termică;
- ✓evaluarea potențialului de pericol termic al substanțelor și reacțiilor chimice;
- ✓stabilitate termică

Suport de curs pentru uzul studentilor

Materiale de construcții

(DSC, DMA, TGA, DTA)

- Compozite ranforsate cu fibre;
- Reacții de polimerizare a rășinilor;
- Pierderea umidității în ciment;
- Investigarea proprietăților mecanice ale materialelor în medii umede;
- Investigarea comportamentului de segregare a diferiților constituenți din mortar;

Suport de curs pentru uzul studentilor

Materiale plastice, cauciuc

(DSC, DMA, TGA, DTA, TO)

- Tranziția vitroasă;
- Cristalizare, topire;
- Vulcanizare,
- Vaporizare,
- Decompunere;
- Sublimare

Suport de curs pentru uzul studentilor

Electronică, robotică

(DSC, DMA, TGA, DTA)

- transformări în aliaje cu memoria formei;
- polimerizare;
- proprietățile mecanice ale îmbinărilor adezive polimer-metal;

Suport de curs pentru uzul studentilor

Farmaceutic

(DSC, TGA, DTA, TO)

- determinarea gradului de puritate;
- caracterizarea medicamentelor (ex. interacțiunile dintre substanța activă și excipienți);
- descompunere;
- polimorfism;
- determinarea substenței active, a solvenților reziduali etc.

Suport de curs pentru uzul studentilor

Petrochimie

(DSC, TGA, TOA)

- Caracterizarea produselor din petrol;
- Determinarea efectului caloric;
- Determinarea transformărilor de fază;
- Determinarea pierderii de lubrifianți prin evaporare;
- Determinarea concentrațiilor scăzute de ceară în uleiuri,
- Determinarea conținutului de apă.

Suport de curs pentru uzul studentilor

Domeniul alimentar

(DSC, TGA, TOA, TMA, DMA)

- Caracterizarea uleiurilor vegetale;
- Denaturarea proteinelor din ou;
- Gelatinizare;
- Influența timpului de depozitare a ouălor;
- Comportament la topire;
- Control de calitate.

Suport de curs pentru uzul studentilor

(DSC, TGA, TMA, DMA)

- Îmbătrânirea plăcilor de circuite imprimate;
- Caracterizarea AMF;
- Tranziția vitroasă;
- Coeficient de dilatare liniară;
- Influența frecvenței vibrațiilor asupra proprietăților mecanice;
- Relaxare.

Suport de curs pentru uzul studentilor

Cosmetice

(DSC, TGA, TMA)

- Descompunere, evaporare a componentelor volatile;
- Caracterizarea materialelor în mediu cu umiditate ridicată;
- Control de calitate, fabricarea produselor cosmetice;
- stabilitate din punct de vedere fizic și chimic (a nu provoca iritații ale pielii);
- Absorbția vaporilor de apă;

Suport de curs pentru uzul studentilor

Vopseluri, lacuri, adezivi

(DSC, TMA, DMA, TGA)

- Caracterizarea straturilor depuse;
- Determinarea proprietăților mecanice ale îmbinărilor adezive polimer-metal;
- Tranziția vitroasă;
- Determinarea comportamentului de ,,vindecare,,;
- Stabilitatea pigmentilor.

Suport de curs pentru uzul studentilor

Producerea de energie

(TGA, DSC)

- Energie de biomasă
- Determinarea cantitativă a umidității;
- Determinarea compușilor volatili;
- Conținutul de cenușă.

Suport de curs pentru uzul studentilor

Baterii

(DSC)

- selectarea și optimizarea materialelor pentru anod, catod, electroliți, separatoare;
- optimizarea celulelor construite;
- pericolul și siguranța termică a bateriilor litiu-ion;
- eficiența ciclului de viață a bateriilor;
- teste de: scurtcircuit, supratensiune, teste de tasare.

Suport de curs pentru uzul studentilor

Universități, cercetare

(toate tehnicile AT)





















Suport de curs pentru uzul studentilor

2. Caracterizarea instrumentelor de măsură

- Specificații generale ale instrumentelor de măsură
- Caracteristicile de performanță ale sistemului de măsurare

Suport de curs pentru uzul studenților

2.1. Specificații generale ale instrumentelor de măsură

- Tipul instrumentului de măsurare;
- Domeniu de temperatură;
- Gama de viteze de încălzire și răcire, programe de temperatură-timp.

Suport de curs pentru uzul studentilor

Informații pentru caracterizarea instrumentului de măsurare:

- tip de probă;
- volum de probă adecvat;
- masă de probă adecvată;
- dimensiuni și forme posibile ale probei;
- modificări de masă care pot fi înregistrate (TG)
- forțe statice care acționează asupra probei (STMA);
- frecvență, amplitudine etc.

Suport de curs pentru uzul studenților

Dacă instrumentul este conceput pentru măsurători simultane:

- DTA / TG;
- DSC / termomicroscopie;
- TG / DSC.

Suport de curs pentru uzul studentilor

Caracteristicile distinctive:

- controlul vitezei de încălzire/răcire;
- viteza de încălzire sau răcire (liniară) poate fi suprapusă cu oscilații de temperatură;
- diferite moduri de operare;
- monitorizare a probei in situ;
- manipulare a probei;
- înregistrarea primei derivate a semnalului.

Suport de curs pentru uzul studentilor

2.2 Caracteristicile de performanță ale sistemului de măsurare

- Perturbațiile (zgomotul de fond);
- Sensibilitate;
- Repetabilitate;
- Liniaritate;
- Constanta de timp;

Suport de curs pentru uzul studenților

Perturbațiile (zgomot de fond)

Perturbațiile în funcție de:

- viteza de încălzire / răcire,
- temperatură,
- masa probei etc.

Important în practică este raportul semnal-zgomot, ca măsură a semnalelor detectabile.

Suport de curs pentru uzul studentilor

Cauze:

- Fluctuații reale aleatorii ale semnalului;
- Perturbații care apar în senzor;

Suport de curs pentru uzul studentilor

Reducerea perturbațiilor: controlul mediului de lucru.

Exemplu:

- Pentru o balanță reducerea perturbațiilor poate fi diminuată prin utilizarea unei mese de cântărire sau realizarea măsurătorii într-o cameră de cântărire închisă.

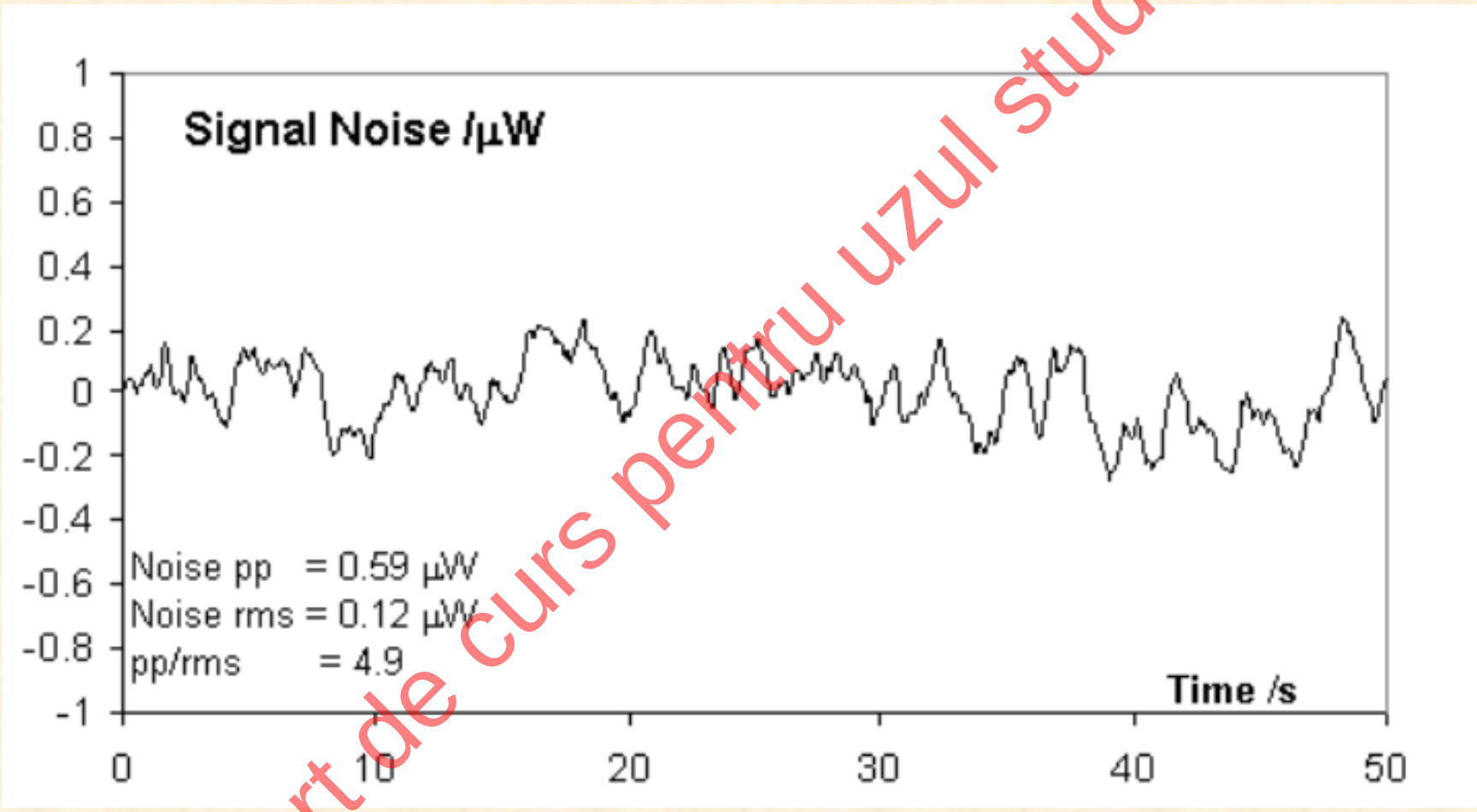
Suport de curs pentru uzul studenților

Perturbațiile pot fi identificate:

- perturbații vârf-la-vârf (*peak-to-peak – pp*) - variația maximă a semnalului măsurat;
- perturbații de vârf (*peak noise - p)* - abaterea maximă a semnalului măsurat de la valoarea medie;
- rădăcina medie pătratică (*root-mean-square - RMS*) a semnalului - rădăcina valorii medii a deviațiilor instantanee pătrate ale semnalului de la valoarea medie;

Suport de curs pentru uzul studentilor

Exemplu: Zgomotul unui dispozitiv de măsurare a temperaturii cu un termocuplu cupru-constantan.



Calculul valorilor perturbațiilor vârf-la-vârf (pp) și rădăcina medie pătratică (RMS)

Support de curs pentru uzul studenților

Sensibilitate

$$\text{Sensibilitate} = \Delta Y_m / \Delta X$$

Y_m – modificarea semnalului măsurat;

ΔX - modificarea mărimii măsurate care creează semnalul.

Suport de curs pentru uzul studentilor

Exemplu:

Sensibilitatea DSC în µV/mW;

Sensibilitatea TG în µV/mg.

termocuplu de cupru-constantan: sensibilitate ≈ 42 µV/K

Suport de curs pentru uzul studentilor

Repetabilitate

- capacitatea de a repeta un test în condiții similare, cu același instrument de măsurare.

Motivele schimbărilor înregistrate în timpul măsurătorilor succesive:

- perturbații,
- modificări ale temperaturii mediului de lucru, presiunii atmosferice, vitezei de curgere a gazului de purjare.

Suport de curs pentru uzul studentilor

Liniaritate

$$Y_{tr} = \text{funție } (Y_m),$$

Y_{tr} – valoarea reală a mărimii măsurate;

Y_m – semnalul măsurat.

Această relație funcțională este determinată de calibrare.

Liniaritate ideală:

$$Y_{tr} = K_Y \cdot Y_m \text{ sau } Y_{tr} = Y_m + \Delta Y_{cor}$$

K_Y – factorul de calibrare;

ΔY_{cor} – corecția.

Suport de curs pentru uzul studentilor

Constanta de timp

Este o măsură a inerției unui sistem de măsurare, adică descrie cât de bine pot fi determinate variațiile cantității care trebuie măsurată cu timpul (rezoluția de timp).

Termocuplu:

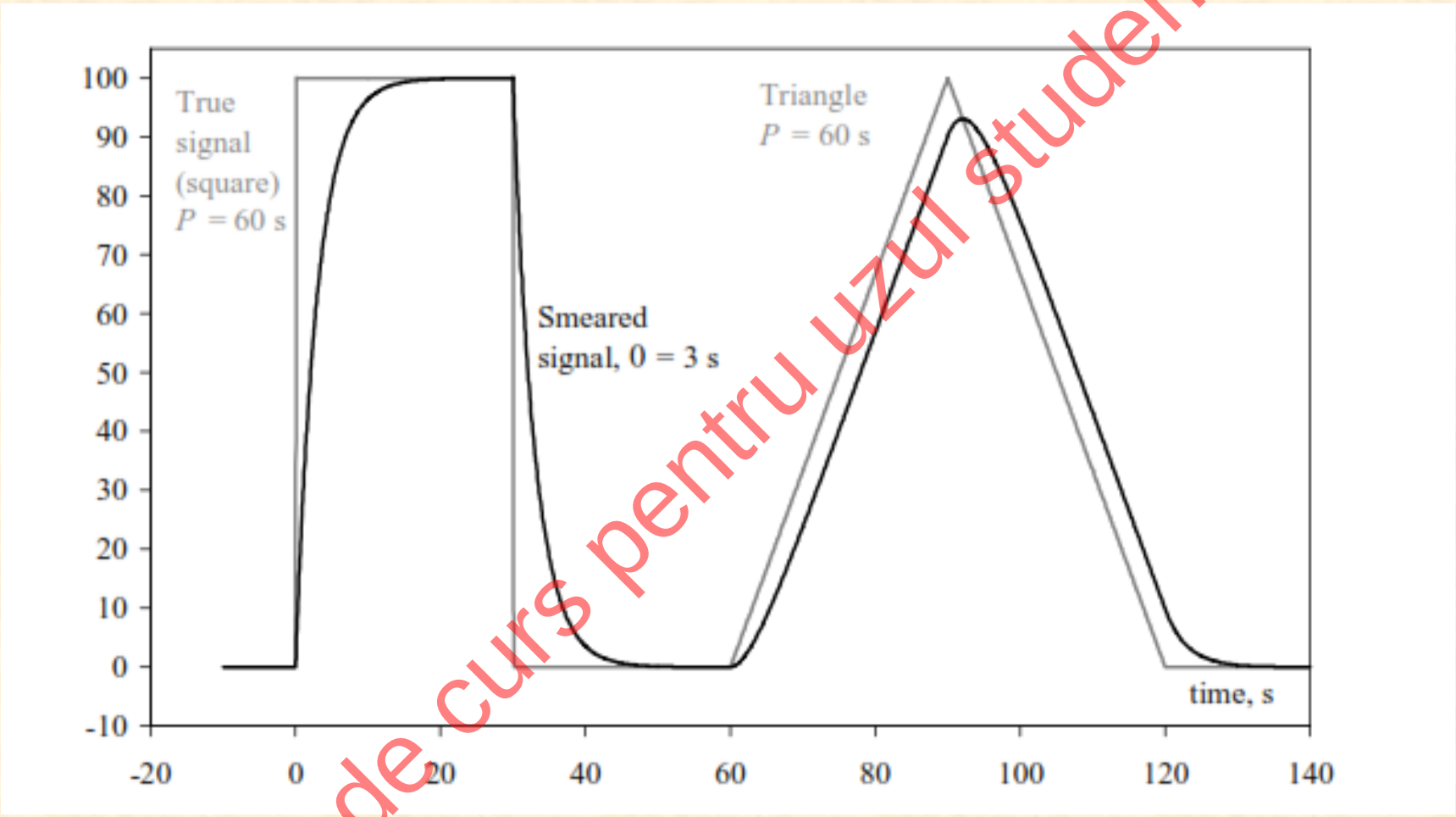
$$\tau = R \cdot C \ [s]$$

τ - constanta de timp

R – rezistență;

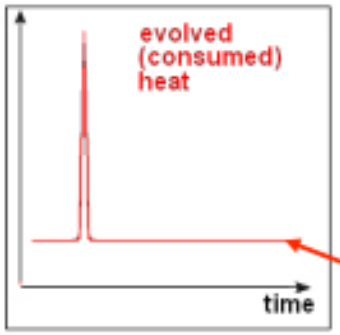
C - capacitate calorică;

Suport de curs pentru uzul studentilor



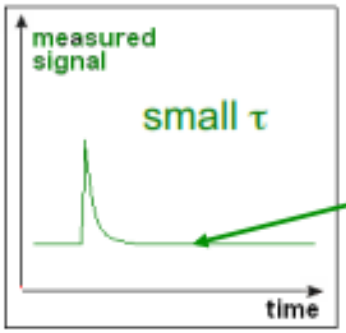
Suport de curs pentru uzul studentilor

Correction on time constant τ

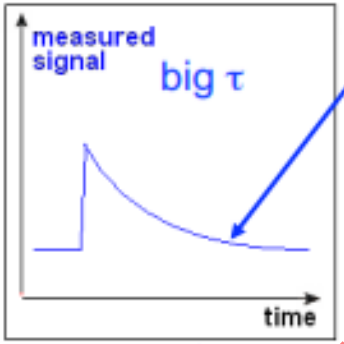


f(t) – evolved heat
F(t) – measured signal
g(t) – response function

g(t)=exp(-t/τ)



$$F(t) = \int_0^t f(t')g(t-t')dt'$$



The peak right side is depended on instrument time constant.

$\tau_1 < \tau_2$

Suport de curs pentru uzul studentilor

Calibrarea și reglarea senzorilor

- Senzorii trebuie calibrați la intervale regulate.
- Procedura de calibrare verifică dacă abaterea de măsurare sau eroarea de măsurare se încadrează în limite acceptabile.
- Dacă eroarea este mai mare, sistemul de măsurare trebuie reglat.

Suport de curs pentru uzul studentilor

Calibrare → materiale de referință cu proprietăți cunoscute:

- o proprietate care definește scala în cauză (ex: indiul pur se topește la 156,5985 °C);
- o substanță de referință certificată (standard de masă de 100 mg ± 5 µg).
- Sunt recomandate calibrări multiple;

Suport de curs pentru uzul studentilor

Exemplu:

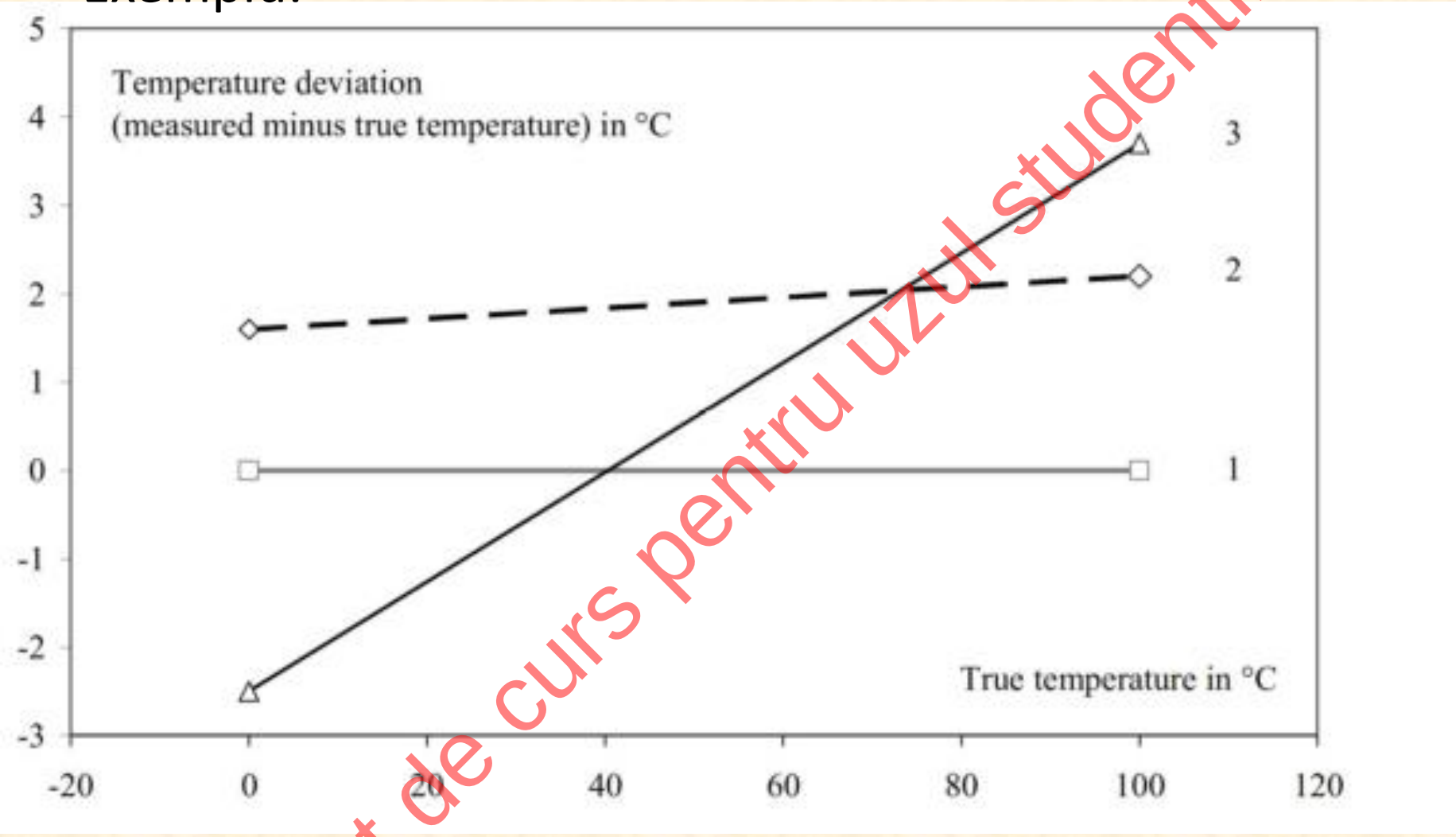
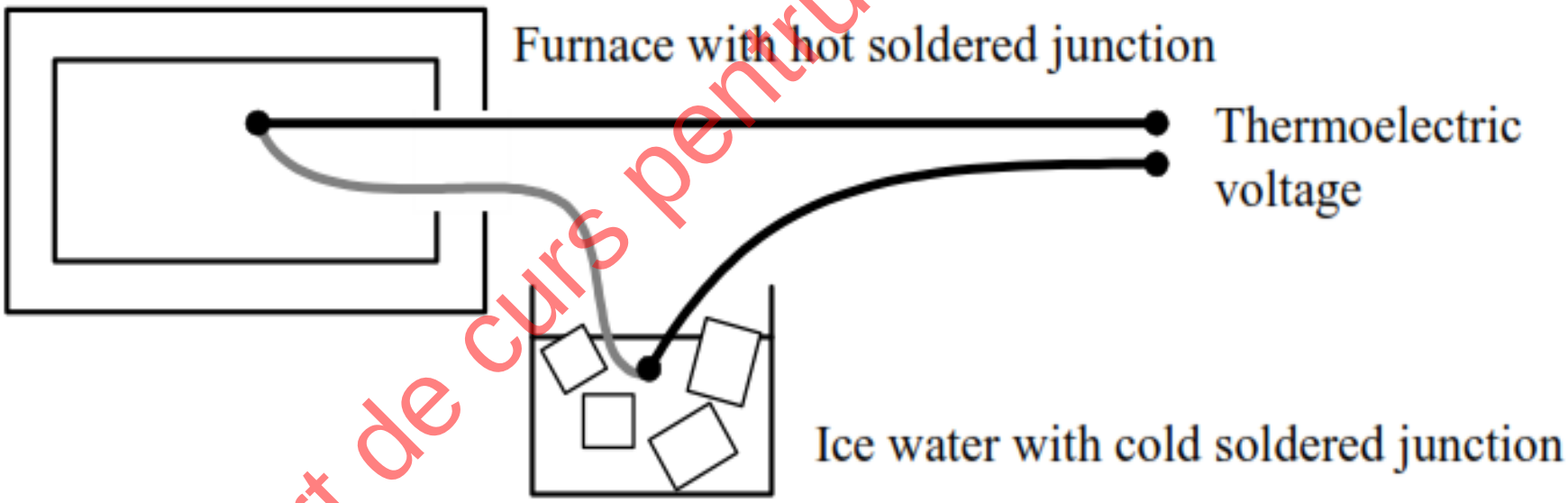


Diagrama erorii de măsurare a unui termometru.

Suport de curs pentru uzul studentilor

Senzori de temperatură

- Termocuple

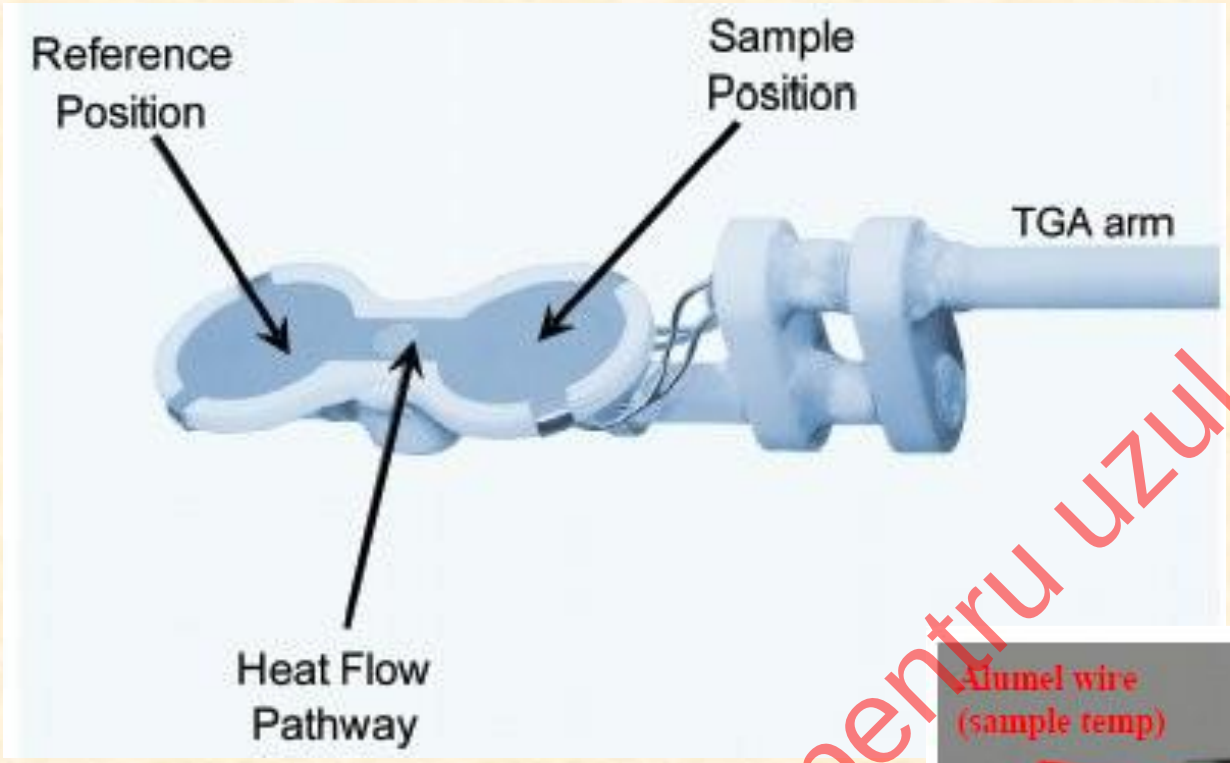


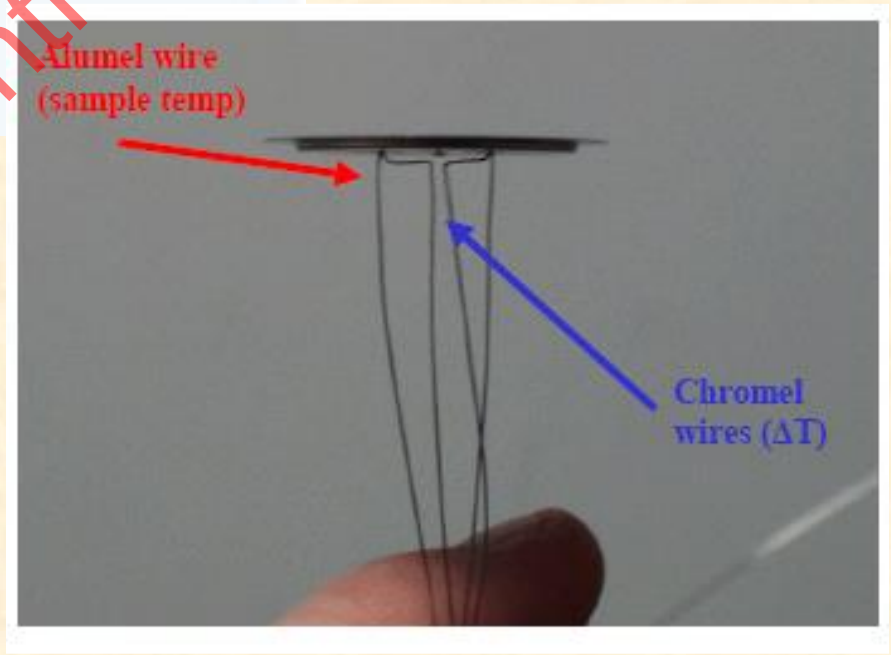
Suport de curs pentru uzul studentilor

Tipuri importante de termocuple

- Cupru-Constantan (tip T) de la -250 ° C la 400 ° C
- Fier-Constantan (tip J) de la -250 ° C la 700 ° C
- Nichel-Crom (tip K) de la -200 ° C la 1300 ° C
- Platină-Platină 10% rodiu (tip S) de la 0 la 1600 ° C
- Aur-Aur Paladiu de la -200 ° C la 750 ° C

Suport de curs pentru uzul studentilor





Suport de curs pentru uzul studentilor

Termocuple

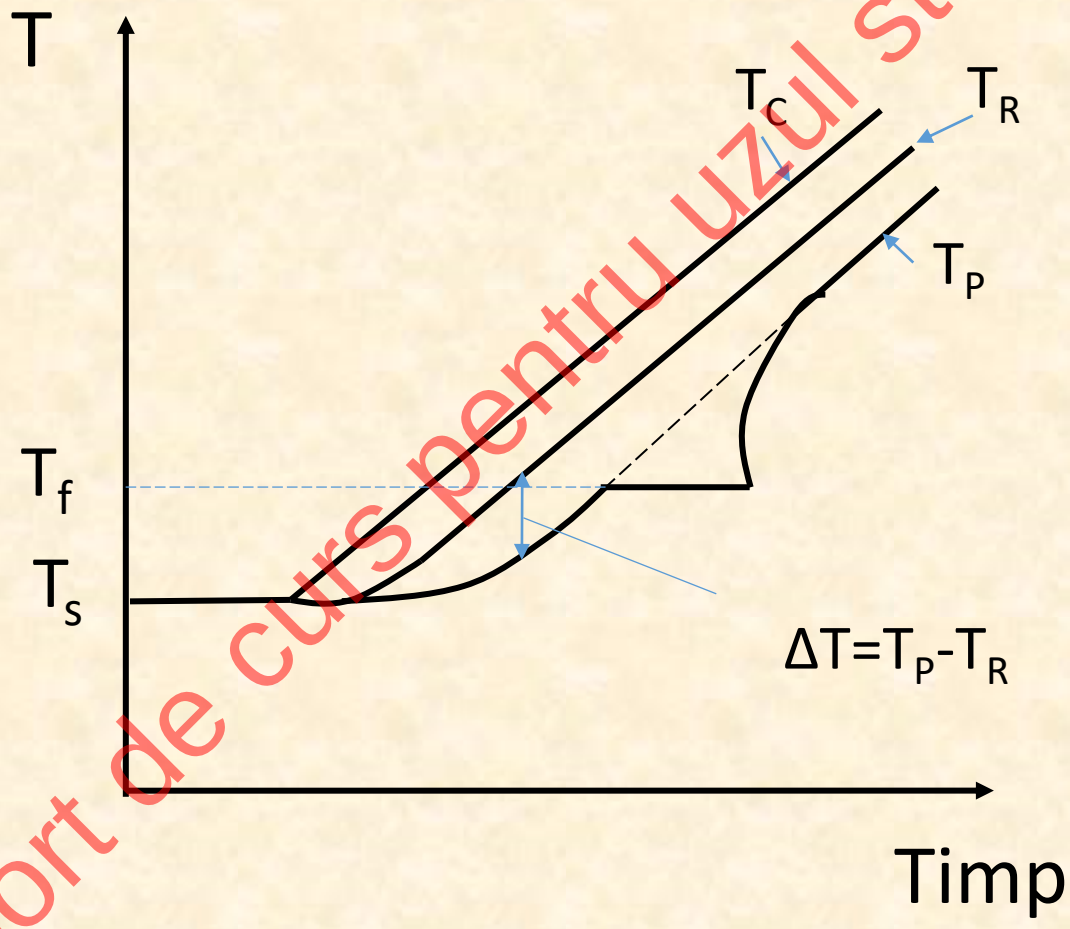
Composition	Temperature range, K	
	T_{min}	T_{max}
Cu /constantan	3	670
Fe/constantan	70	870
chromel /constantan	-	970
chromel /alumel	220	1270
Pt/PtRh (10)	270	1570
Pt/PtRh (13)	220	1570
W/WRe(26)	-	2670
Nicrosil/Nisil	-	1200

Constantan - 58% Cu, 42% Ni
Alumel – 94% Ni, 2% Al, 1,5% Si, 2,5 % Mn
Chromel – 89% Ni, 10% Cr, 1%Fe
Nicrosil/Nisil – Ni, Cr, Silicon/Ni, Silicon

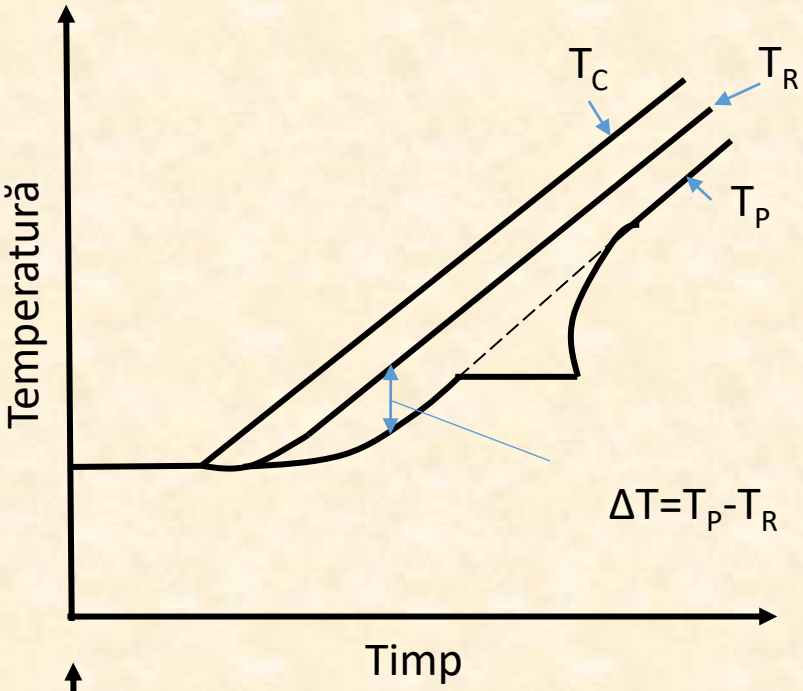
Suport de curs pentru uzul studentilor

Andrey Tarasov, Thermal analysis, Lecture series heterogeneous catalysis, FHI MPG, 26.10.12

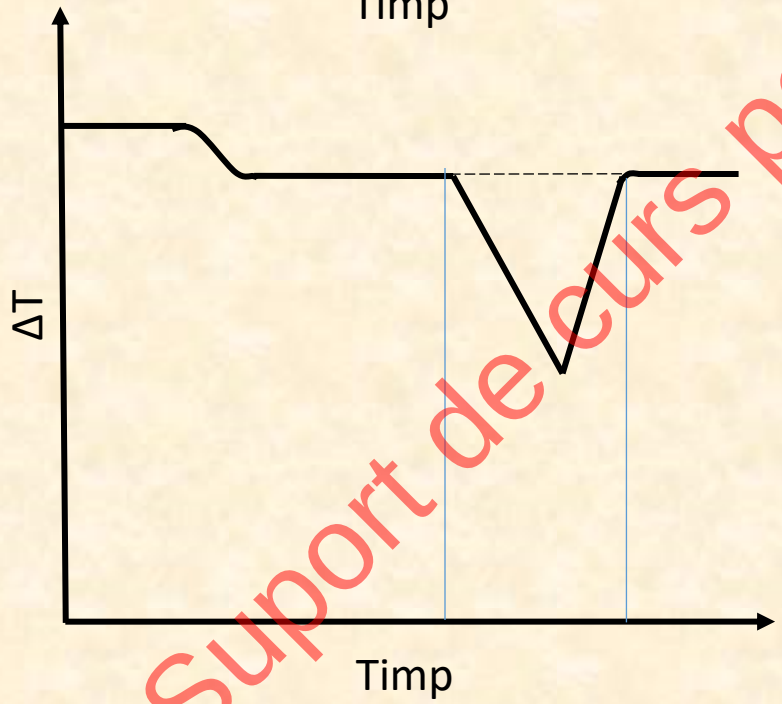
Temperaturi în analiza termică



Suport de curs pentru uzul studentilor



Modificarea temperaturii cuptorului (T_C), referinței (T_R) și a probei (T_P) în timp



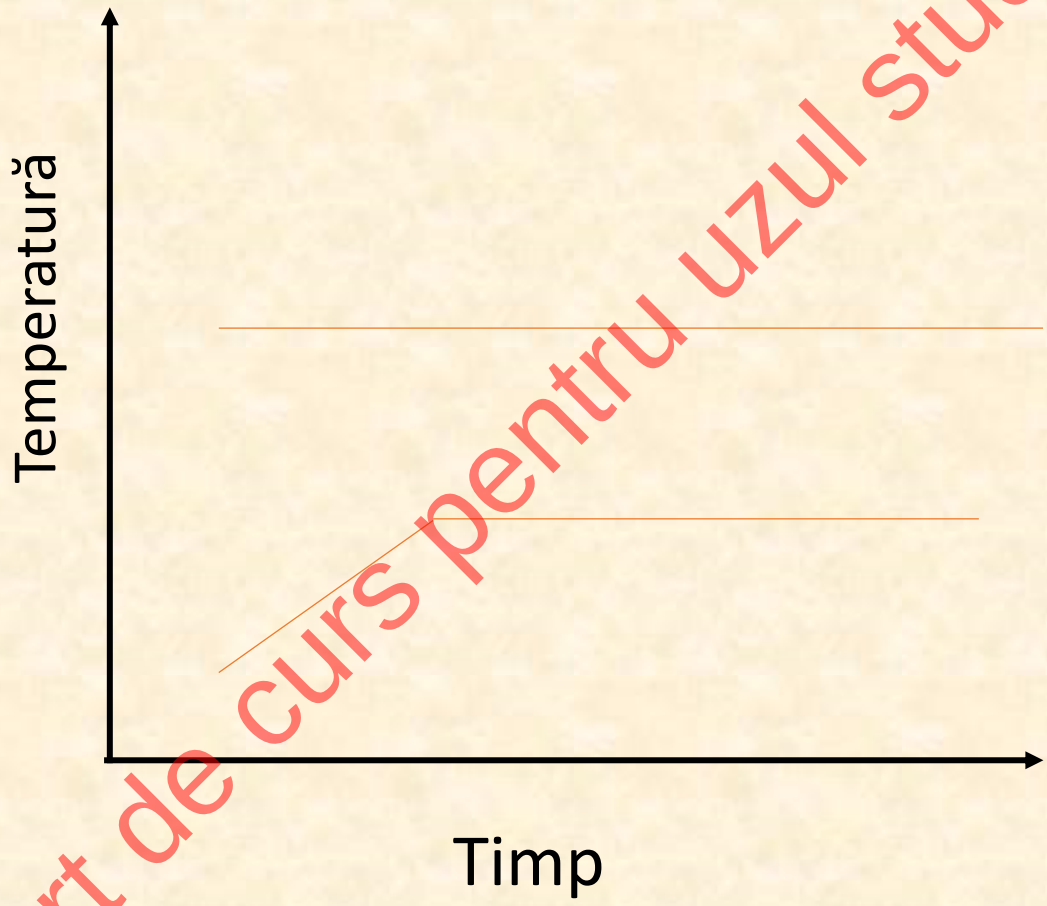
Modificarea diferenței de temperatură (ΔT) înregistrată în timp

Suport de curs pentru uzul studenților

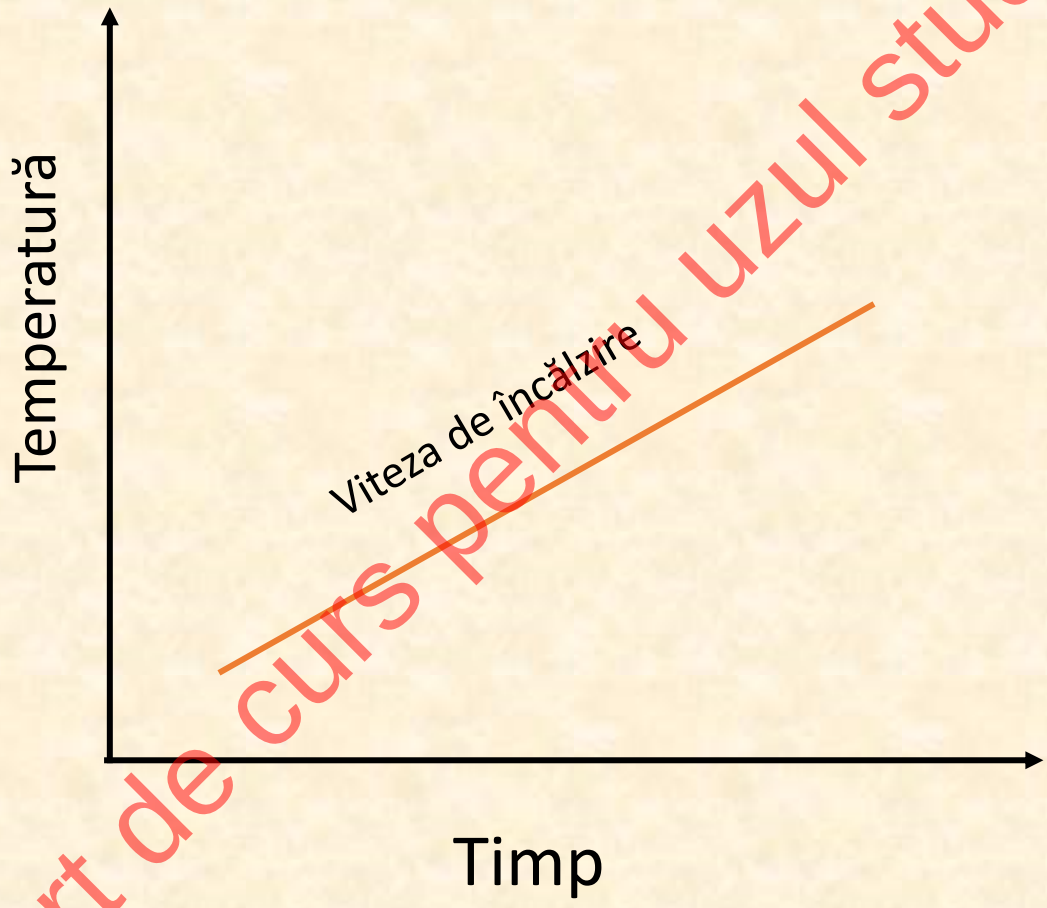
Programul de temperatură

Conform ICTAC, programul de temperatură „poate implica încălzirea sau răcirea cu o viteză fixă de schimbare a temperaturii, sau menținerea temperaturii constante sau orice secvență a acestora”.

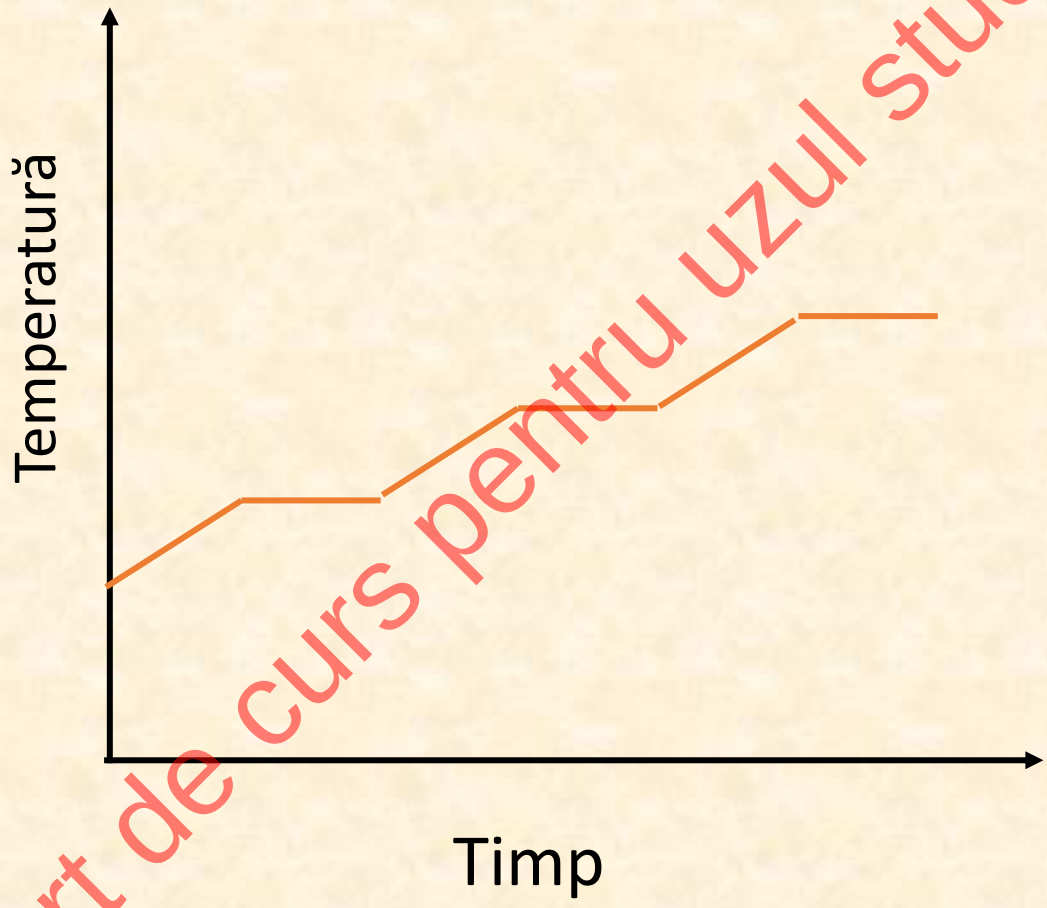
Suport de curs pentru uzul studentilor



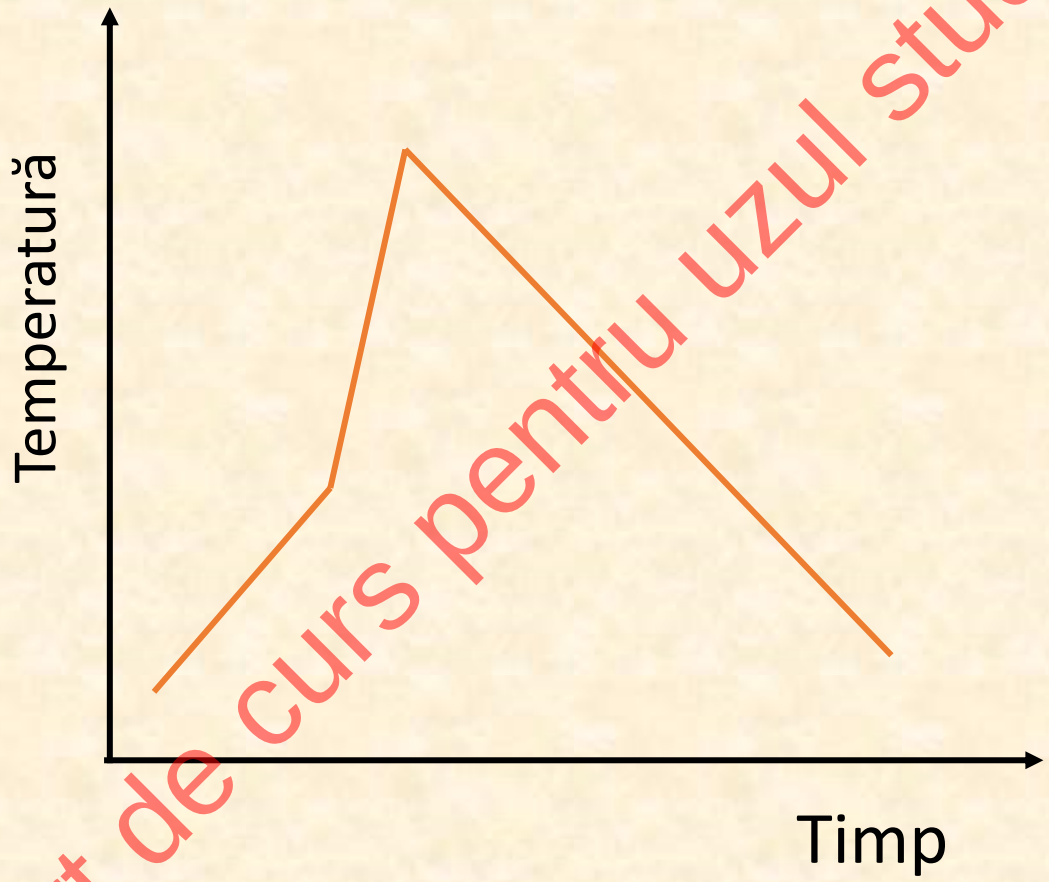
Suport de curs pentru uzul studentilor



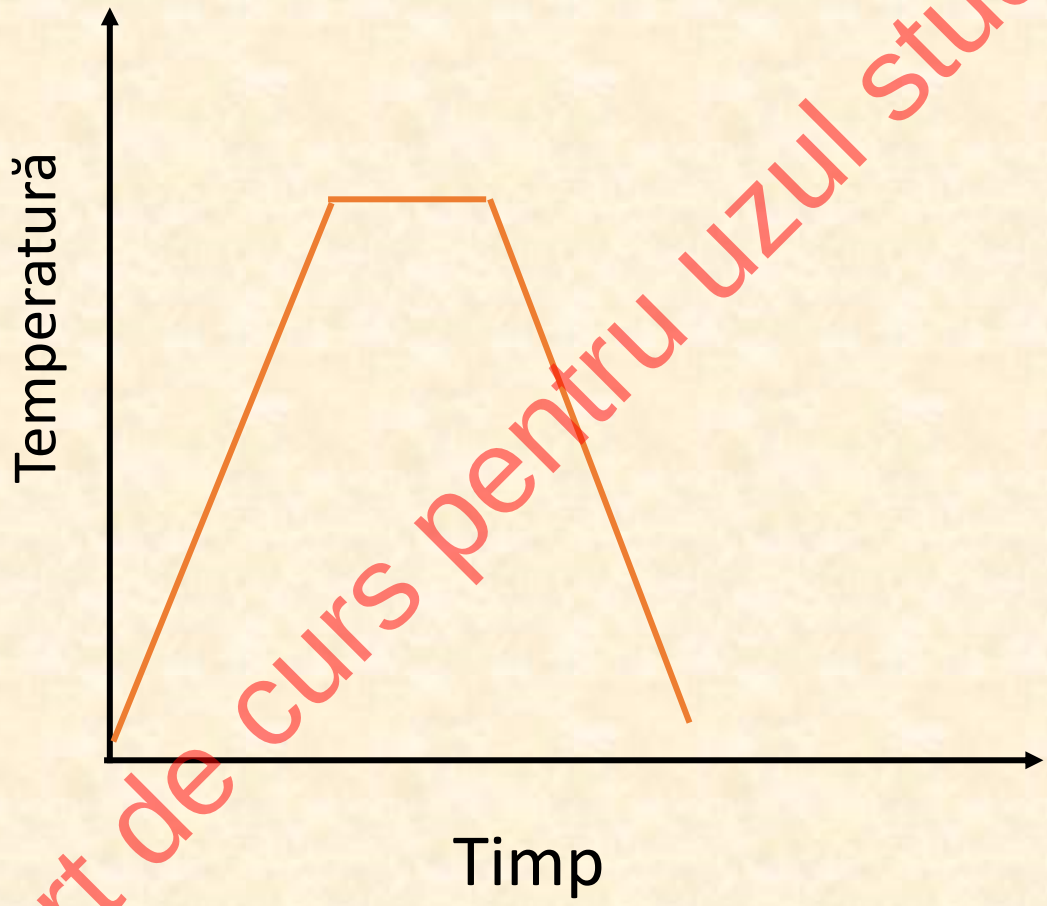
Suport de curs pentru uzul studentilor



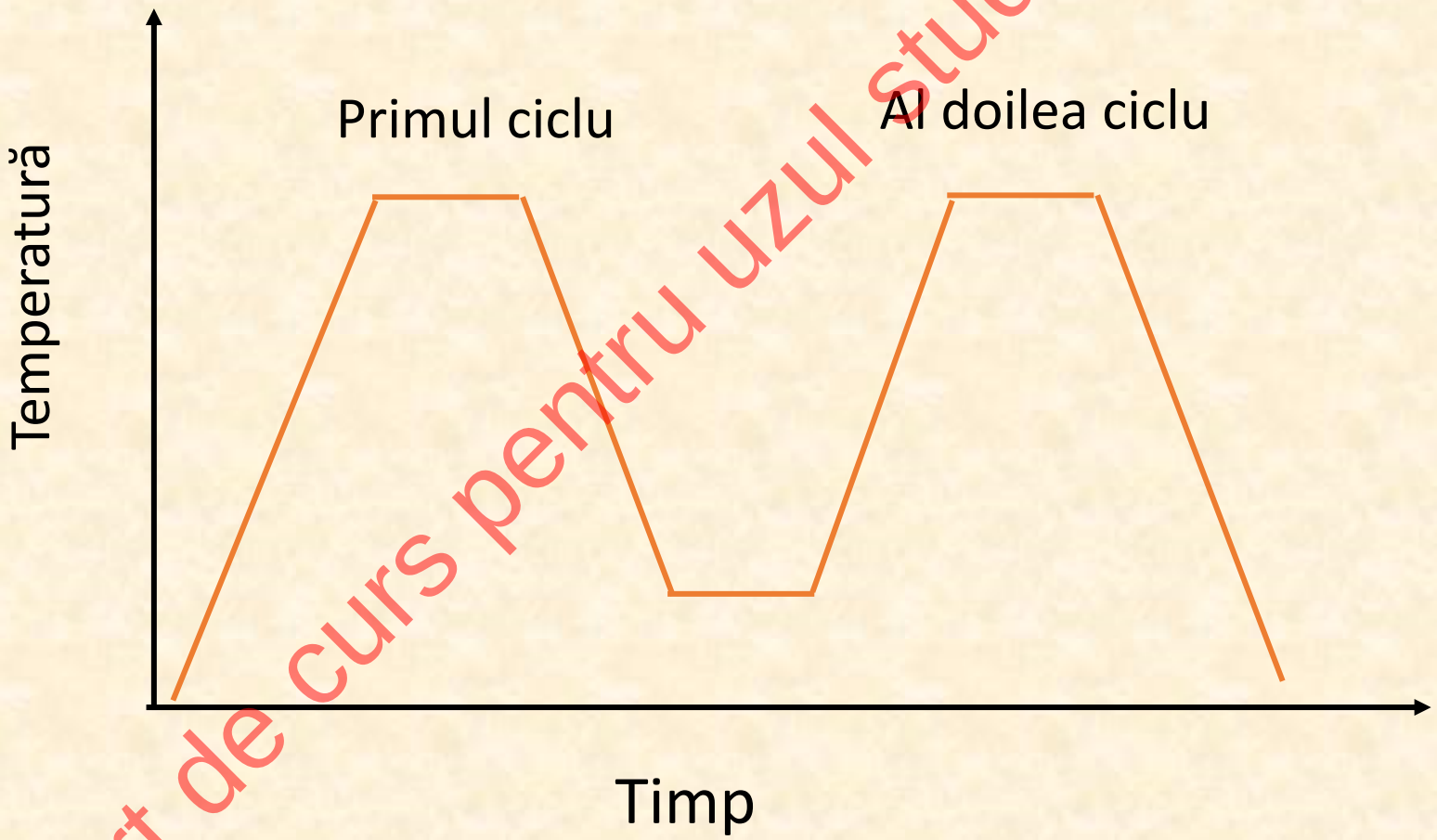
Suport de curs pentru uzul studentilor



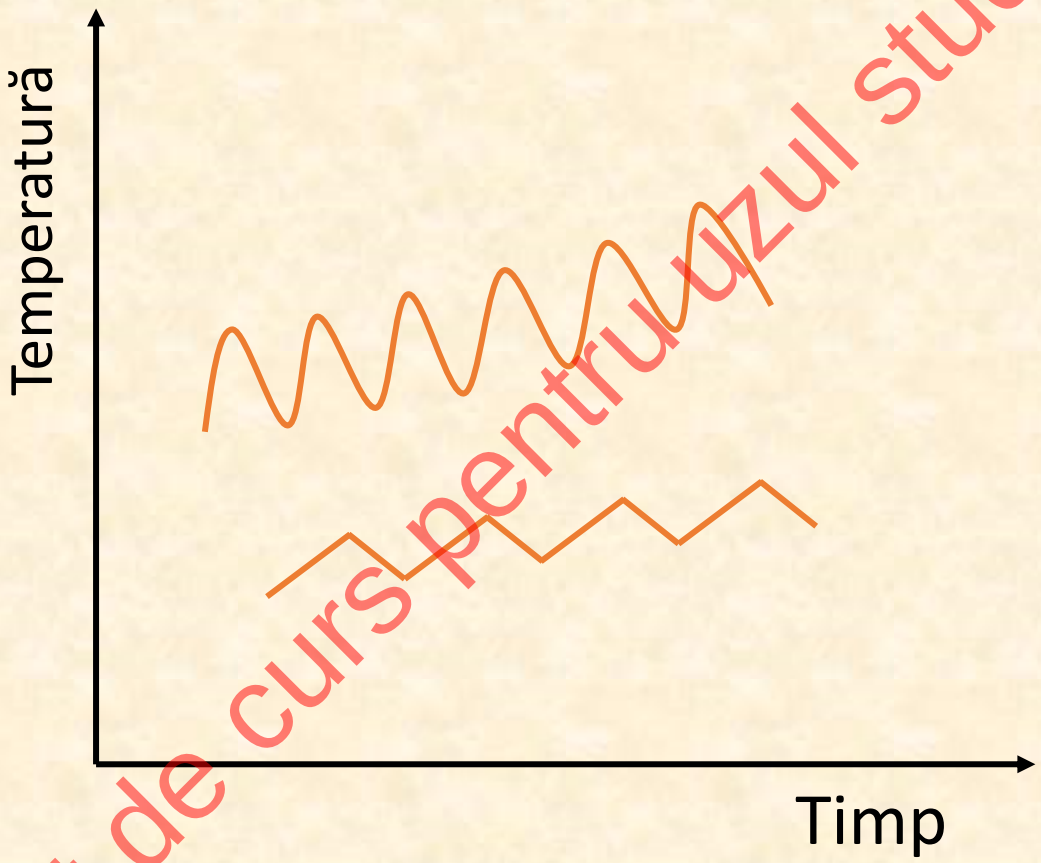
Suport de curs pentru uzul studentilor



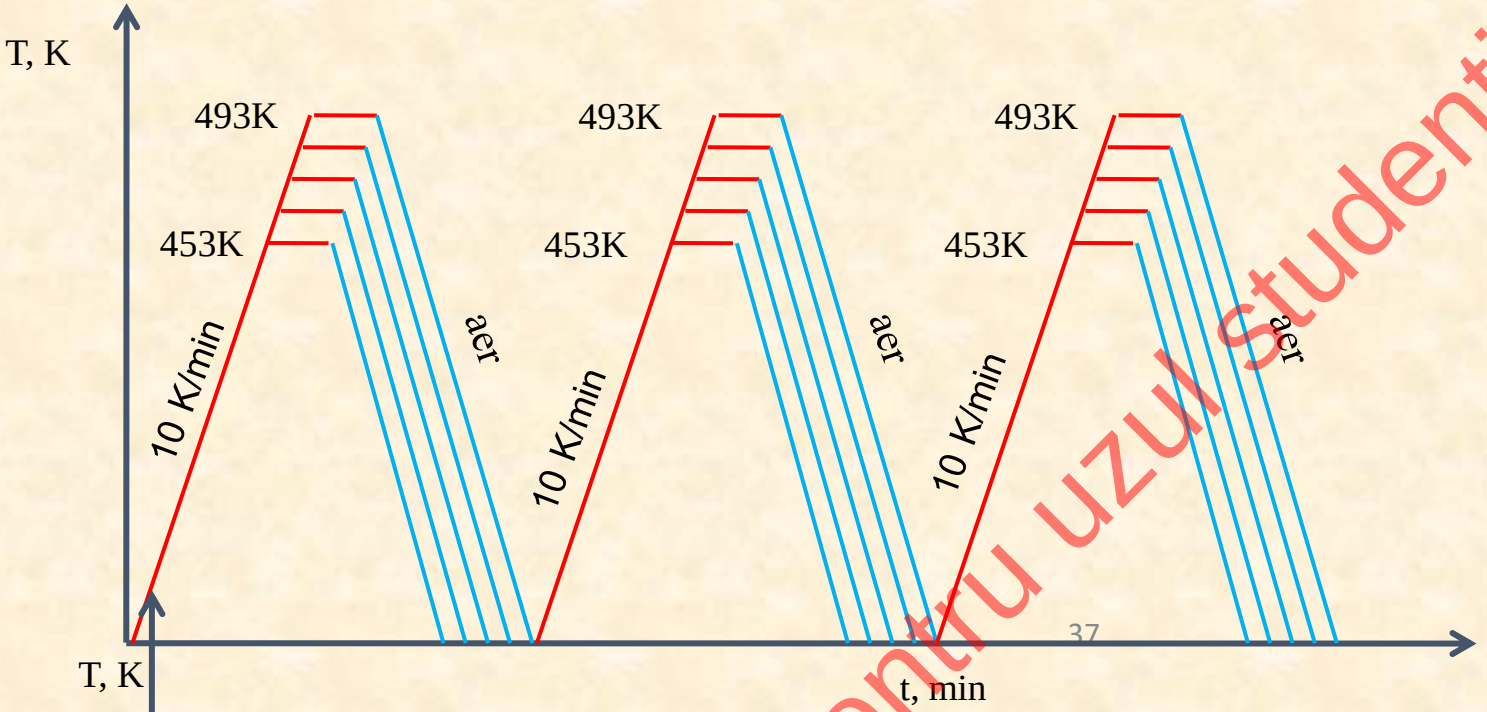
Suport de curs pentru uzul studentilor

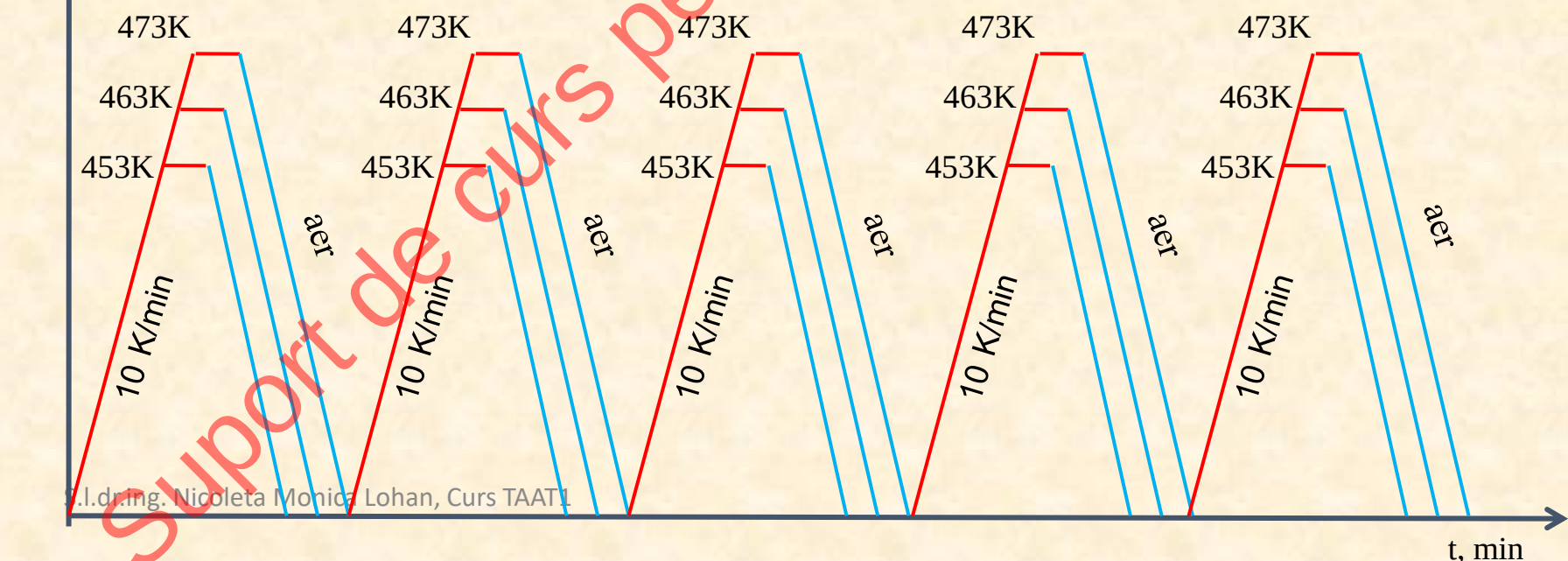


Suport de curs pentru uzul studentilor



Suport de curs pentru uzul studentilor





Suport de curs pentru uzul Studentilor

3. Caracterizarea, interpretarea și prezentarea rezultatelor

Rezultatele măsurătorilor termoanalitice sunt în general reprezentate ca o curbă măsurată.

O curbă => proprietatea sau modificarea proprietății unei probe în funcție de temperatură sau de timp într-o prezentare grafică.

Suport de curs pentru uzul studenților

3.1. Caracterizarea rezultatelor

Calitatea rezultatelor:

- *Precizia* - determinată de erori aleatorii și sistematice; erorile sistematice sunt luate în considerare în rezultatele măsurătorilor drept corecții.
- *Incertitudinea totală a măsurătorii* – indică o gamă de valori în care valoarea reală a cantității care urmează să fie determinată este cu probabilitate mare.

Suport de curs pentru uzul studentilor

3.2. Interpretarea rezultatelor

- să utilizeze tehnici de măsurare suplimentare (simultane);
- Să se realizeze măsurători ale probelor de referință cu proprietăți cunoscute;
- Să se analizeze principiul de măsurare și posibilele influențe ale parametrilor operaționali.

Suport de curs pentru uzul studentilor

3.3. Prezentarea valorilor măsurate, a curbelor și a rezultatelor

- caracterizarea probei;
- caracterizarea instrumentului de măsurare;
- procedura de calibrare;
- procedura de măsurare;
- procedură de evaluare pentru valorile măsurate;
- interpretarea și verificarea acesteia.

Suport de curs pentru uzul studenților

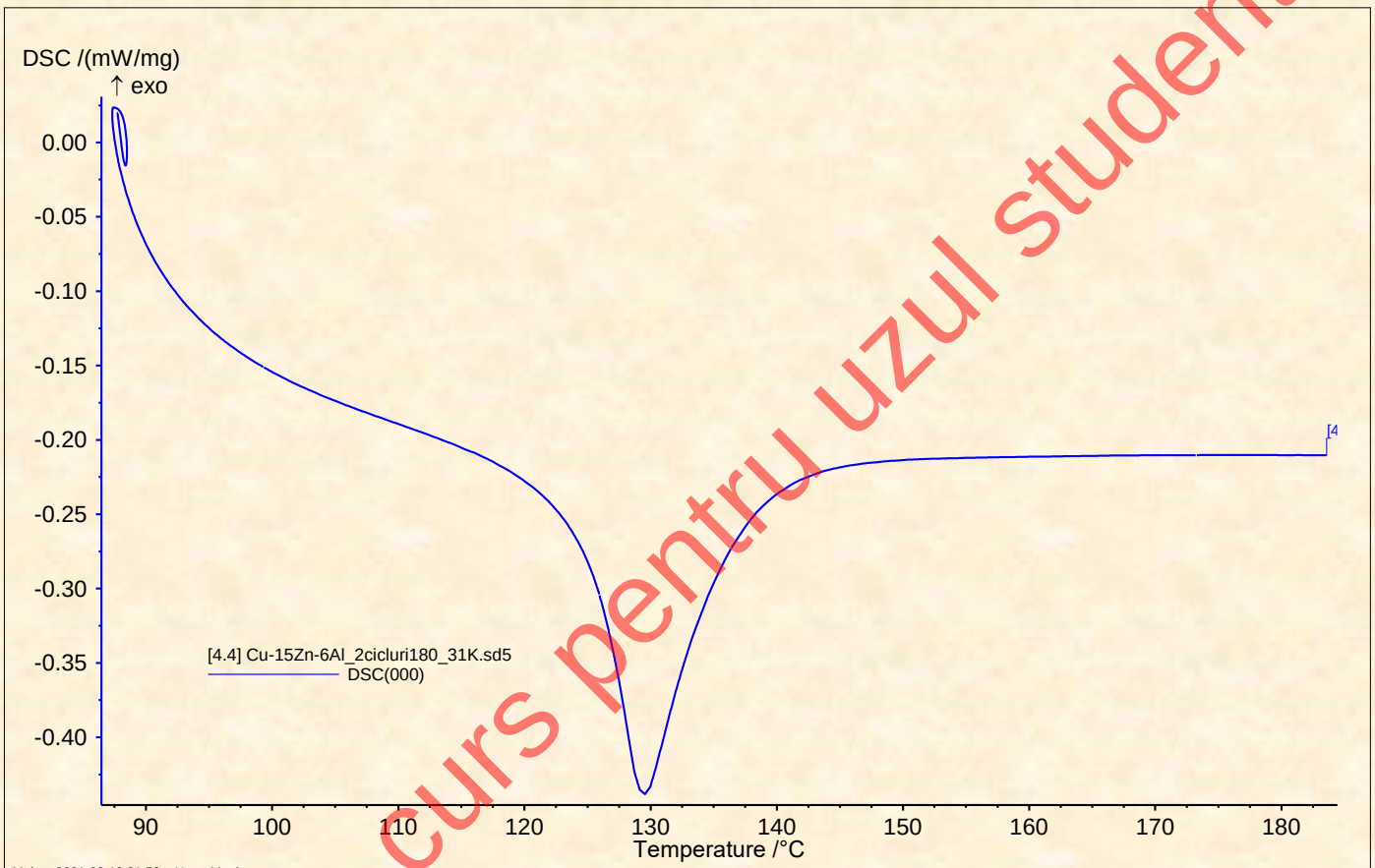
- Lucrare

Suport de curs pentru uzul studentilor

- Prezentarea rezultatelor în tabele și figuri

Viteza de încălzire ($K\ s^{-1}$)	Masa probei (10^{-6} kg)	A_s (K)	A_{50} (K)	A_f (K)
1.67×10^{-2}	41.5	398.1	401.9	408.3
3.33×10^{-2}	37.6	395.4	402.5	405.8
5.00×10^{-2}	44.4	396.2	399.8	404.2
5.83×10^{-2}	55.1	396.6	400.1	405.6
6.67×10^{-2}	57.0	397.1	401.7	405.6
1.00×10^{-1}	46.2	398.1	401.1	404.9
1.33×10^{-1}	48.0	396.6	400.9	405.5
1.67×10^{-1}	40.8	394.6	401.2	408.6

Suport de curs pentru uzul studentilor



Main 2021-03-18 21:50 User: Monica

Instrument :	NETZSCH DSC 200 F3	**File :**	D:\3.Rezultate DSC\1.Monica Lohan_mai 2018\2 cicluri\Cu-15Zn-6A-Ciclare-2cicluri_inc 1-10\Cu-15Zn-6Al_2cicluri180_31K.sd5		
Project :	Cu-Zn-Al	**Reference :**	Creuzet gol Al,10.000 mg	**Mode/type of meas. :**	DSC / Sample
Identity :	Cu-15Zn-6Al_2cicl.180_31K	**Material :**	AMF	**Segments :**	4/6
Date/time :	3/2/2010 6:42:20 PM	**Corr./temp.cal :**	/ Calibrare_temperatura300909.td5	**Crucible :**	Pan Al, pierced lid
Laboratory :	SIM Matae	**Sens.file :**	Calibrare-sesibilitatate300909.ed5	**Atmosphere :**	Ar/--- / ---/--- / Ar/---
Operator :	ML	**Range :**	0/31.0(K/min)/180	**Corr/m. range :**	000/5000 µV
Sample :	CuZnAl, 46.700 mg	**Sample car./TC :**	DSC 200F3 t-sensor / E		

Suport de curs pentru uzul studentilor

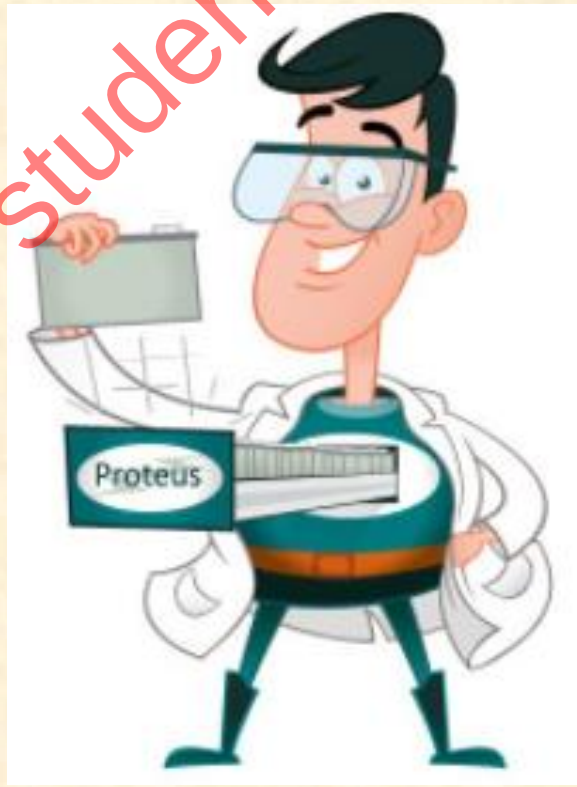
Termeni utilizați pentru descrierea curbelor

- Curba măsurată: reprezentare grafică, continuă a valorilor măsurate în funcție de timp sau temperatură;
- Linia zero: curba măsurată a instrumentului de măsurare gol;
- Curba de măsurare a probei – reprezentarea grafica a parametrilor măsurați.

Suport de curs pentru uzul studentilor

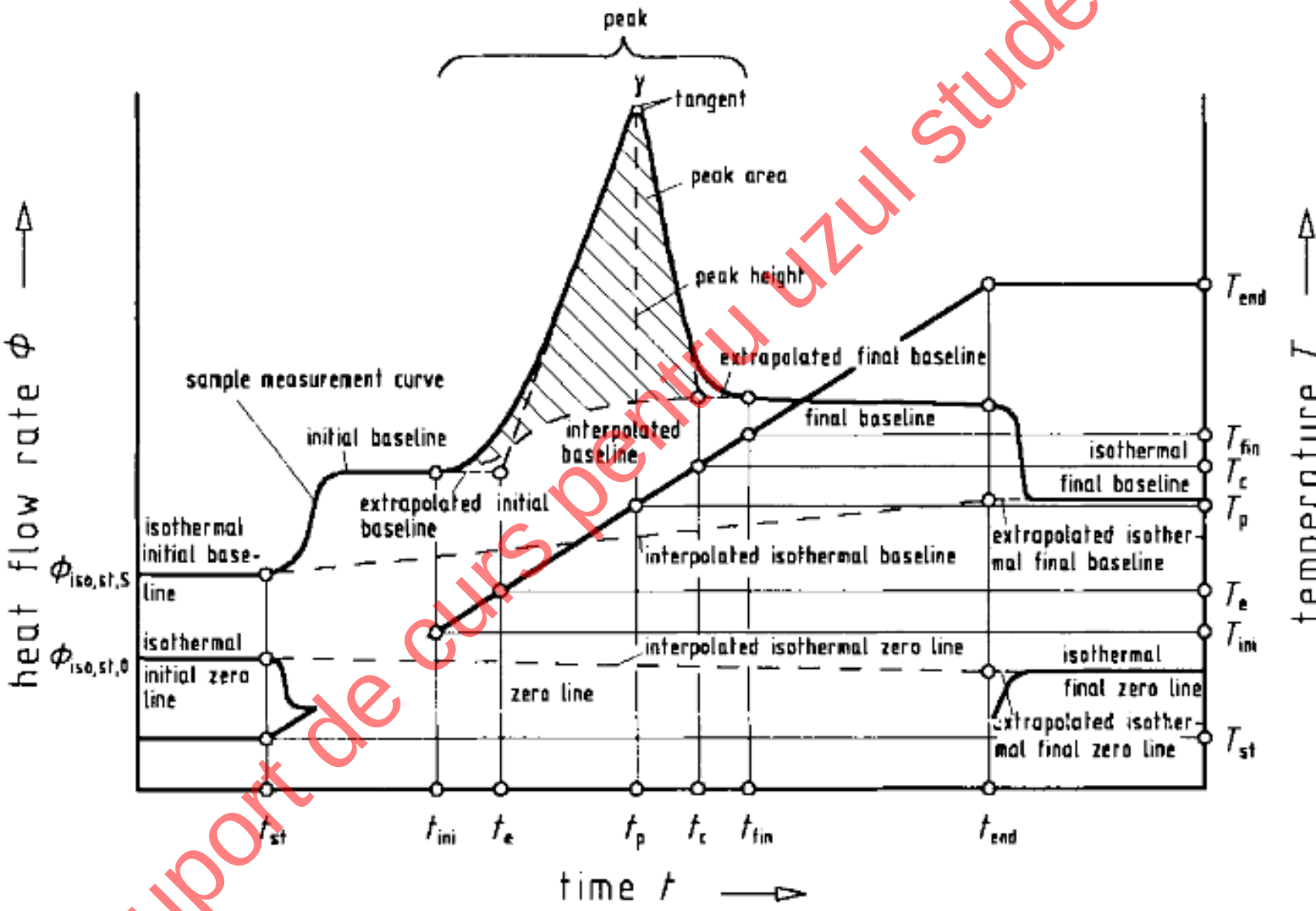
Secțiuni ale curbei măsurate:

- Peak
- Pas
- Platou
- Linie de bază
- Linie de bază izoterma
- Linie de baza inițială/ finală
- Linia de bază inițială/finală izotermă



Suport de curs pentru uzul studentilor

Secțiuni ale curbei măsurate:



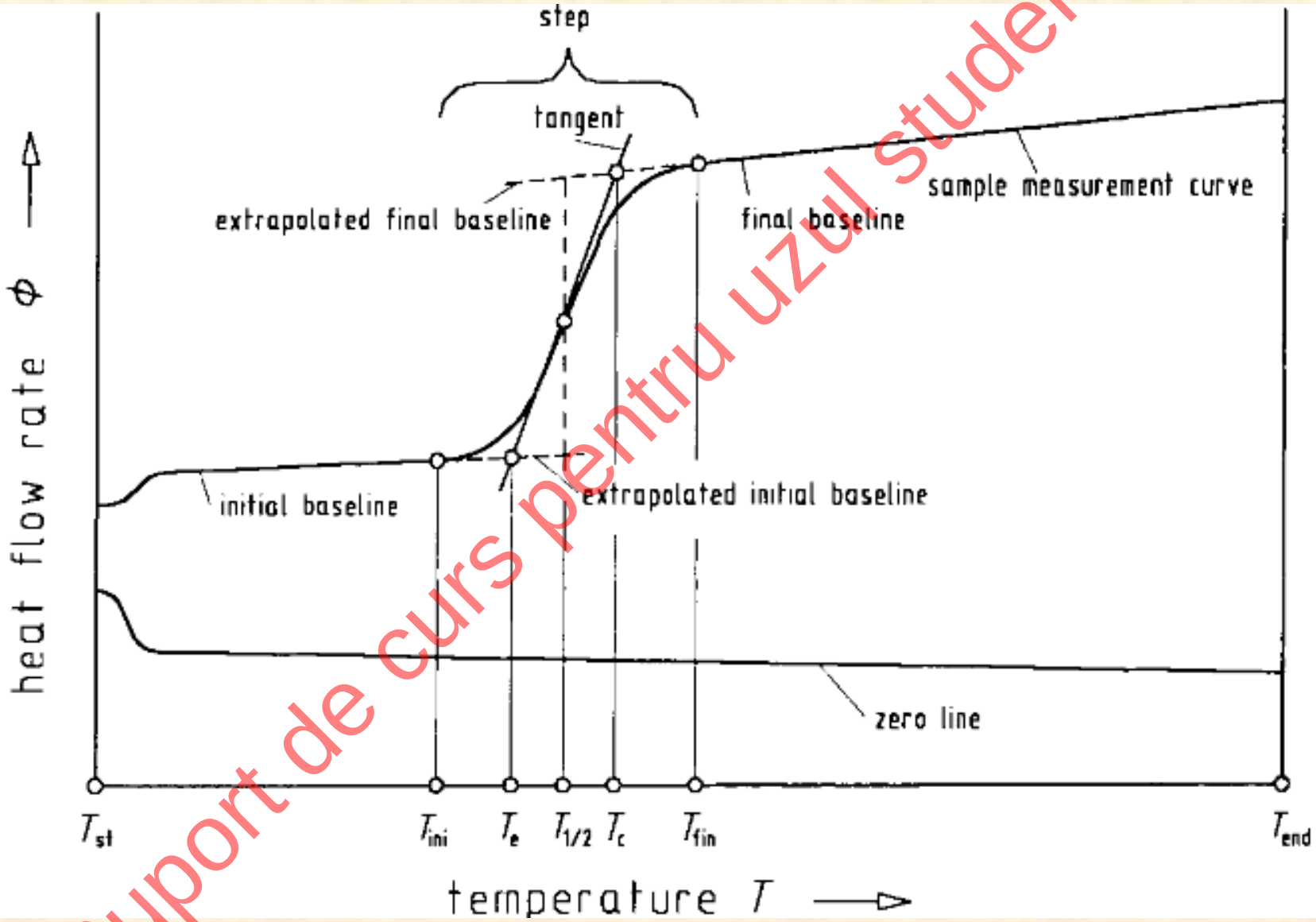
Suport de curs pentru uzul studentilor

Termeni pentru evaluarea curbelor măsurate

- Linia de bază interpolată
- Linia de bază izotermă interpolată
- Linia de bază inițială extrapolată
- Linia de bază finală extrapolată

Suport de curs pentru uzul studenților

Termeni pentru evaluarea curbelor măsurate

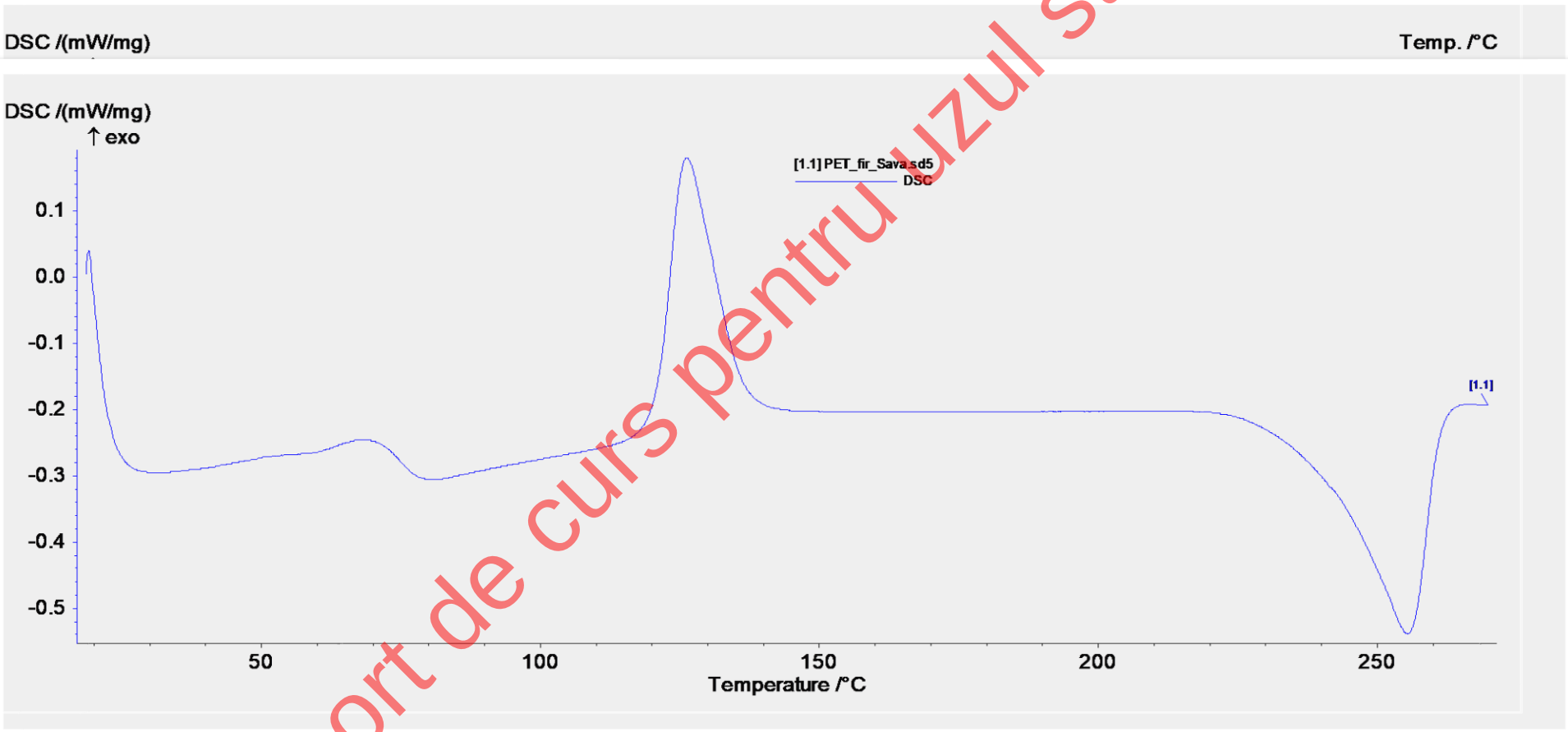


Suport de curs pentru uzul studenților

3.4. Evaluarea generală a analizelor termice

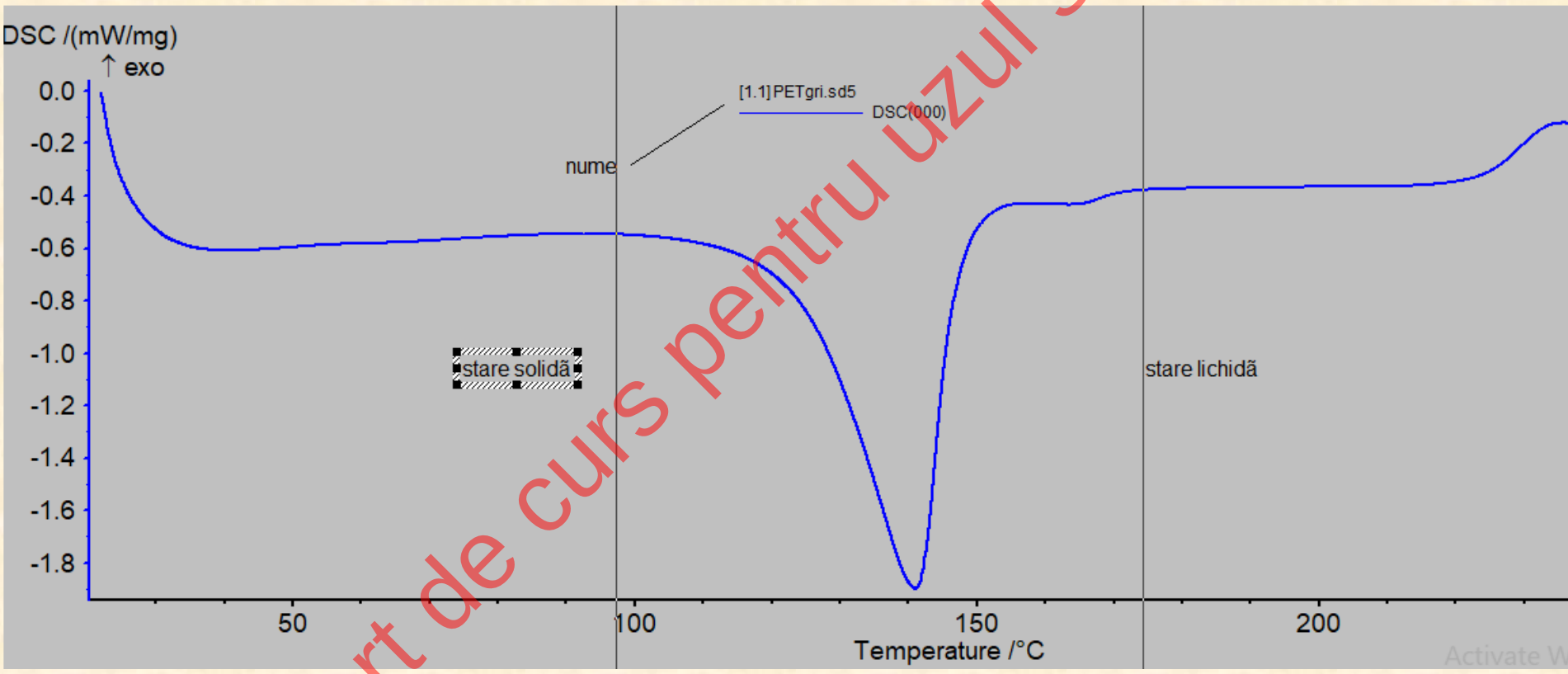
3.4.1. Sistemul de coordonate optim

Proprietate



Suport de curs pentru uzul studenților

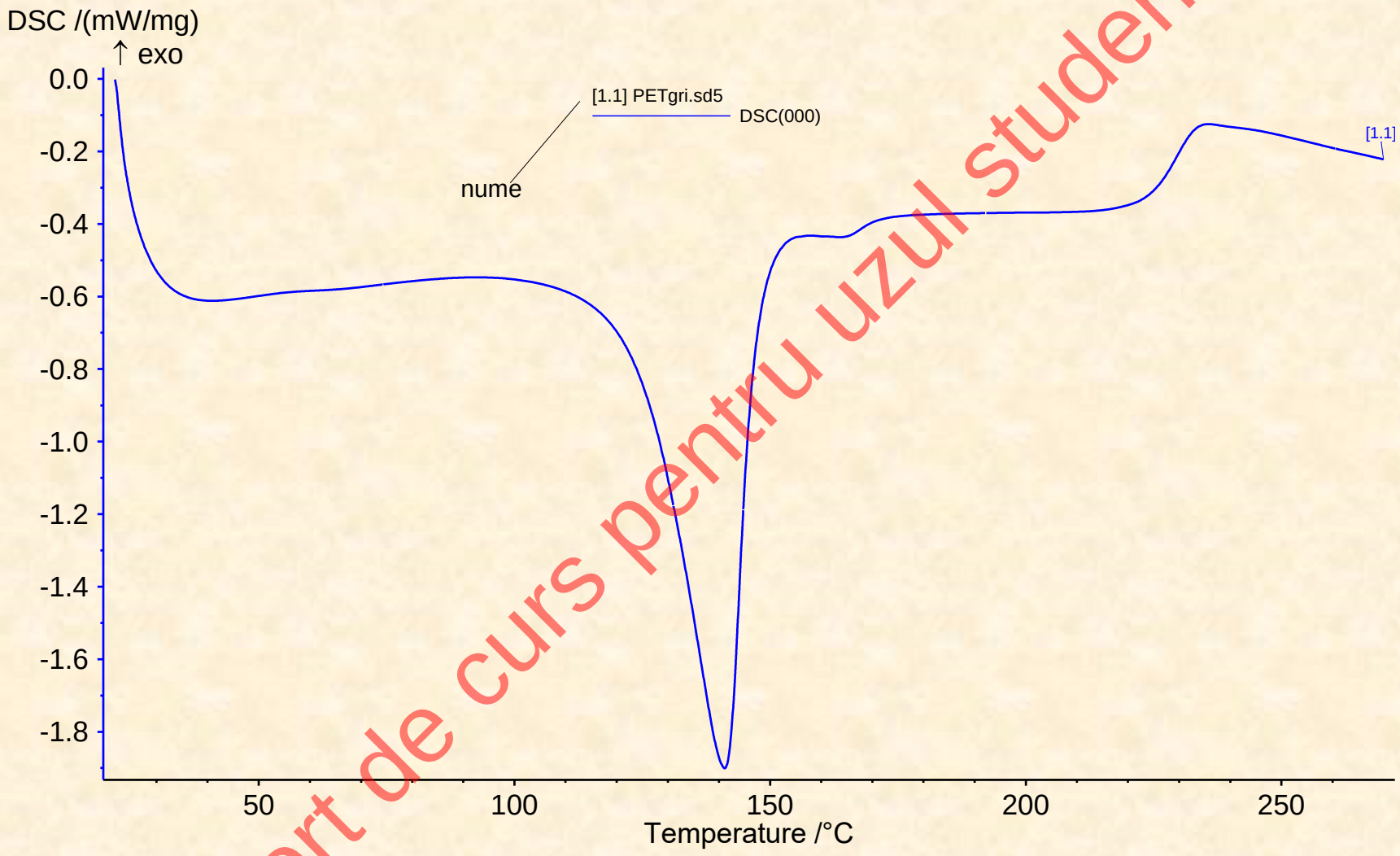
3.4.2. Editarea diagramelor



- fontul

Suport de curs pentru uzul studentilor

3.4.3. Afișarea informațiilor din baza de date

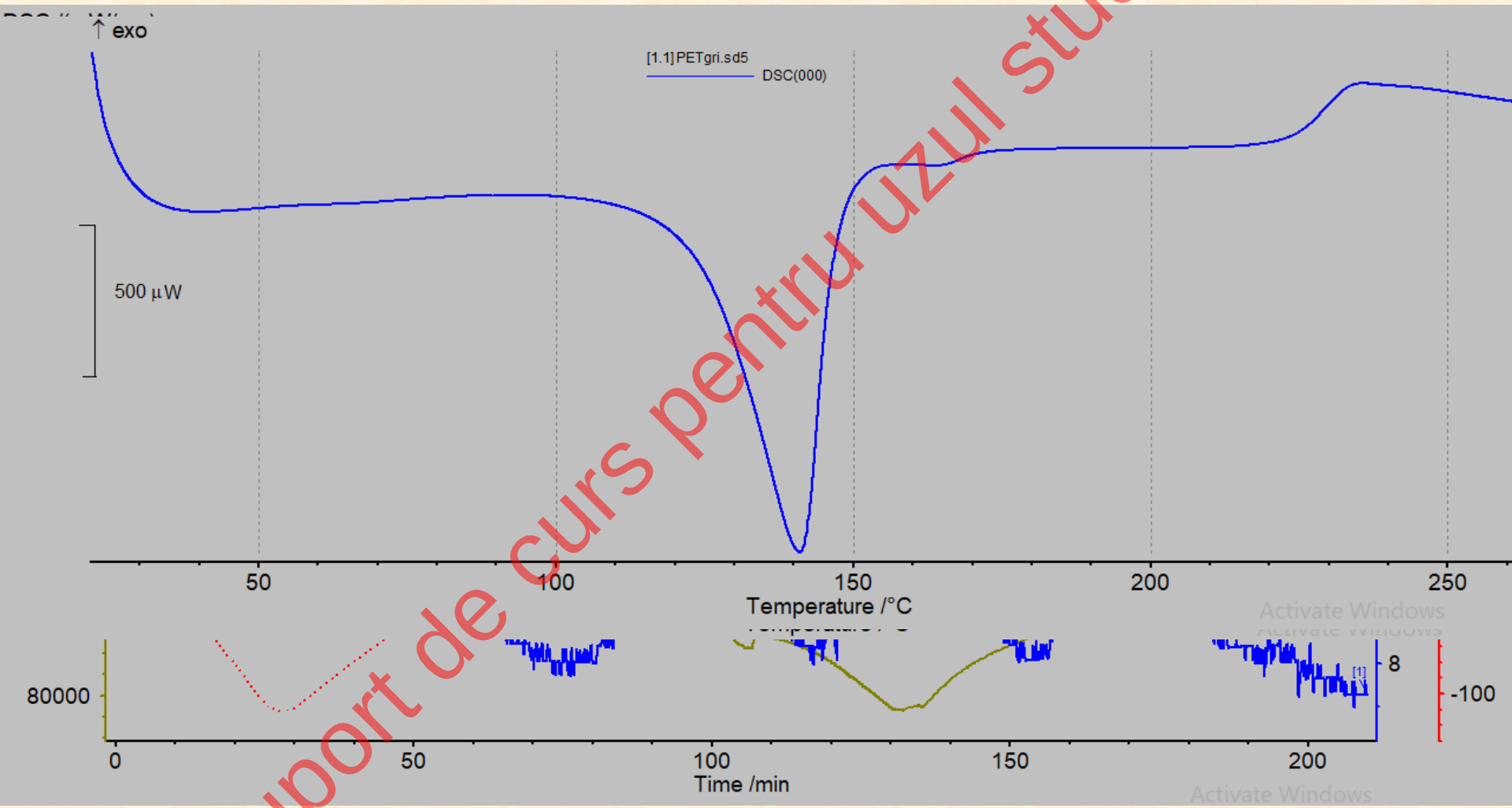


Main 2021-03-15 19:40 User: Monica

Instrument :	NETZSCH DSC 200 F3	**File :**	D:\3.Rezultate DSC\1.Monica Lohan_mai 2018\Sava\PETgri.sd5		
Project :	polimer	**Reference :**	Creuzet gol Al,10.000 mg	**Mode/type of meas. :**	DSC / Sample
Identity :	PETgri	**Material :**	pet	**Segments :**	1/2
Date/time :	12/8/2020 9:36:35 AM	**Corr./temp.cal :**	/ Calibrare_temperatura300909.td5	**Crucible :**	Pan Al, closed
Laboratory :	SIM Matae	**Sens.file :**	Calibrare-sesibilitatate300909.ed5	**Atmosphere :**	Ar/100 / ---/--- / Ar/---
Operator :	ML	**Range :**	20/10.0(K/min)/270	**Corr/m. range :**	000/5000 µV
Sample :	PETgri, 29.000 mg	**Sample car./TC :**	DSC 200F3 t-sensor / E		

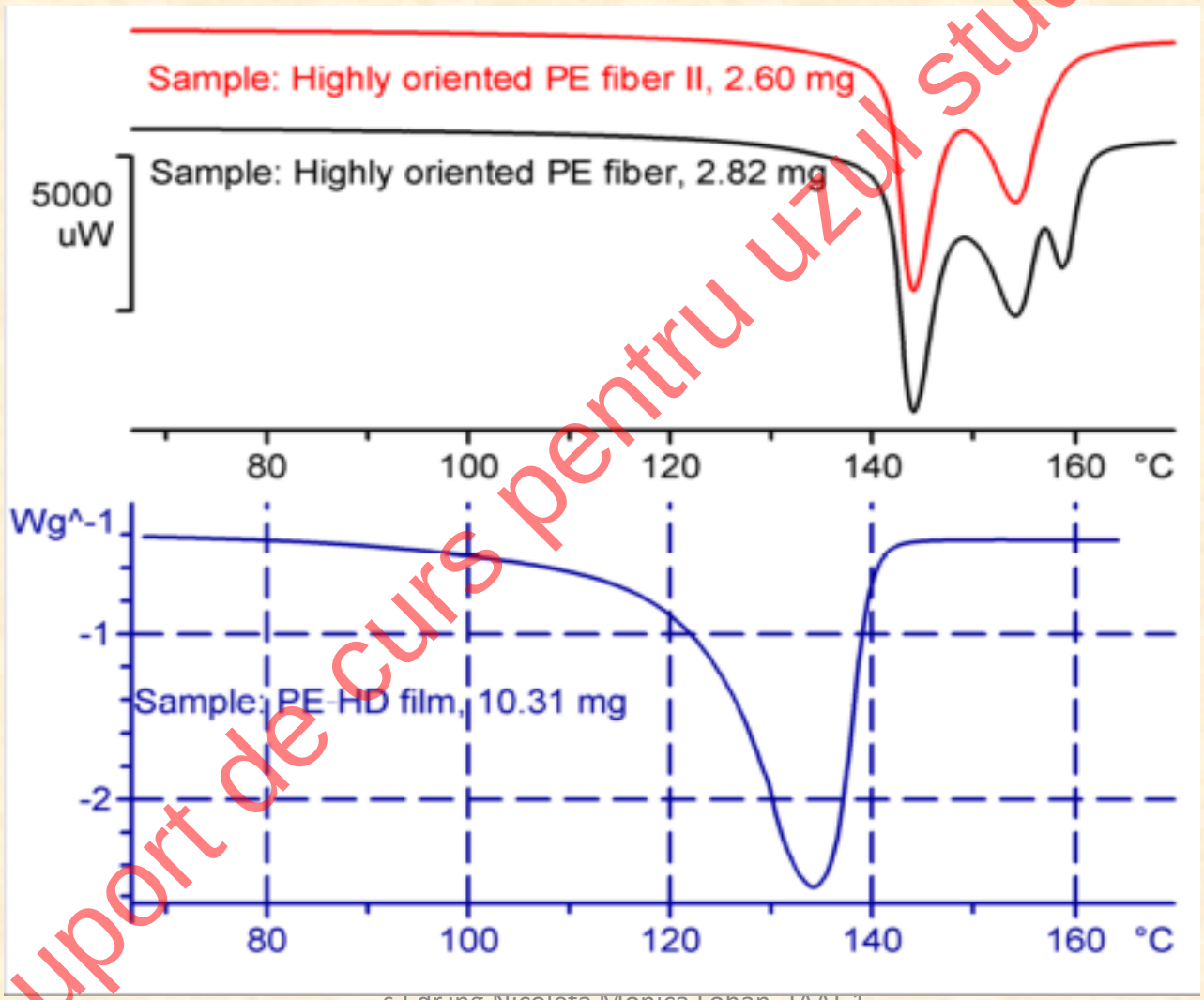
Support de curs pentru uzul studentilor

3.4.4. Optimizarea prezentării unei diagrame



Suport de curs pentru uzul studentilor

3.4.5. Normalizarea curbelor de măsurare la masa probei



Suport de curs pentru uzul studenților

3.4.6. Temperatura probei in funcție de timp

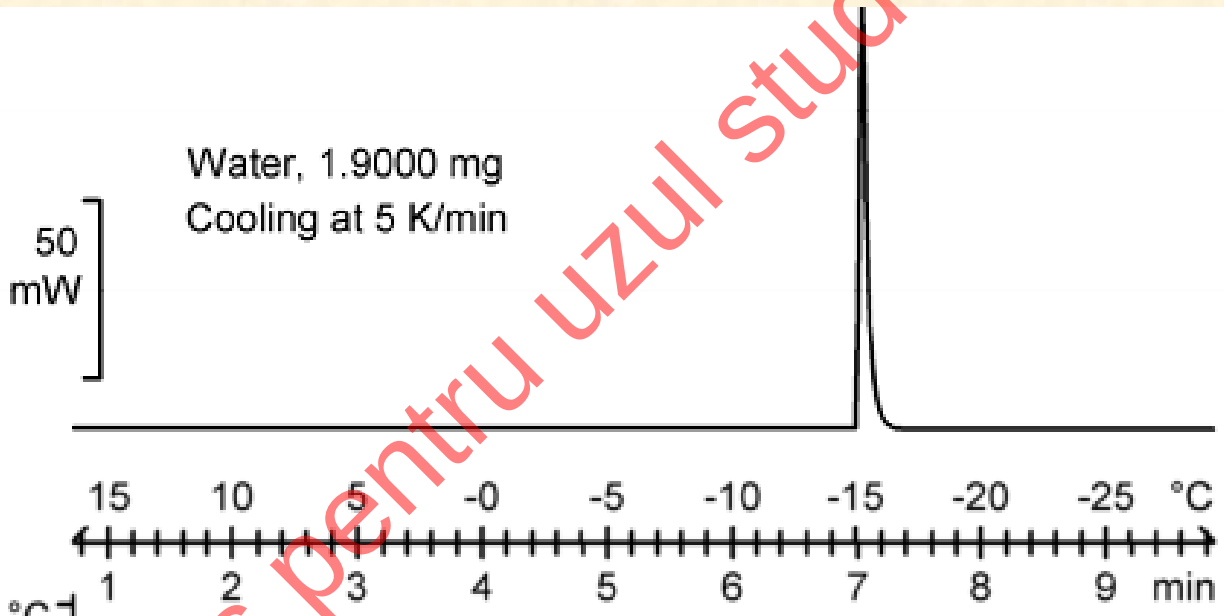
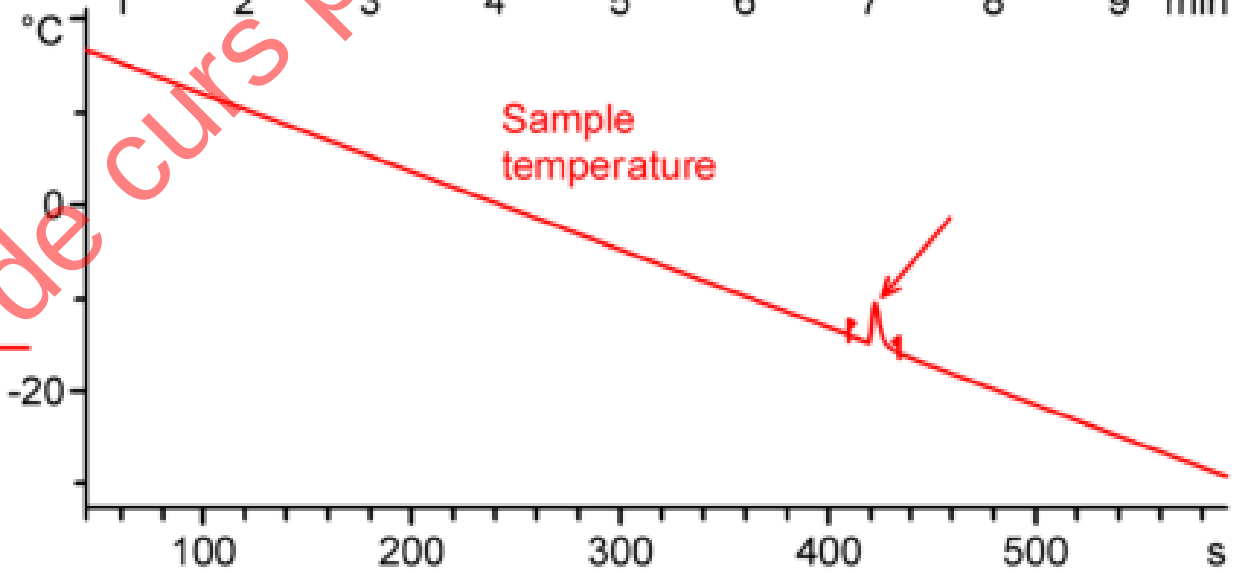


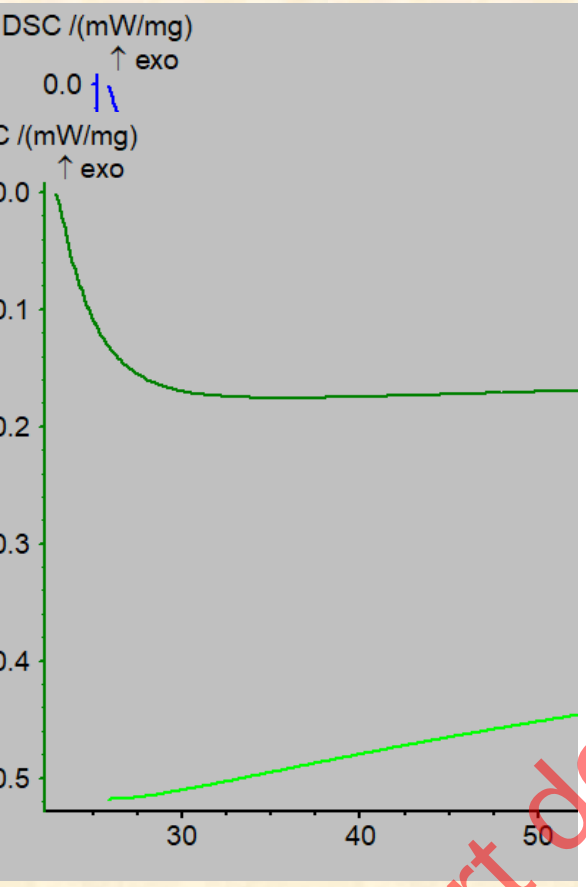
Table	
s	°C
417.00	-14.73
418.00	-14.82
419.00	-14.90
420.00	-13.88
421.00	-11.37
422.00	-10.70
423.00	-11.61
424.00	-12.94

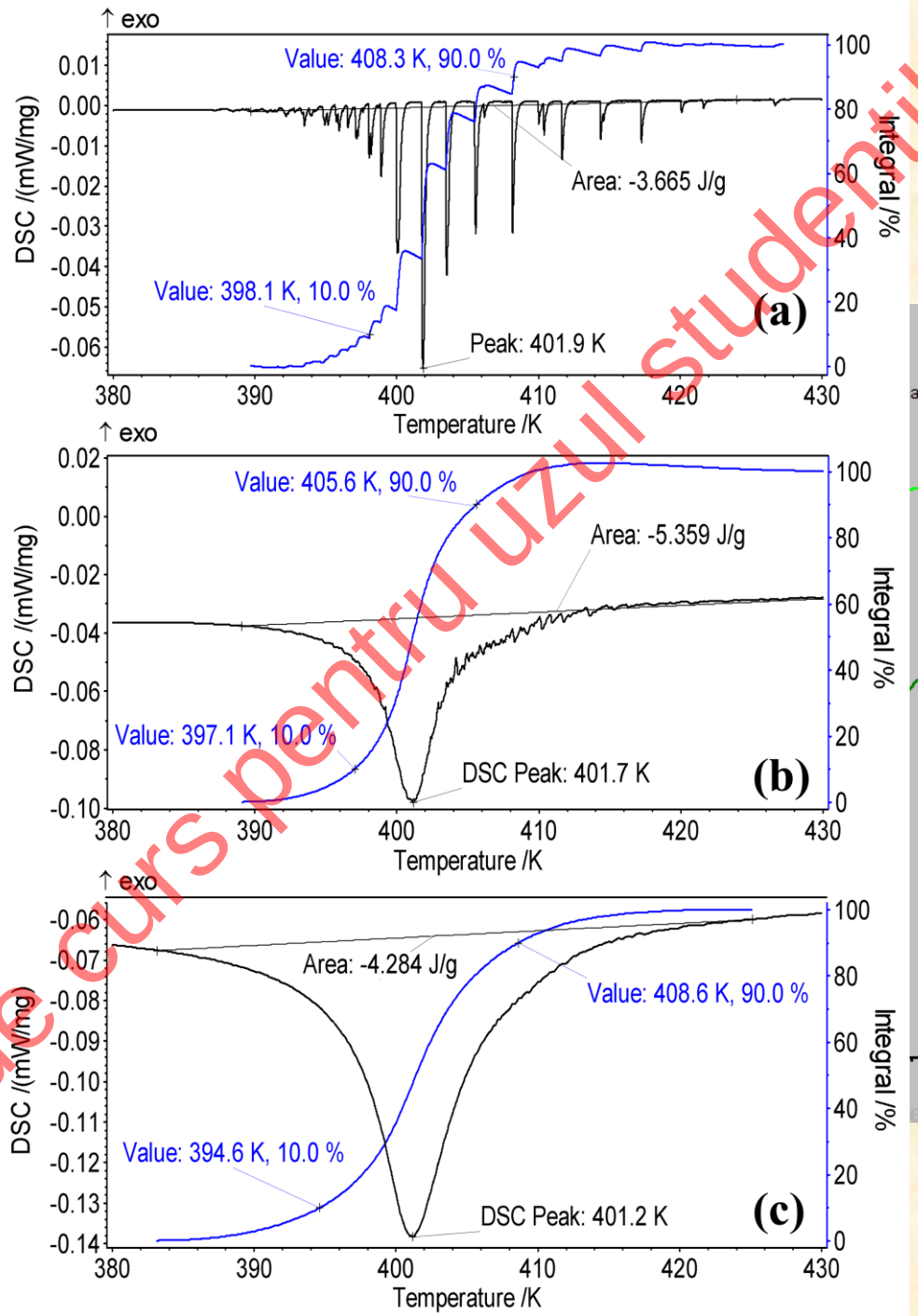


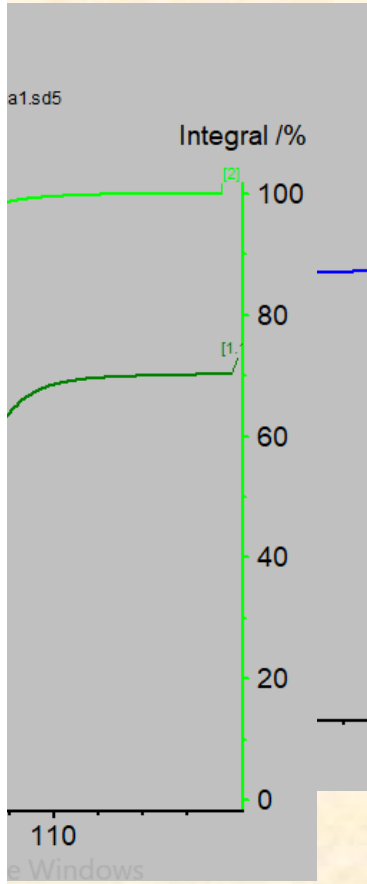
Suport de curs pentru uzul studentilor

3.4.7. Evaluări m

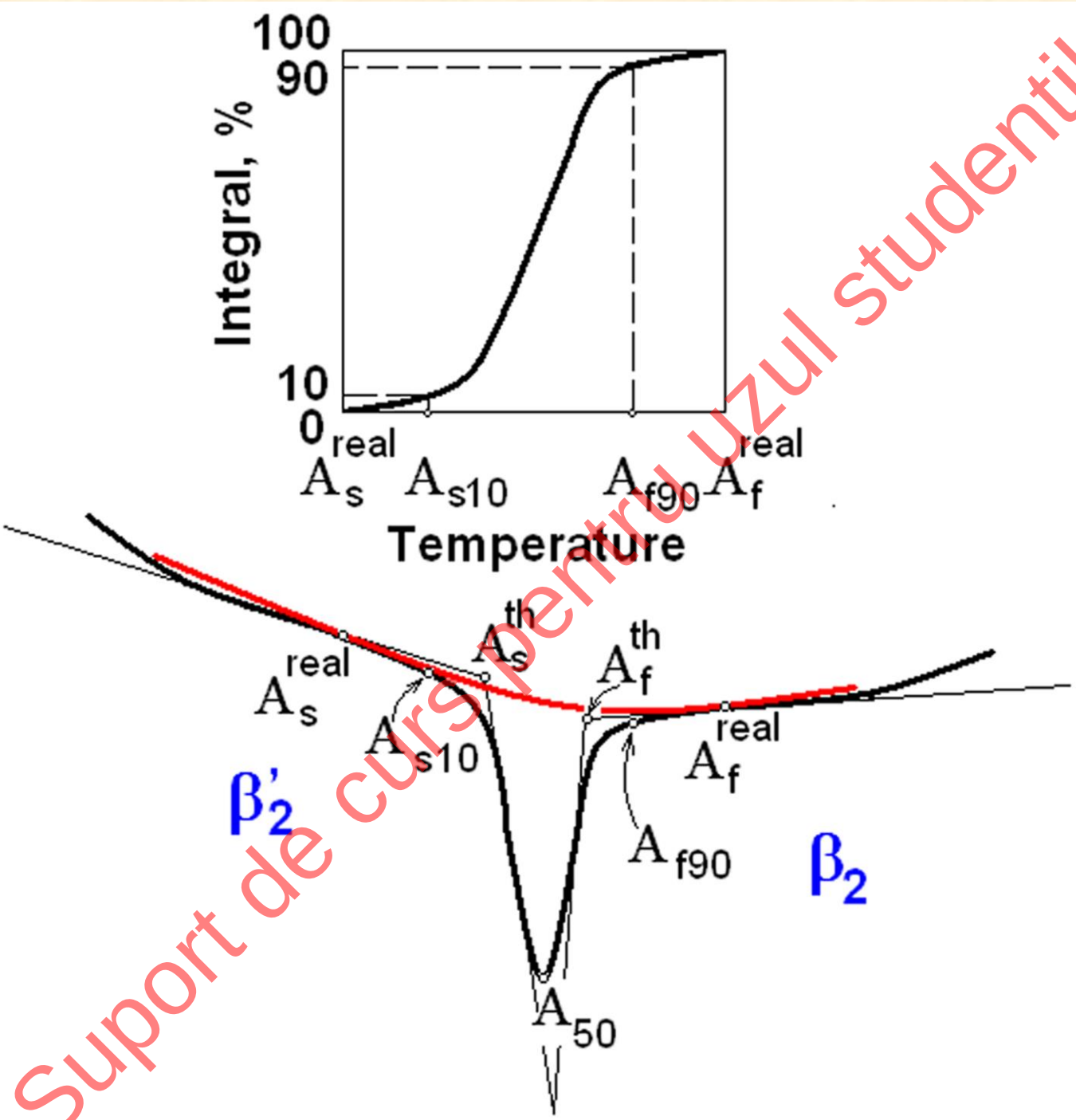
Calculul curbei ir





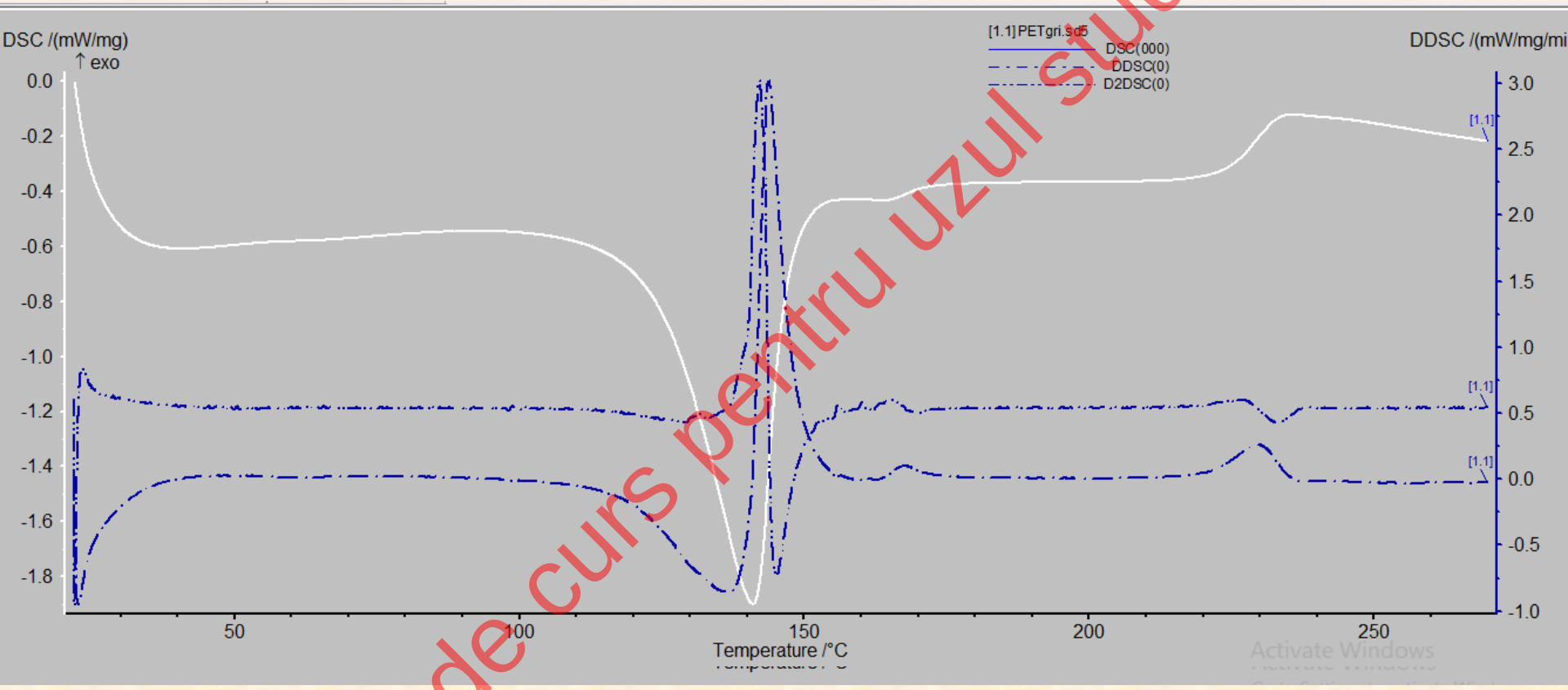


Suport de curs pentru uzul studenților



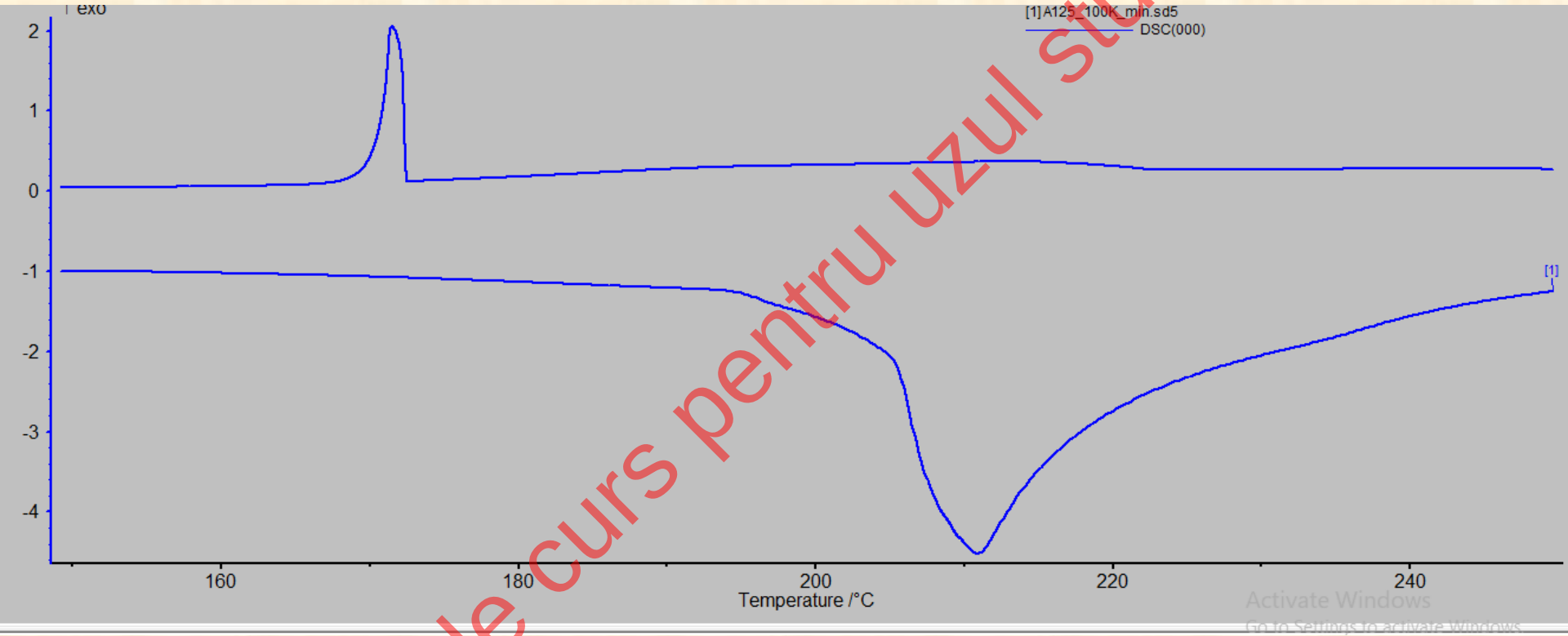
Suport de curs pentru uzul studentilor

Calculul primei și celei de-a doua derivate



Suport de curs pentru uzul studentilor

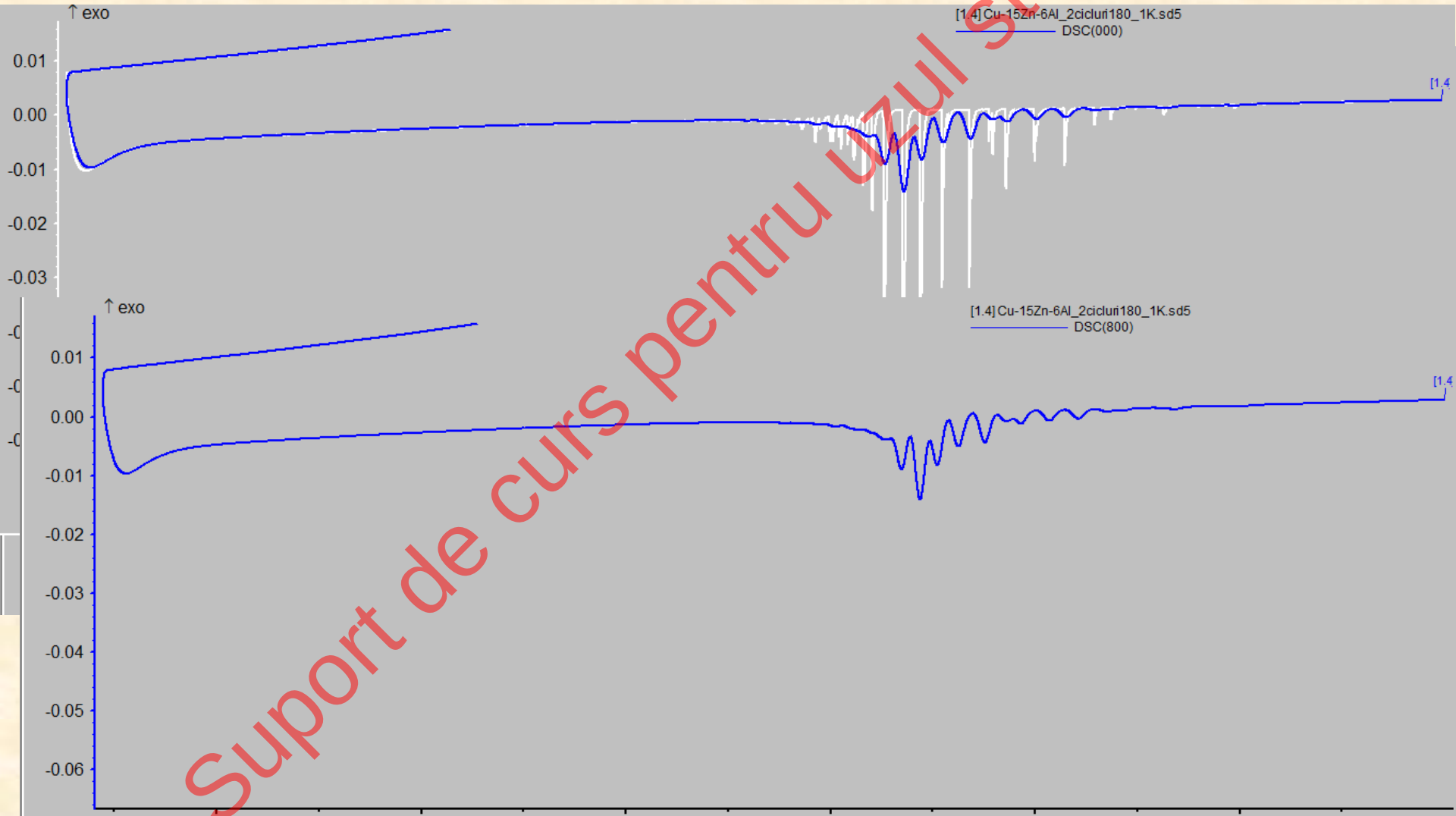
Decuparea curbei



Activate Windows
Go to Settings to activate Windows.

Suport de curs pentru uzul studentilor

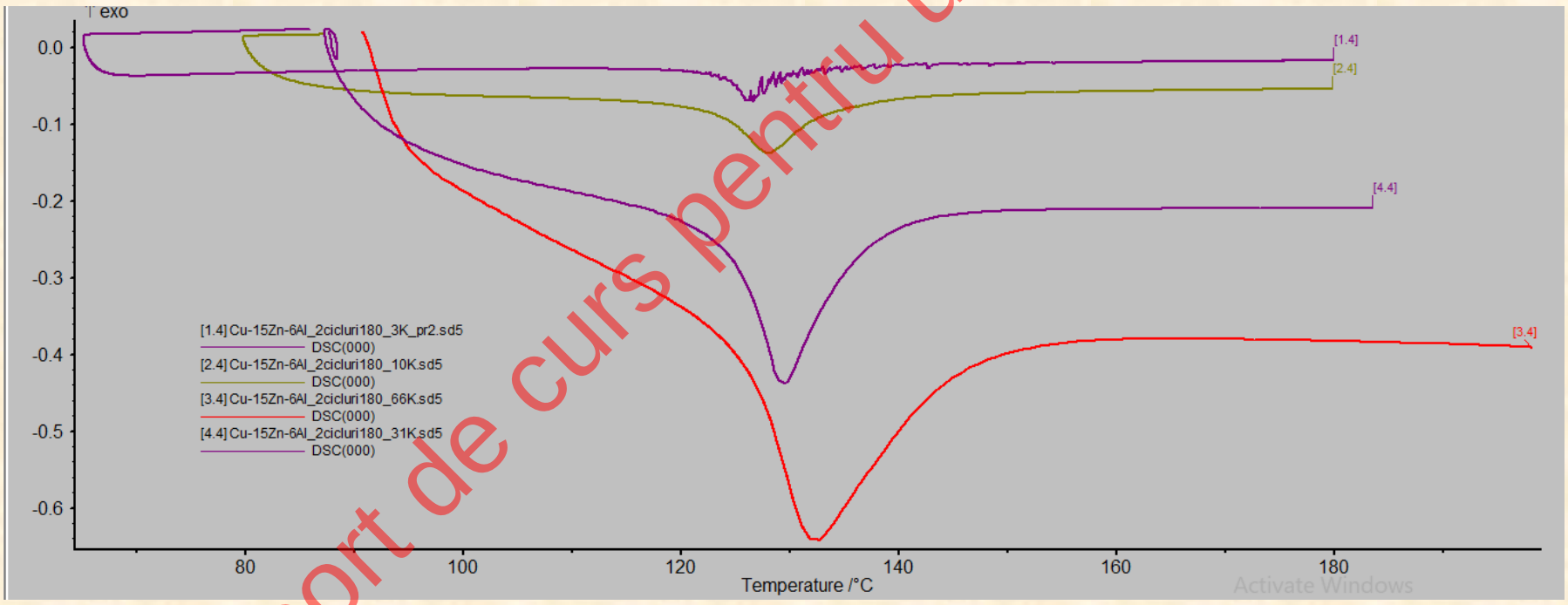
Netezirea curbelor



Suport de curs pentru uzul studentilor

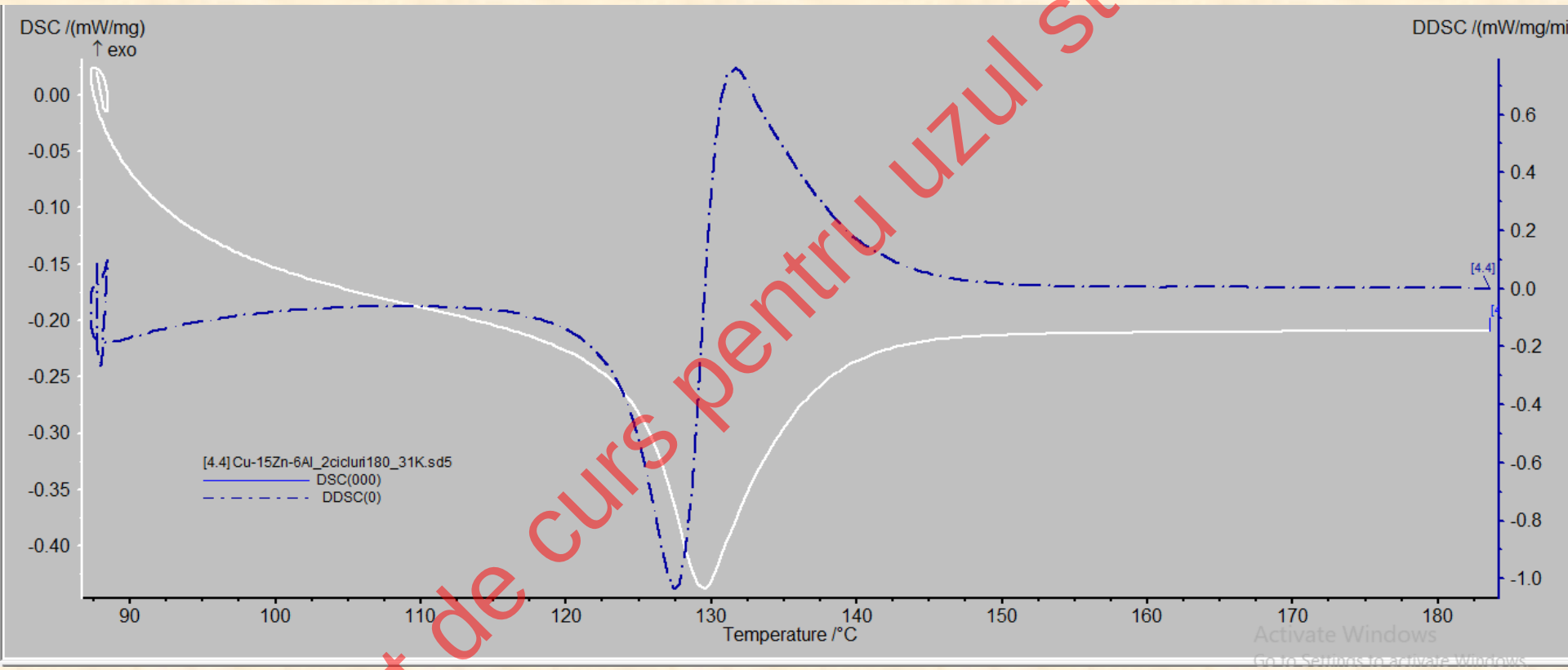
Compararea curbei

- Într-un singur sistem de coordonate



Suport de curs pentru uzul studentilor

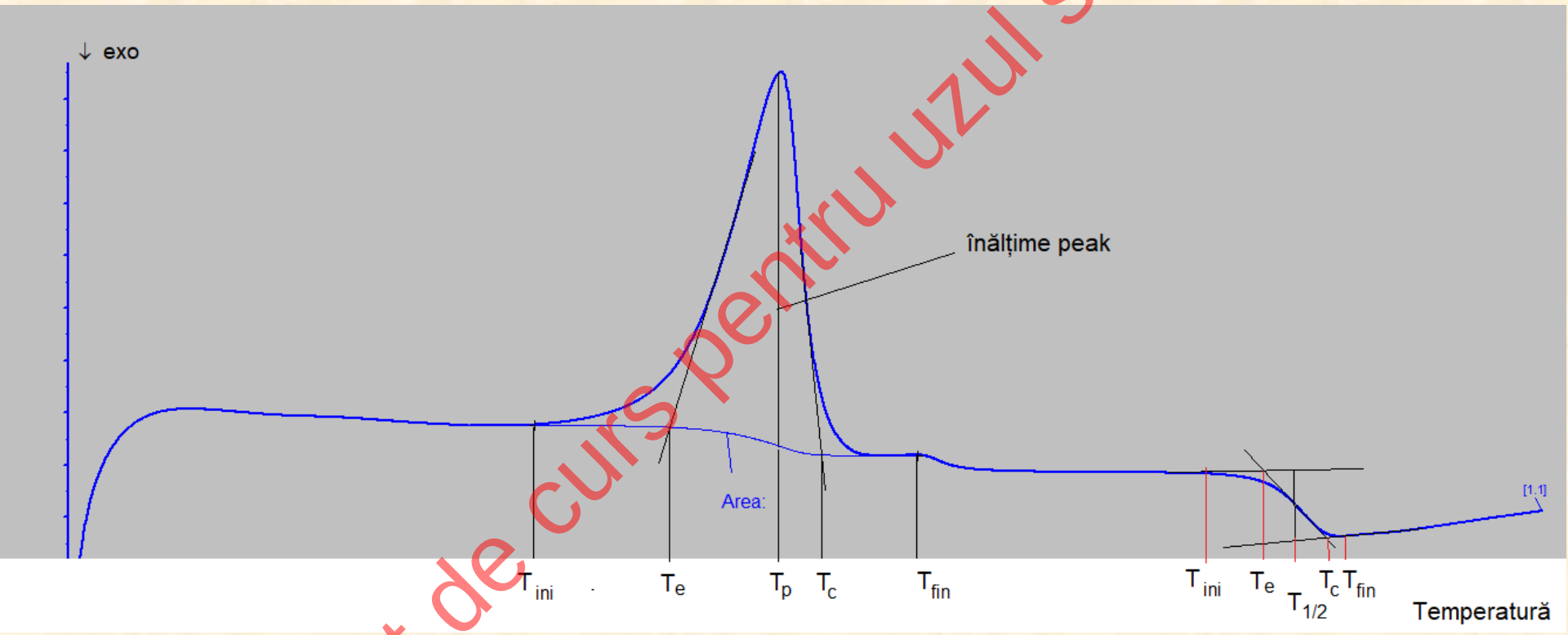
Sisteme multi-coordonate



Activate Windows
Go to Settings to activate Windows.

Suport de curs pentru uzul studentilor

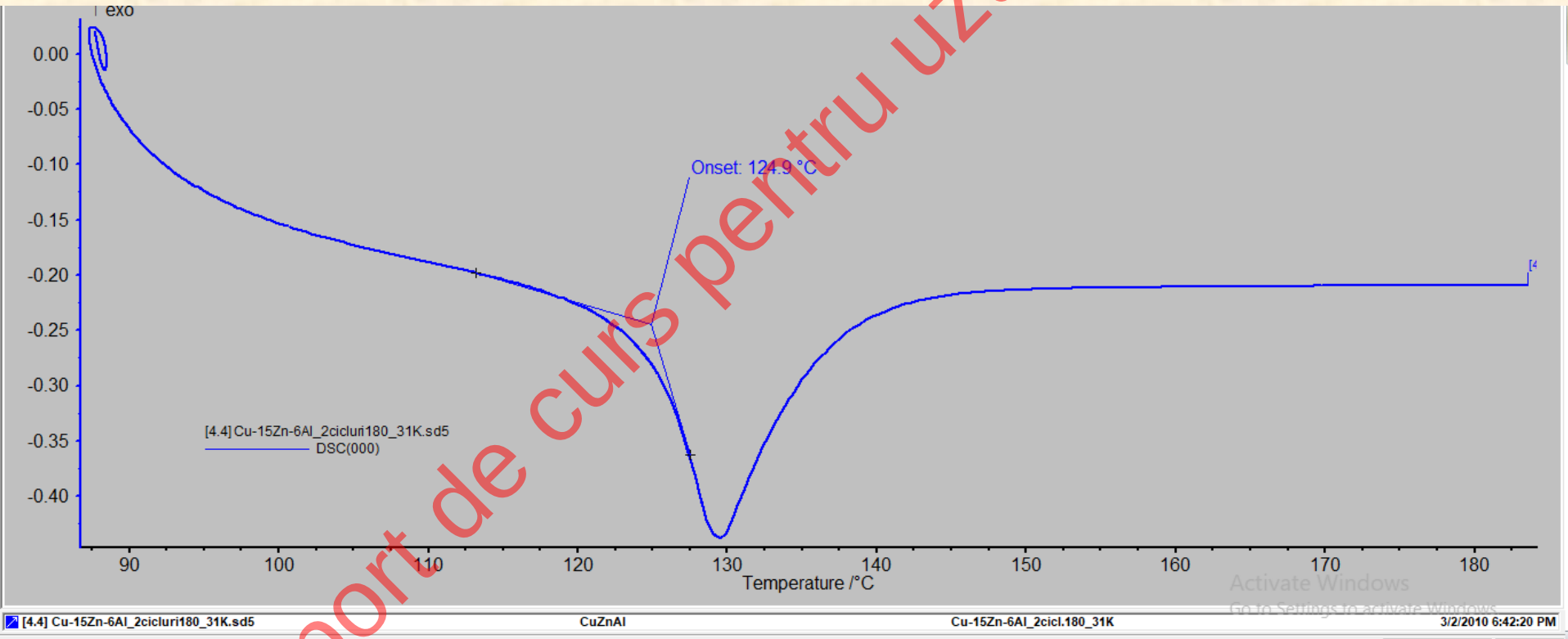
Mărimi caracteristice determinate



Suport de curs pentru uzul studentilor

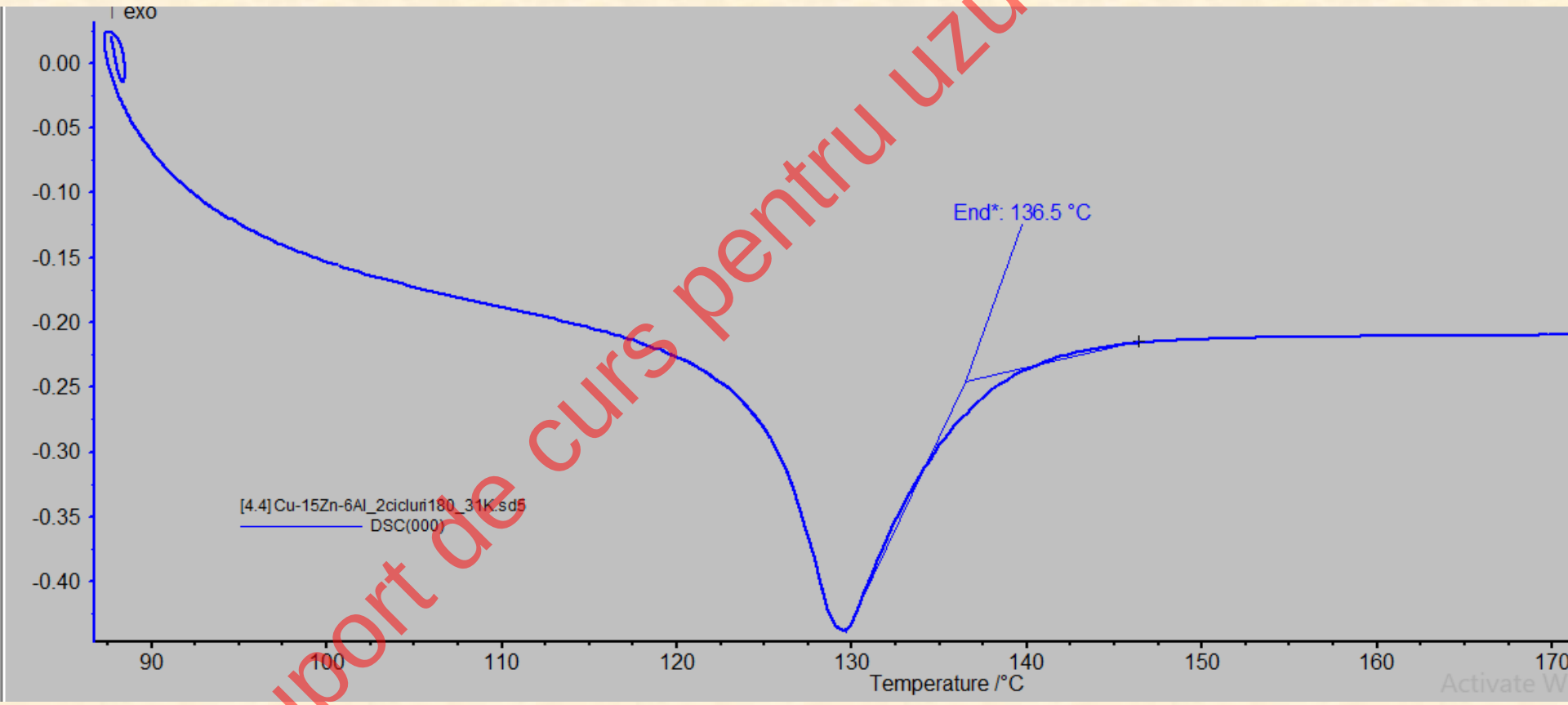
3.4.9. Evaluări numerice

- Temperatura de început de transformare

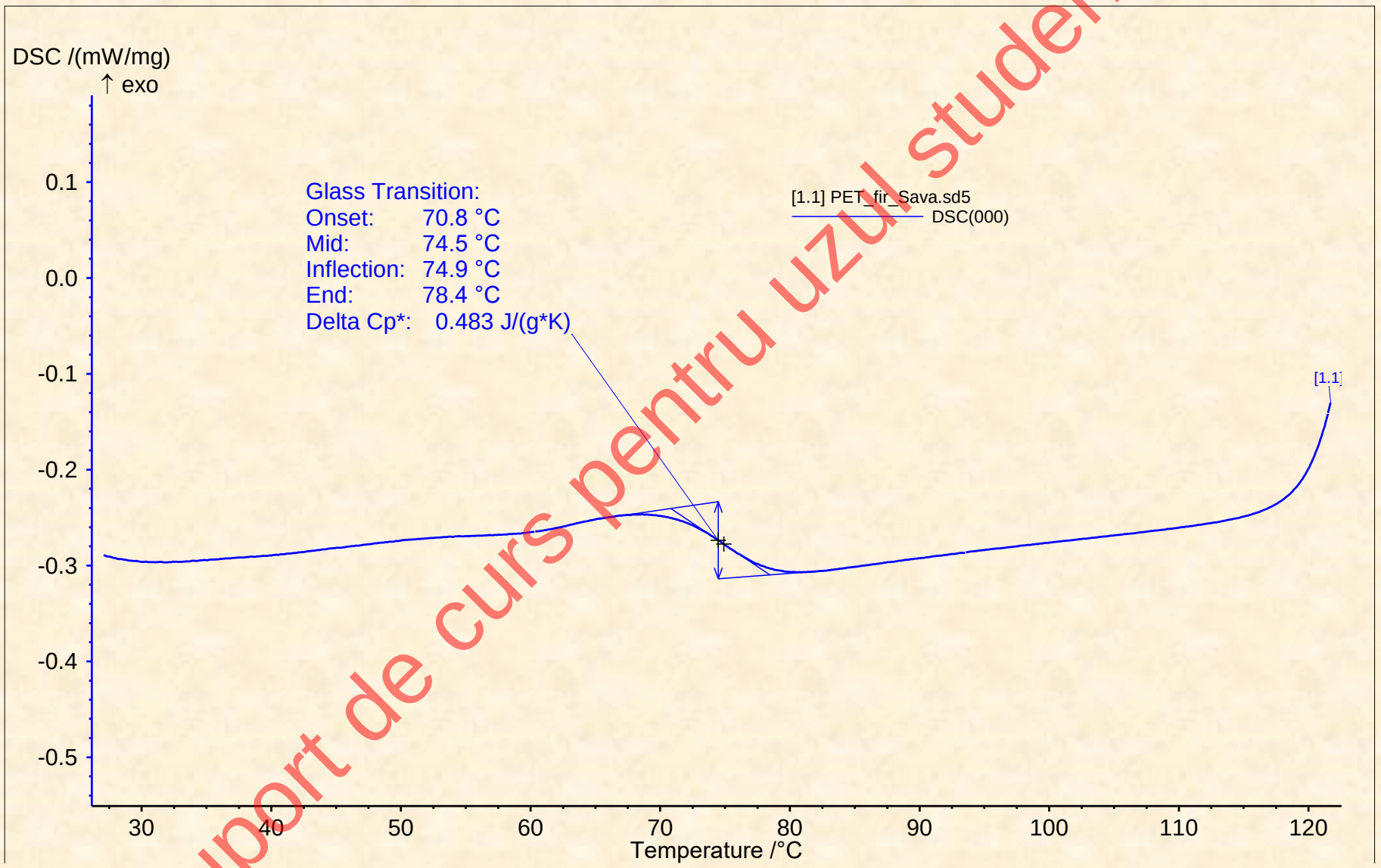


Support de curs pentru uzul studentilor

- Temperatura de sfârșit de transformare

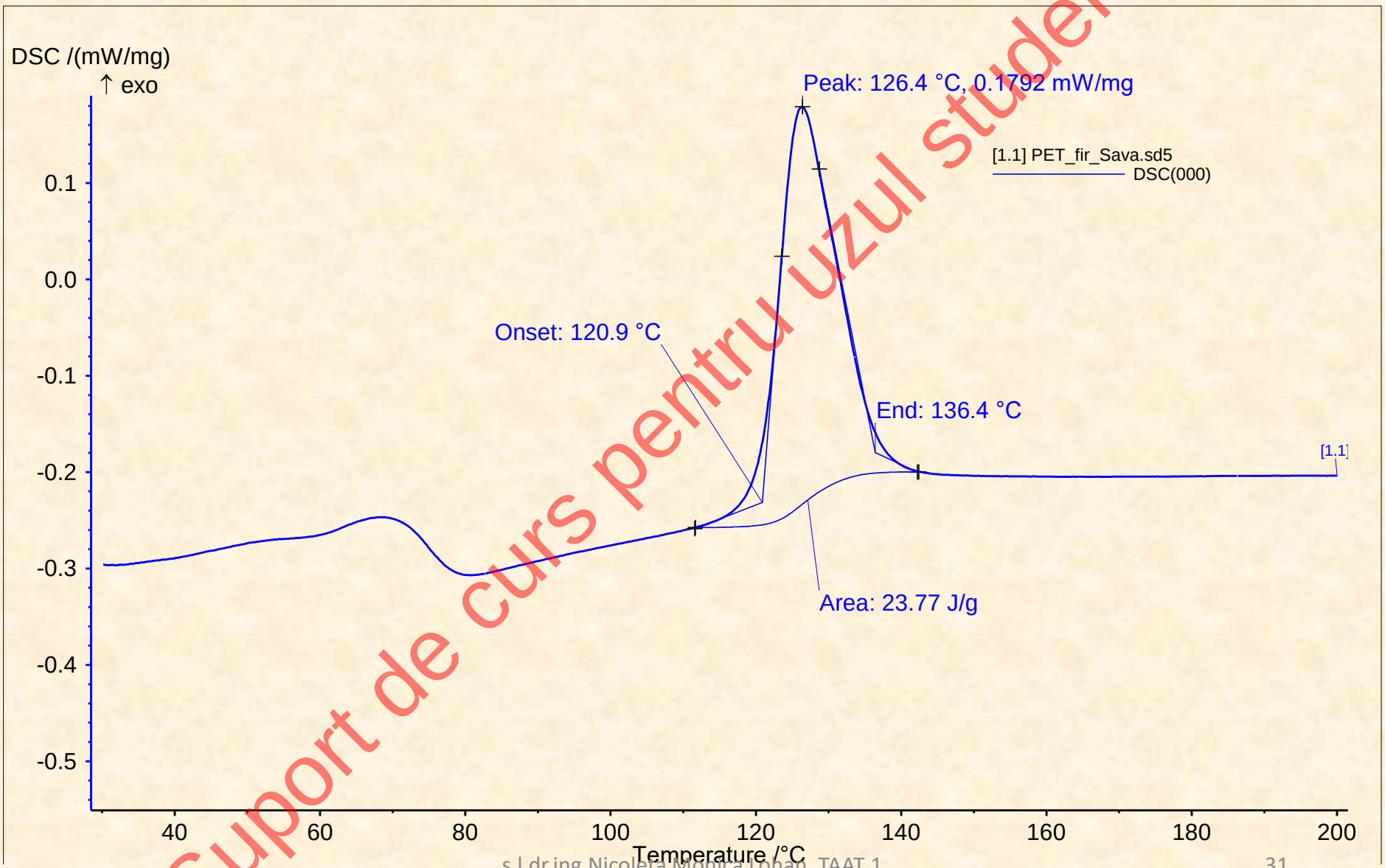


Suport de curs pentru uzul studentilor



Support de curs pentru uzul studentilor

- Vârf de transformare (peak)



Suport de curs pentru uzul studentilor

Metodologia generală de măsurare

Suport de curs pentru uzul studentilor

5.1. Sistemul de coordonate uzual al diagramelor

Abscisa:

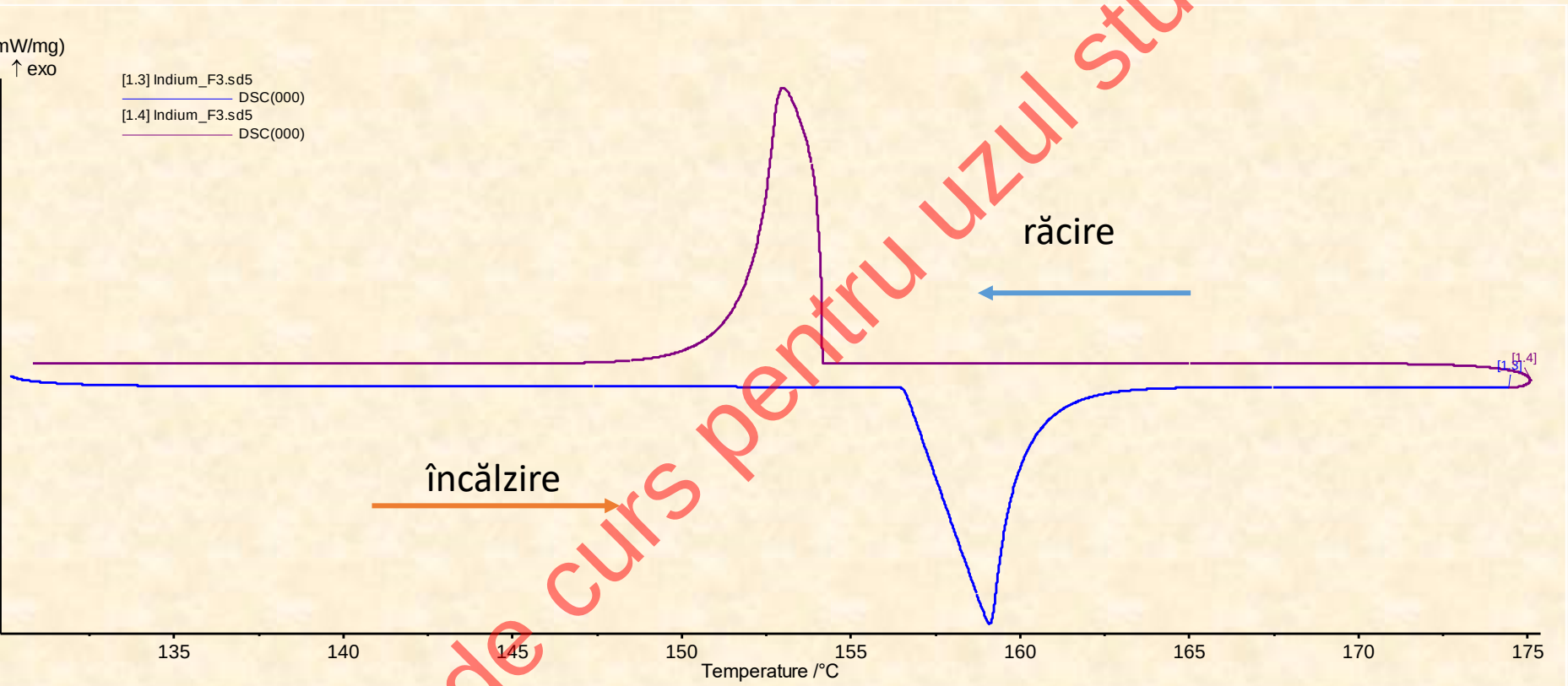
- Timp: segmentele mixte (dinamic și izoterm);
  - ✓suprapunere curbele înregistrate cu același program de temperatură

Suport de curs pentru uzul studentilor

Abscisa:

- Temperatura referinței (T_r): cel mai important parametru.
    - Segment de răcire: de la dreapta la stânga;
    - Segmentele izotermice dispar
    - Un singur segment dinamic: T_r proporțională cu timpul

Suport de curs pentru uzul studentilor

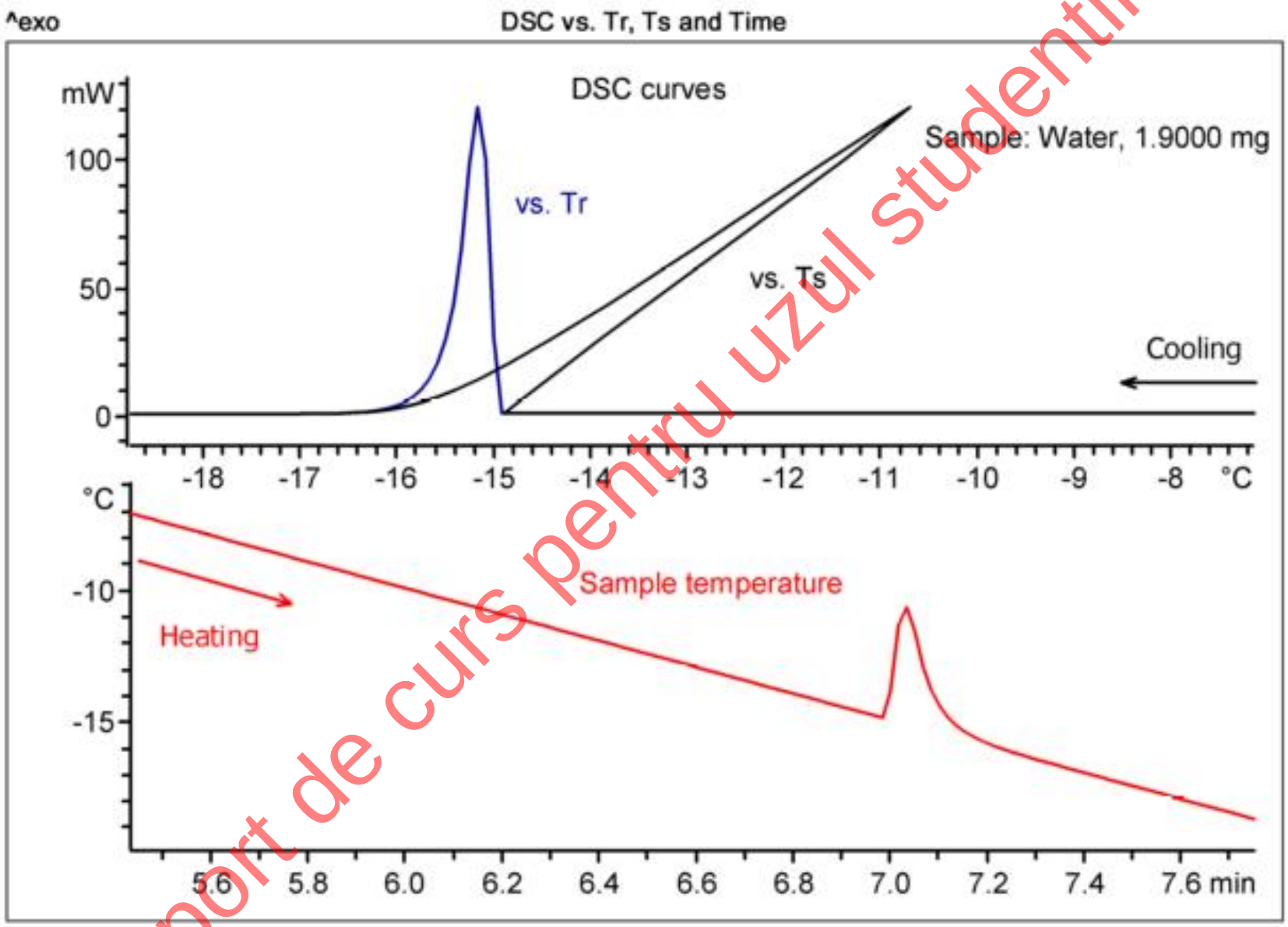


Suport de curs pentru uzul studentilor

Abscisa:

- Temperatura probei (T_p):
  - T_p nu este proporțională cu timpul
  - exemplu: transformările de ordin I prezintă curbe distorsionate.

Suport de curs pentru uzul studentilor



Support de curs pentru uzul studentilor

Cristalizare a apei

Ordonată:

- DSC: W/g, J/K (capacitate specifică), J/(g x K) (căldura specifică)

- TGA, TMA: %

Suport de curs pentru uzul studentilor

5.2. Atmosfera din cuptor

- Gaz de purjare:
  - Inert – nu reacționează cu proba: ex. Ar;
  - Reactiv – reacționează chimic cu proba: ex. aer, O_2;
  - Corosiv - reacționează chimic cu proba: ex. HCl, SO_2.
- Presiune: constantă

Suport de curs pentru uzul studentilor

- Măsurare debit: debit mare – răcește celula de măsurare; recomandat: 20 până la 100 ml/min;
- Aerul rezidual din cuptor => depinde de debit.

Scăderea concentrației de oxigen

t (min)	0	1	2	5	10
c (%)	20	7,5	2,7	0,13	0,0009

Suport de curs pentru uzul studentilor

Factori ce influențează nefavorabil scăderea conținutului de oxigen din celula de măsurare:

- absorbiția oxigenului în componentele celulei de măsurare;
- concentrația de oxigen existentă a gazului de purjare;
- tuburi de purjare a gazului de dimensiuni mari;

Suport de curs pentru uzul studentilor

Gazul de purjare ⟶ protejează senzorii echipamentului.

Suport de curs pentru uzul studentilor

Gaze de purjare utilizate frecvent:

- Aer -calibrare; inert- probe anorganice, activ (oxidant) – în funcție de probă.
- Azot - măsurători cu conținut scăzut de oxigen. Cel mai utilizat gaz inert.
- Oxigen - pentru determinarea comportamentului de oxidare și combustie.
- Argon – gaz inert de purjare.

Suport de curs pentru uzul studentilor

- Heliu - conductivitate termică foarte bună; slabă tendință de condensare.
- Dioxid de carbon - reacțiile de carboxilare;
- Monoxid de carbon – inflamabil, se utilizează în anumite condiții.
- Hidrogen inertizat - reacții la reducere a atmosferelor.

Suport de curs pentru uzul studentilor

Presiune redusă și suprapresiune

- Presiune redusă - separare mai bună a unei transformări fizice de o reacție chimică;
- Suprapresiune **– HP-DSC**

Suport de curs pentru uzul studentilor

5.3. Creuzete utilizate în analiza termică

- Creuzete- vase (recipiente) utilizate pentru probe
- Analiza DSC, DTA, SDTA, TMA și TGA







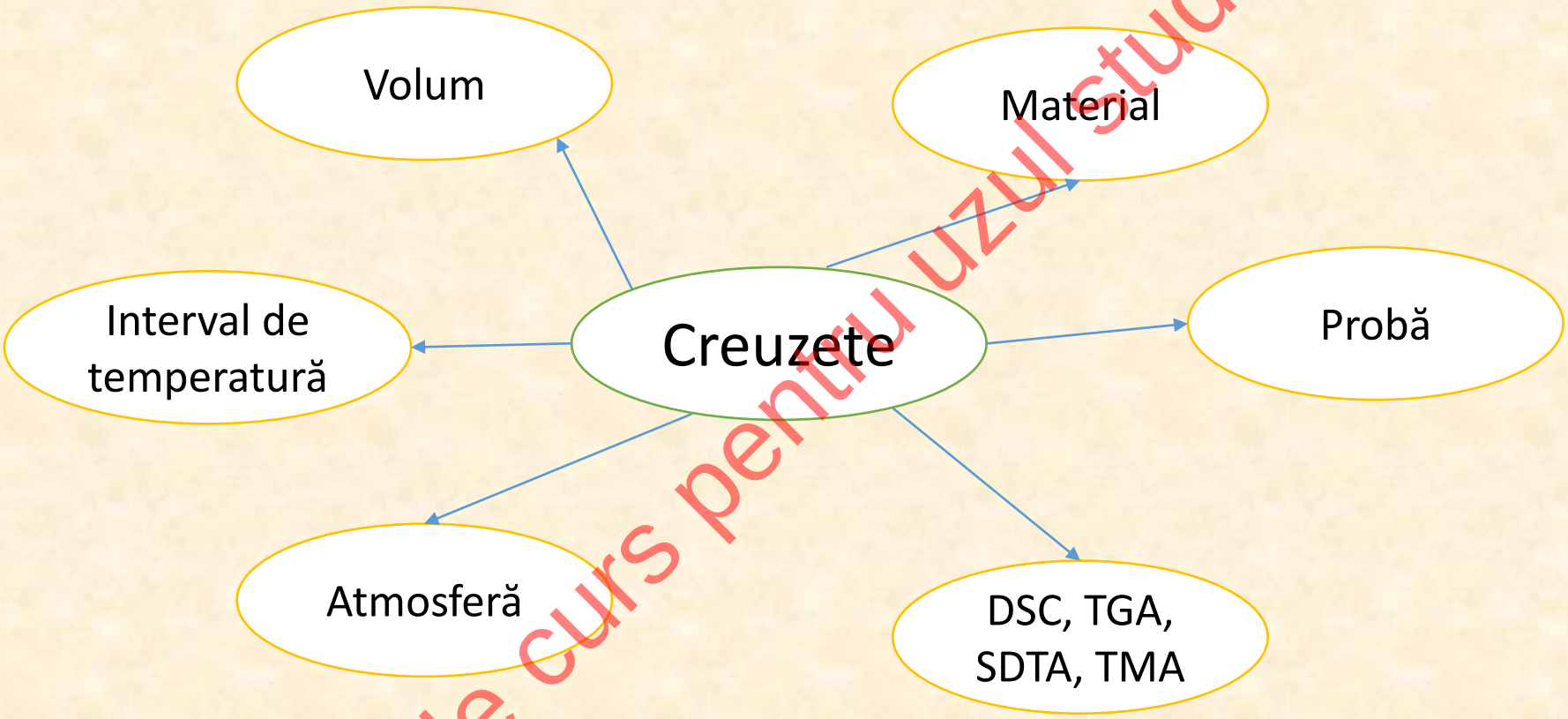


Suport de curs pentru uzul studentilor

Cerințe creuzet:

- Să fie inert;
- Materialul creuzetului nu trebuie să treacă prin tranziții fizice în intervalul de temperatură utilizat;
- Să protejeze celula de măsurare;
- Să asigure conductivitate termică ridicată
- Să asigure transfer optim de căldură între suportul probei și probă.

Suport de curs pentru uzul studentilor



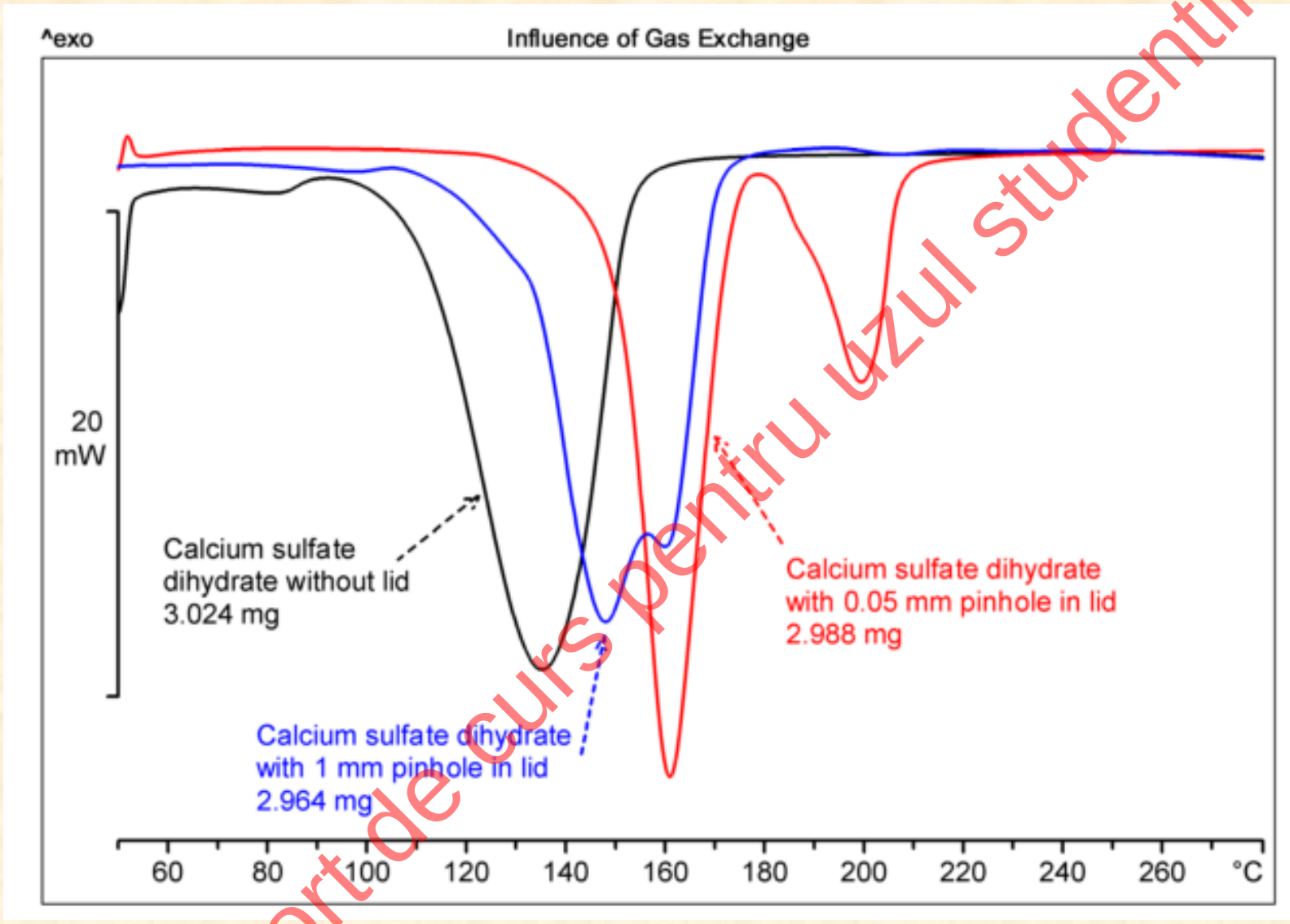
Factori care influențează alegerea creuzetului

Suport de curs pentru uzul studentilor

Contactul dintre probă și atmosfera celulei de măsurare

- Creuzete închise ermetic,
- Creuzete cu capac perforate (orificiu de aprox 50 µm),
- Creuzet deschis (sau cu capac perforat cu orificiu de aprox 1mm).

Suport de curs pentru uzul studentilor



Suport de curs pentru uzul studentilor

5.4. Efecte termice

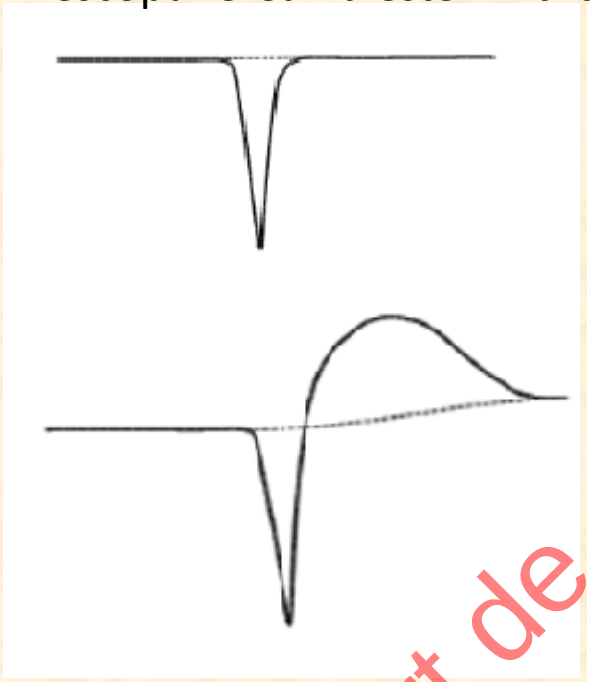
efect termic = modificarea semnalului de măsurare al unei curbe termoanalitice.

Suport de curs pentru uzul studentilor

Topire

DSC (DTA)

Descopunerea nu este vizibilă

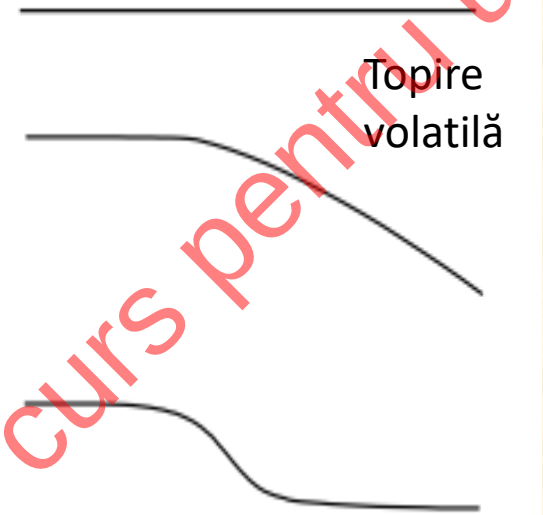


Descopunerea exotermă a fazei lichide

TGA

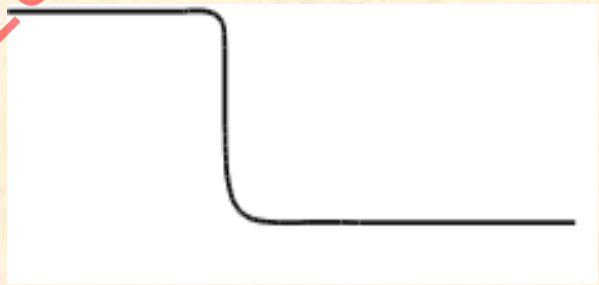
Presiune scăzută a vaporilor

Topire volatilă



Degajarea umidității în timpul topirii

TMA

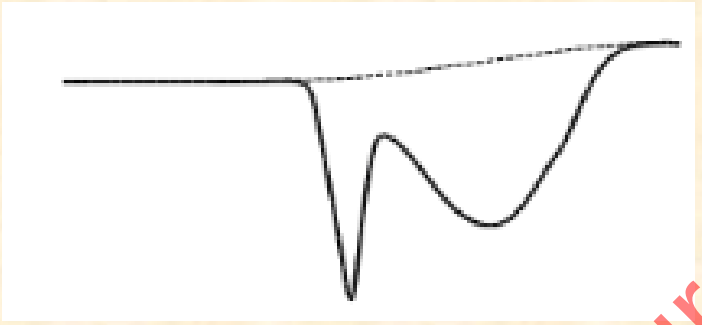


Sonda pătrunde complet in materialul topit

Suport de curs pentru uzul studentilor

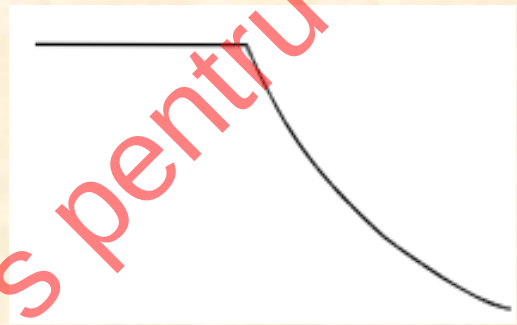
Topirea compușilor organici însoțită de descompunere

DSC (DTA)



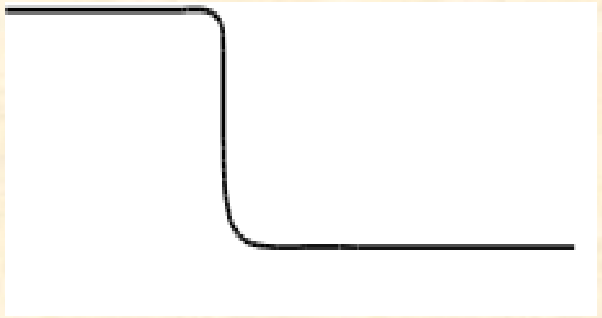
Descopunerea endotermă a fazei lichide

TGA



Descopunere volatilă

TMA

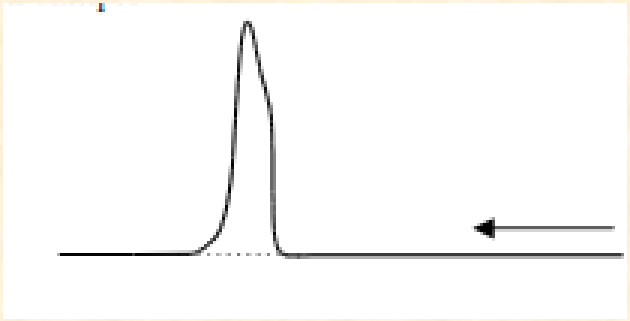


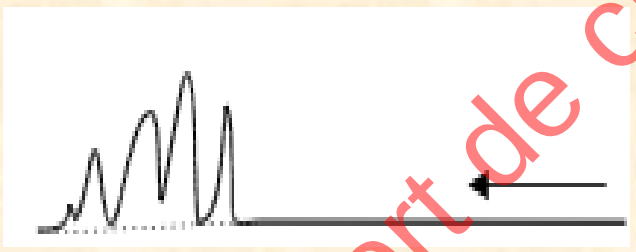
Sonda pătrunde complet in materialul topit

Suport de curs pentru uzul studentilor

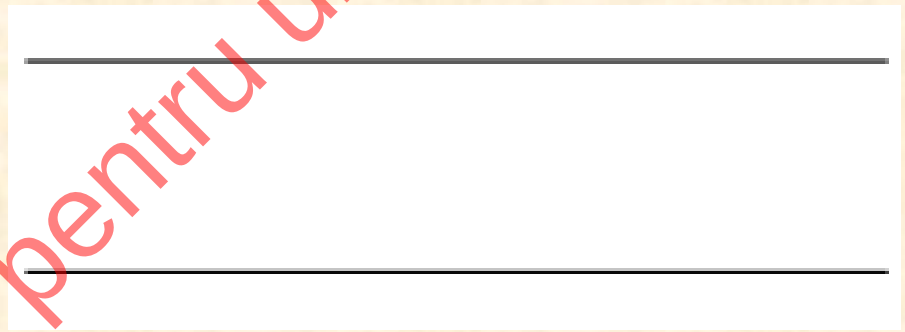
Cristalizarea din stare lichidă în timpul răcirii

DSC (DTA)





TGA, TMA

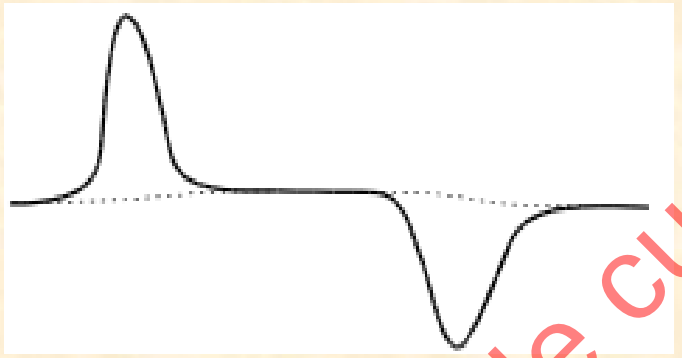


Suport de curs pentru uzul studentilor

Ordonare și topire a unui material amorf

DSC (DTA)

Recristalizare



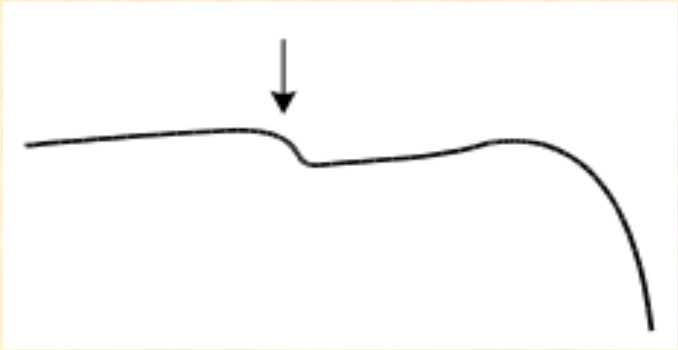
Topire

TGA



TMA

Modificarea volumului în timpul cristalizării

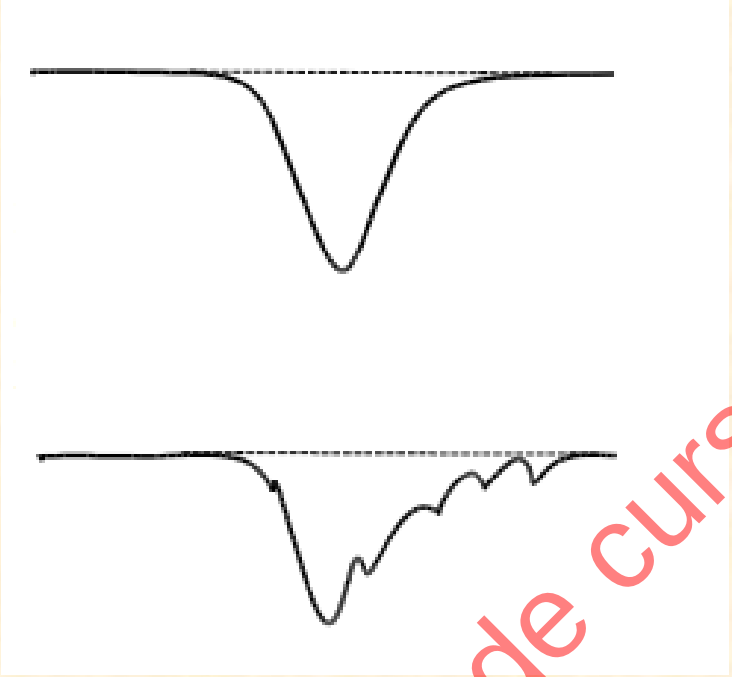


Sonda pătrunde complet in materialul topit

Suport de curs pentru uzul studentilor

Polimorfism

DSC (DTA) **TGA** **TMA**







Suport de curs pentru uzul studentilor

Tranziție lichid-lichid solid a formei α metastabile

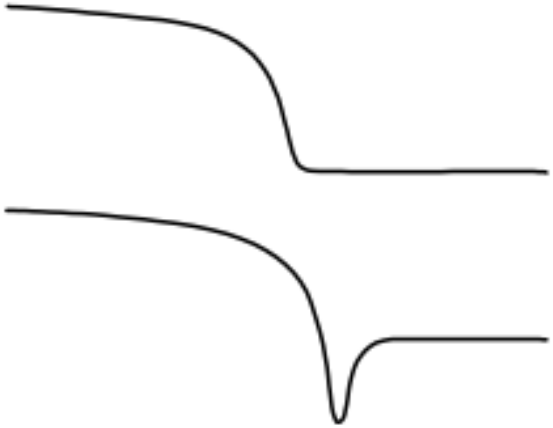
DSC (DTA) **TGA** **TMA**



Suport de curs pentru uzul studentilor

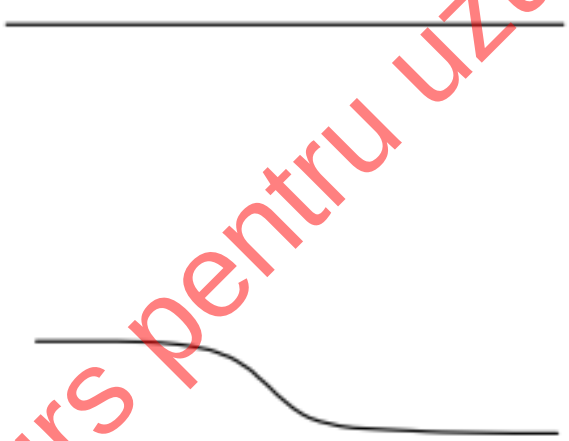
Tranziție vitroasă

DSC (DTA)

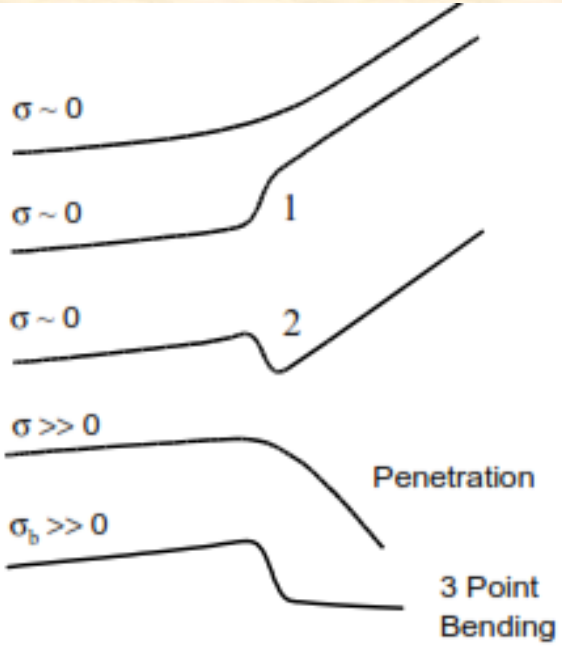


Cu entalpie de relaxare

TGA



TMA

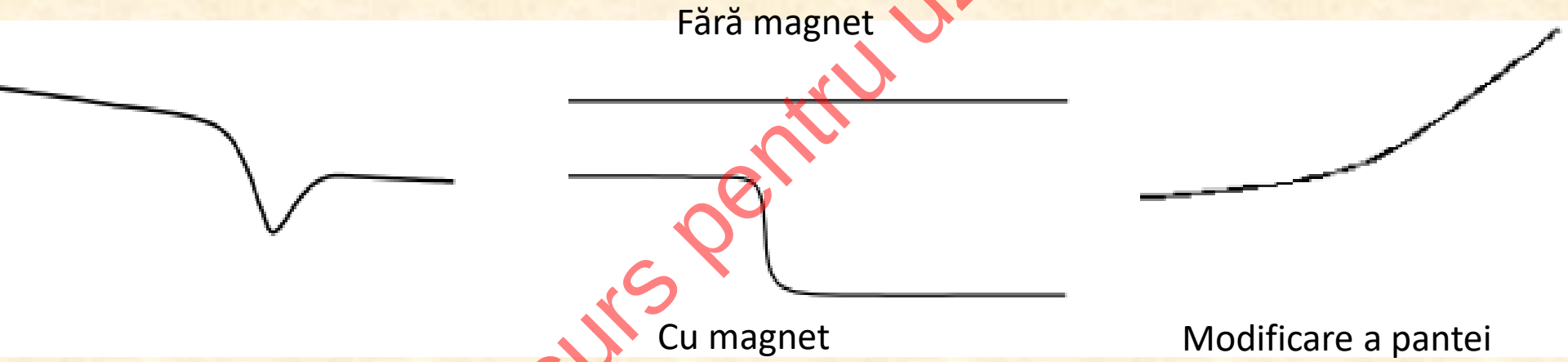


1, 2 - Perturbări în timpul primei măsurători

Suport de curs pentru uzul studentilor

Transformare feromagnetică

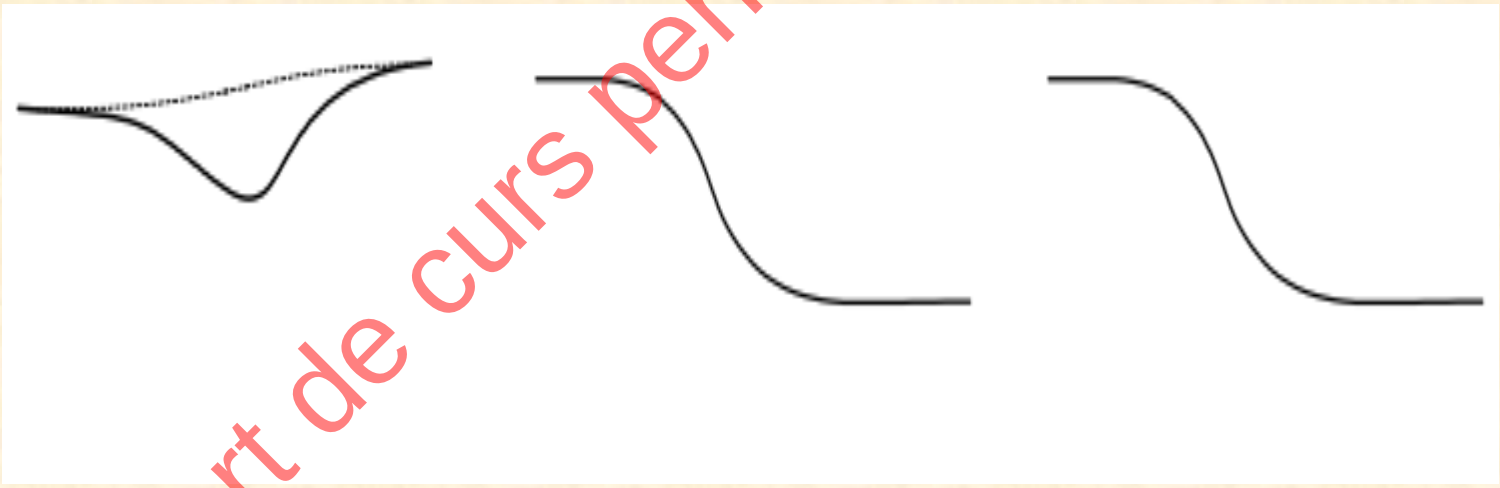
DSC (DTA) **TGA** **TMA**



Suport de curs pentru uzul studentilor

Evaporare, uscare, desorbție, sublimare

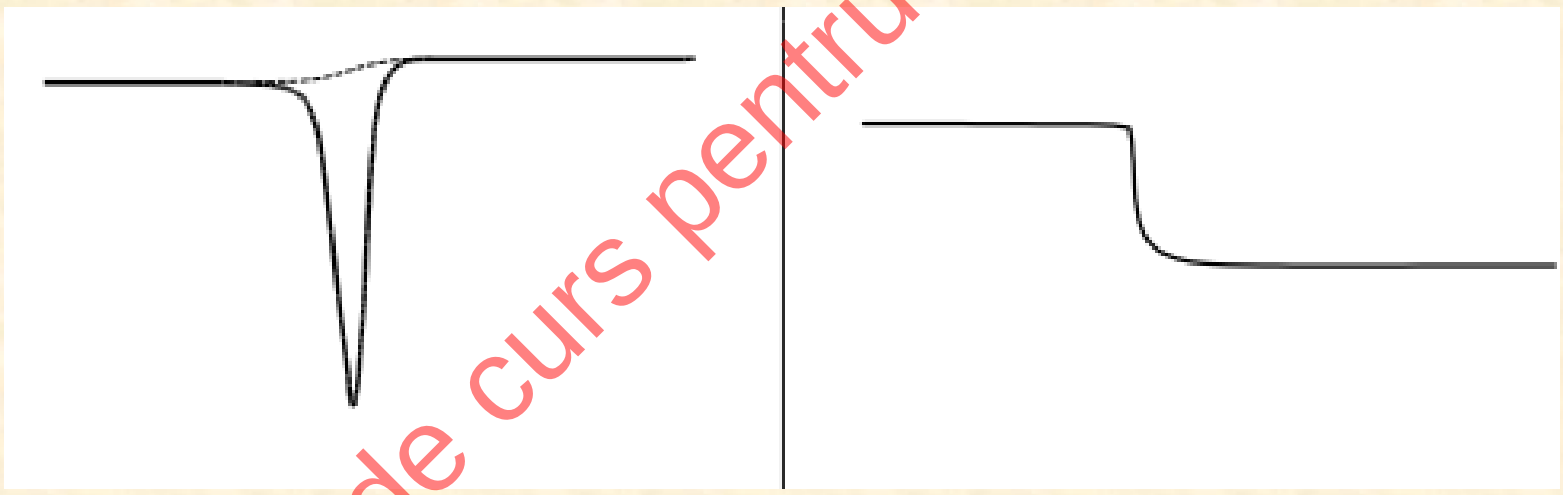
DSC (DTA) **TGA** **TMA**



Suport de curs pentru uzul studentilor

Fierbere

DSC (DTA) **TGA**



Suport de curs pentru uzul studentilor

5.4. Calibrare și reglare

- Calibrare - determinarea diferenței unei valori măsurate dintr-o valoare de referință.
- Reglare - reglarea parametrilor instrumentului astfel încât valoarea măsurată să fie de acord cu valoarea de referință.

Suport de curs pentru uzul studentilor

Materialele de referință

- Proprietăți cunoscute;
- Să nu reacționeze cu atmosfera sau cu materialul creuzetului;
- Informții privind stabilitatea, toxicitatea, valabilitatea.

Suport de curs pentru uzul studentilor

Proprietăți care necesită calibrarea în analiza termică

- Ordonată:
  - ❑ DSC: flux de căldură, aria peak
  - ❑ TGA: masă
  - ❑ TMA și DMA: lungime și forță

- Abscisă:
  - ❑ temperatură
  - ❑ constanta de timp
  - ❑ timp (pentru măsurători izoterme)

Suport de curs pentru uzul studentilor

- Combinații de măsurare:

Ex: viteză de încălzire, creuzet, atmosferă

- Limite de eroare - se bazează pe specificațiile instrumentului :

Ex: 5K

- Interval de calibrare: lunar, după intervenții

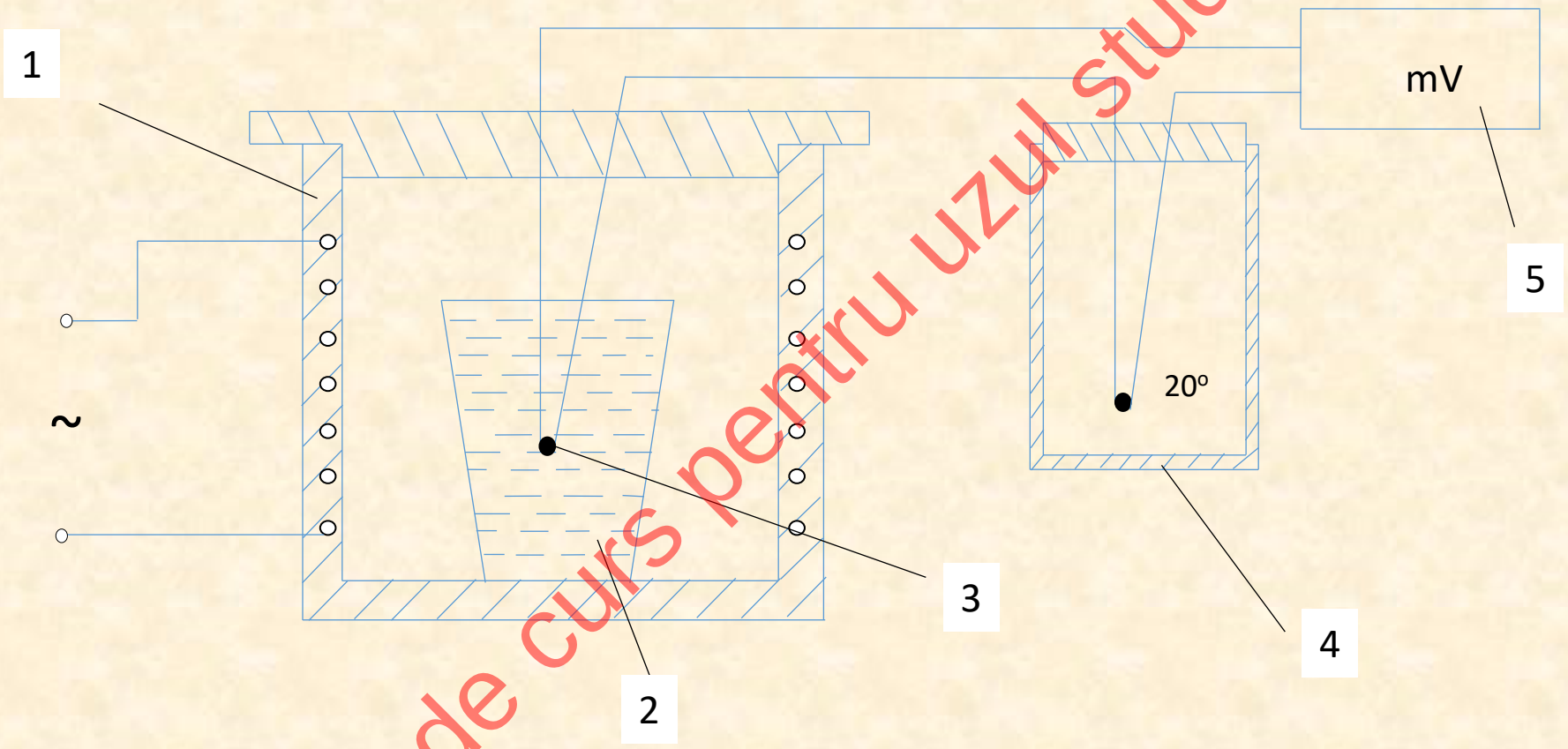
Suport de curs pentru uzul studentilor

Analiza termică diferențială, DTA



Suport de curs pentru uzul studentilor

Analiza termică directă



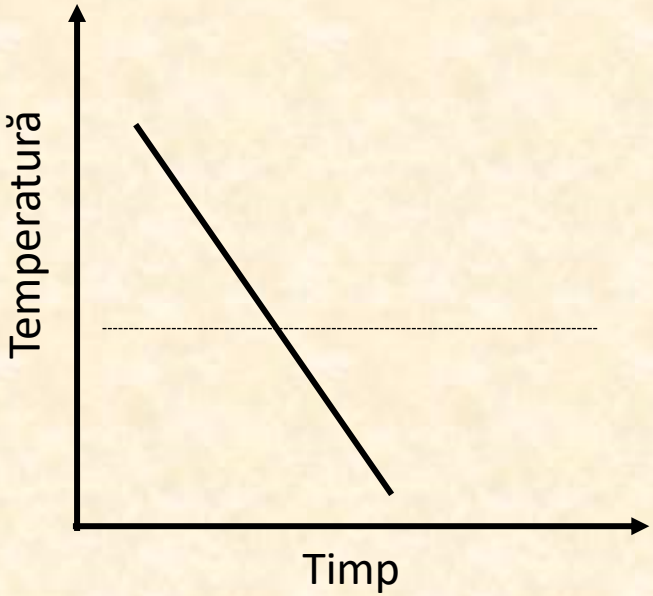
Schema de principiu a instalației de analiză termică directă

Suport de curs pentru uzul studentilor

Trasarea curbelor de încalzire/racire in cazul AT directe necesita o instalatie ca cea prezentata in figura 1, compusă dintr-un cuptor electric (1) în care se introduce proba de analizat (2), un termocuplu in contact cu proba (3), o incinta cu temepratura constanta (20 grade) (4) pentru capatul rece al termocuplului si un milivoltmetru (5) ce indica temperatura probei.

Pentru a construi cat mai precis curba de încălzire/răcire, inregistrarea temperaturii se face la intervale de timp cat mai mici (5-10 s).

Suport de curs pentru uzul studentilor

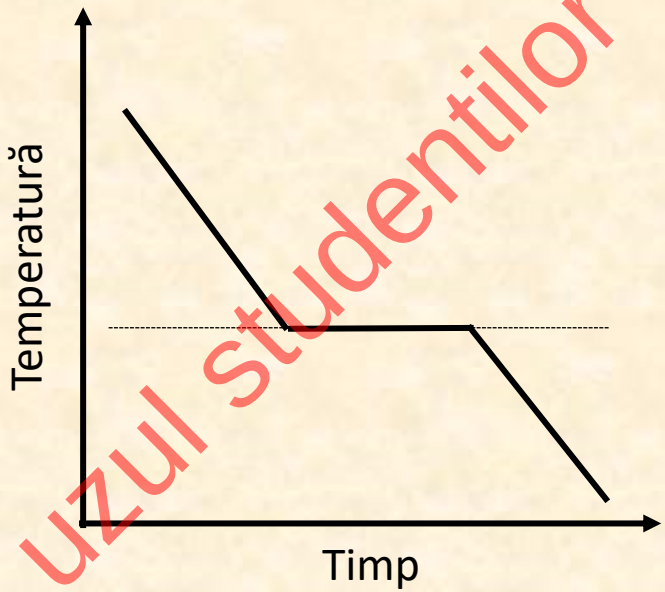


Variația temperaturii în timp pentru un sistem răcit cu viteză constantă, fără transformări de faze

Dacă în intervalul de temperatură în care sistemul a fost încălzit sau răcit cu o viteză constantă nu intervine nici o modificare de fază în sistem, diagrama T=f(t) indică o creștere, respectiv o scădere uniformă a temperaturii în timp;

Suport de curs pentru uzul studentilor

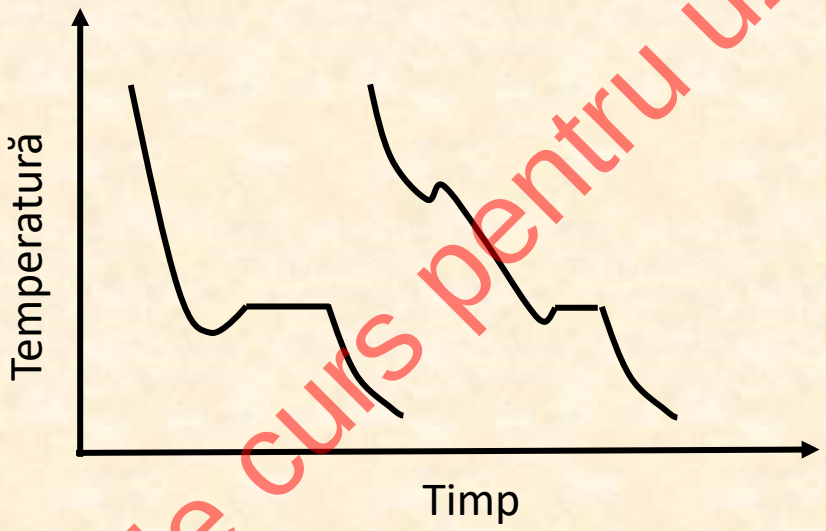
Dacă în intervalul de temperatură urmărit sistemul prezintă o modificare de fază (de ex. un proces de solidificare sau topire, etc.), curba T=f(t) prezintă, dacă transformarea are loc la temperatură constanta, un palier la aceasta temperatură.



Variația temperaturii în timp la răcirea cu viteză constantă a unui sistem cu temperatură constantă de transformare

Suport de curs pentru uzul studentilor

Curbele reale de încălzire, respectiv răcire, nu semnalează prin inflexiuni nete începutul sau sfârşitul unei transformări de faze.



Analiza termică directă; curbe de răcire

Suport de curs pentru uzul studenților

Analiza termică diferențială
Diferential Thermal Analysis (DTA)

Analiza termică diferențială permite determinarea punctelor de transformare cu efecte termice mici, prin compararea variației temperaturii probei cu cea a unui etalon în care nu au loc transformări interne.

Suport de curs pentru uzul studentilor

Istoric

- În 1887 - temperatura dintr-o probă de argilă a fost măsurată în timp ce a fost supusă unui program de temperatură;

- În 1899 – a fost conceput primul *echipament* DTA clasic: proba și referința au fost dispuse simetric într-o singură sursă de căldură și supuse unui program de temperatură comun – prima curbă DTA.

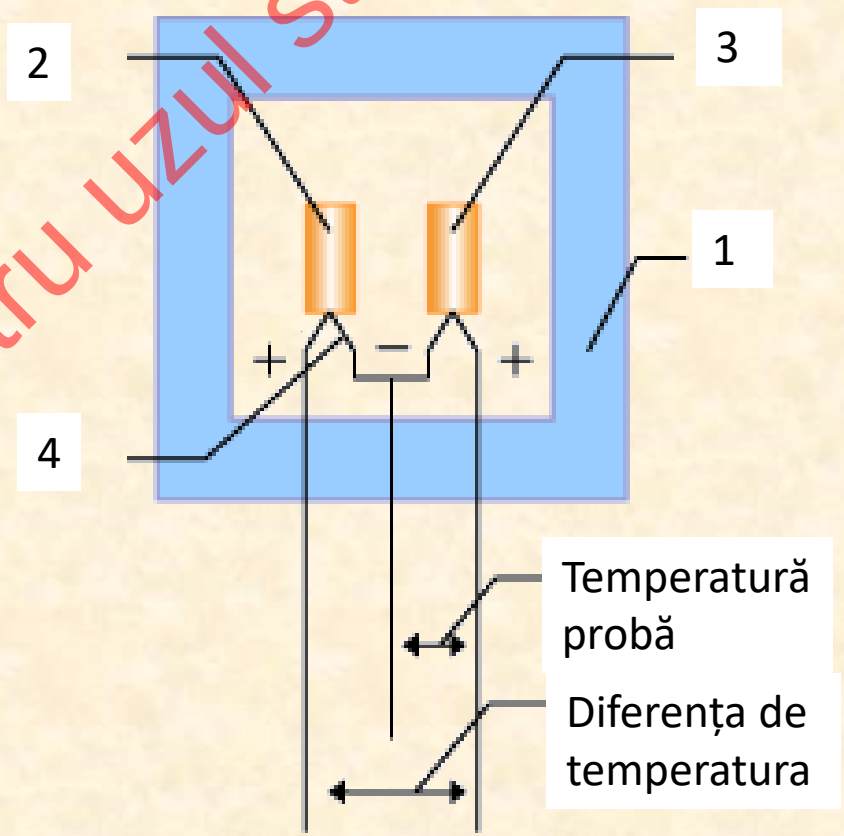
Suport de curs pentru uzul studentilor

Principiu de lucru

- Măsoară diferența de temperatură dintre o probă și o referință inertă înregistrată în timpul unui ciclu de încălzire și răcire programat.

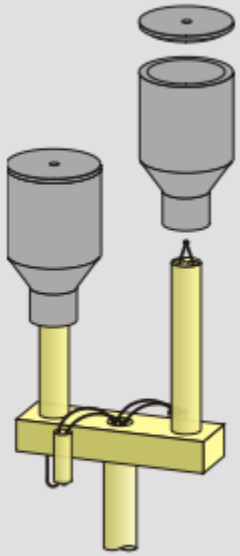
1. cuptor;
2. referință
3. probă
4. termocuple

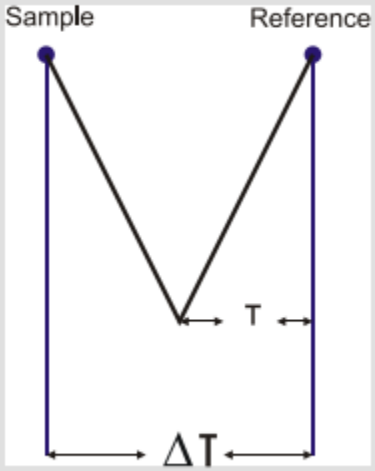
$$\Delta T = T_P - T_R$$

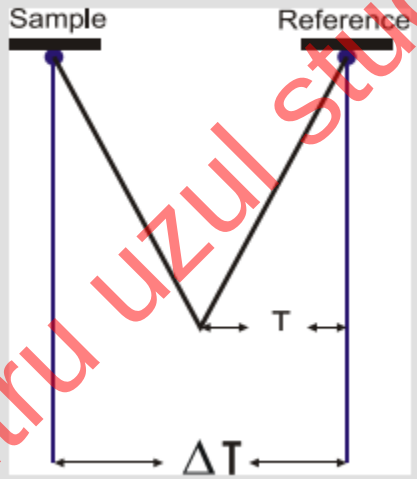


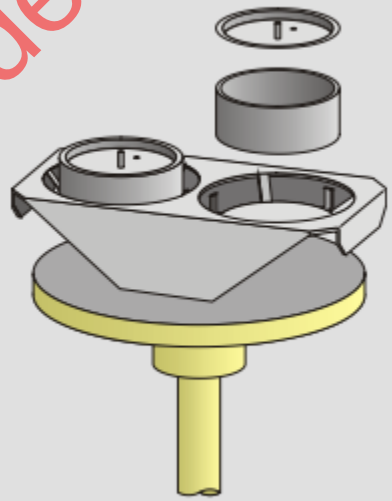
Schema de principiu a instalației de analiză termică diferențială

Suport de curs pentru uzul studenților







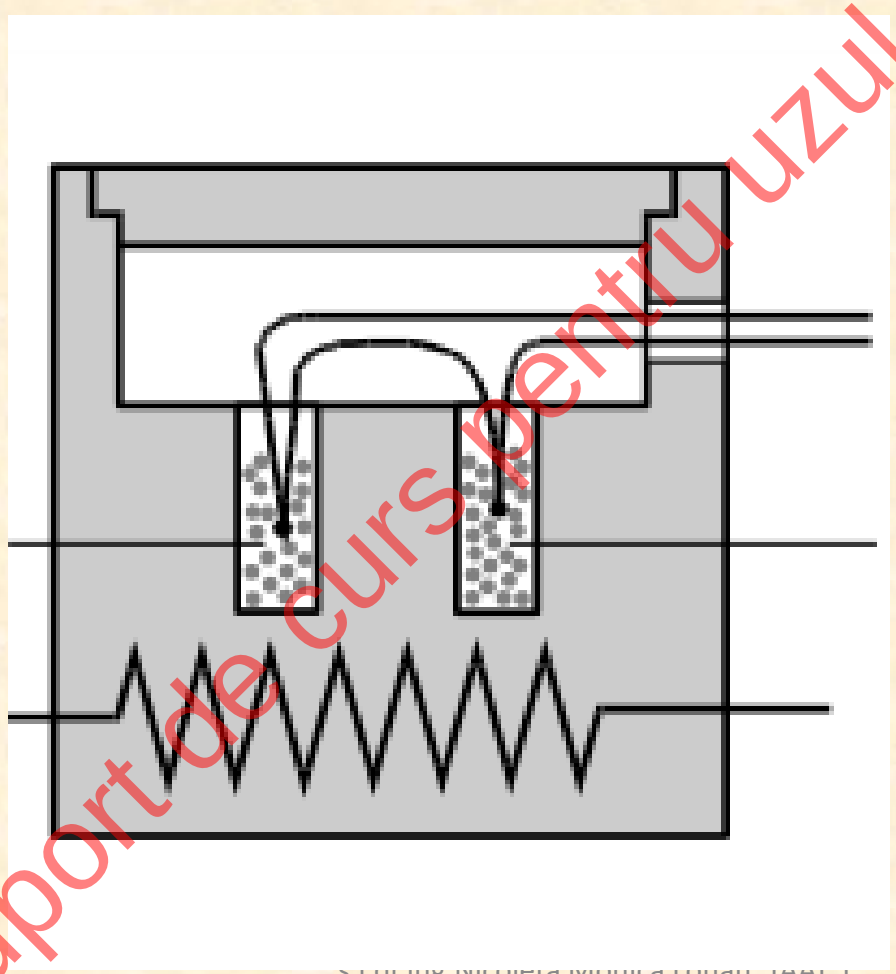


Schema de principiu a instalației de analiză termică diferențială

Suport de curs pentru uzul studentilor

Echipament

Cuptor bloc



Suport de curs pentru uzul studentilor

Avantaje:

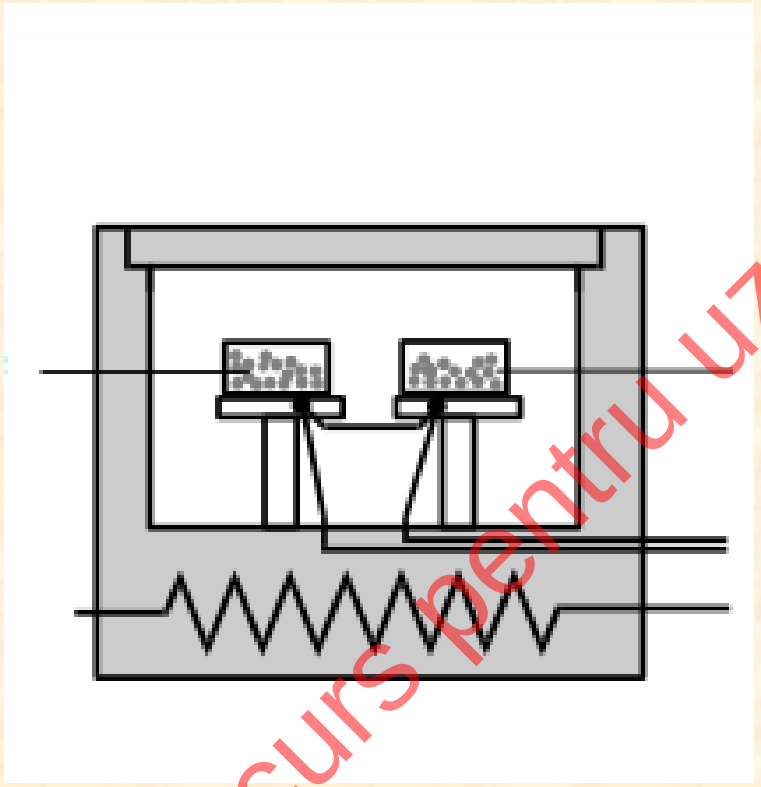
- Configurație simplă

Dezavantaje:

- termocuplul trebuie curățat (sau înlocuit) înainte de a fi introdus în proba pentru următoarea măsurare.

Suport de curs pentru uzul studentilor

DTA Cuptor



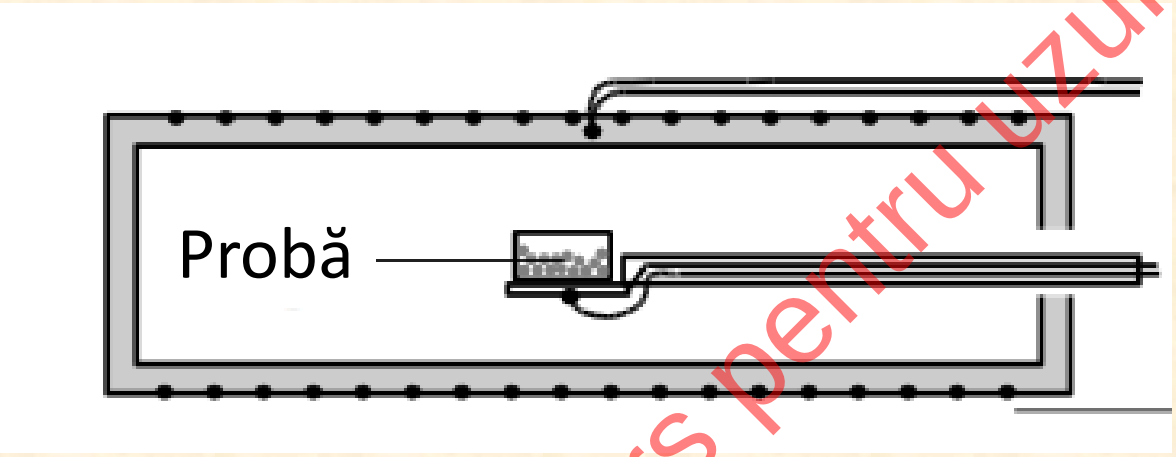
Suport de curs pentru uzul studentilor

Avantaje:

- termocuplul nu intră în contact direct cu proba
- reproductibilitatea curbei DTA este îmbunătățită

Suport de curs pentru uzul studentilor

SDTA (Single DTA)



Suport de curs pentru uzul studentilor

Avantaje:

- inerție termică mai mică
- precizie mai mare a temperaturii

Suport de curs pentru uzul studentilor

Cuptor: materialul probei și temperatura de lucru.

- Kanthal FeCrAl - – 1000 ^{O}C;
- Ni+ Cr – 1300 ^{O}C;
- Pt și aliaje Pt: 1750^{O}C;
- Mo: 2000^{O}C;

Suport de curs pentru uzul studentilor

Temperature	Type	Element	Atmosphere
-150 – -500°C	L81/264	Kanthal	inert, oxid., red., vac.
-150 – 1000°C	L81/264ER	Kanthal	inert, oxid., red., vac.
RT – 1000°C	L81/220	Kanthal	inert, oxid., red., vac.
RT – 1200°C	L81/IR	IR Heater	inert, oxid., red., vac.
RT – 1500°C	L81/230Pt	Precious Metal	inert, oxid., red., vac.
RT – 1600°C	L81/240	SiC	inert, oxid., red., vac.
RT – 1650°C	L81/240Rh	Precious Metal	inert, oxid., red., vac.
RT – 1750°C	L81/250	$MoSi_2$	inert, oxid., red., vac.
RT – 2000°C	L81/260	Graphite	inert., red., (oxid. up to 1750°C)
RT – 2400°C	L81/260	Graphite	inert., red., (oxid. up to 1750°C)
Special Furnaces			
RT – 1600/1750°C	L81/240/250 WV	$SiC/MoSi_2$	water vapor furnace
RT – 1100/1600°C	L81/IR/HF	IR/HF	high speed furnaces up to 100°C/s

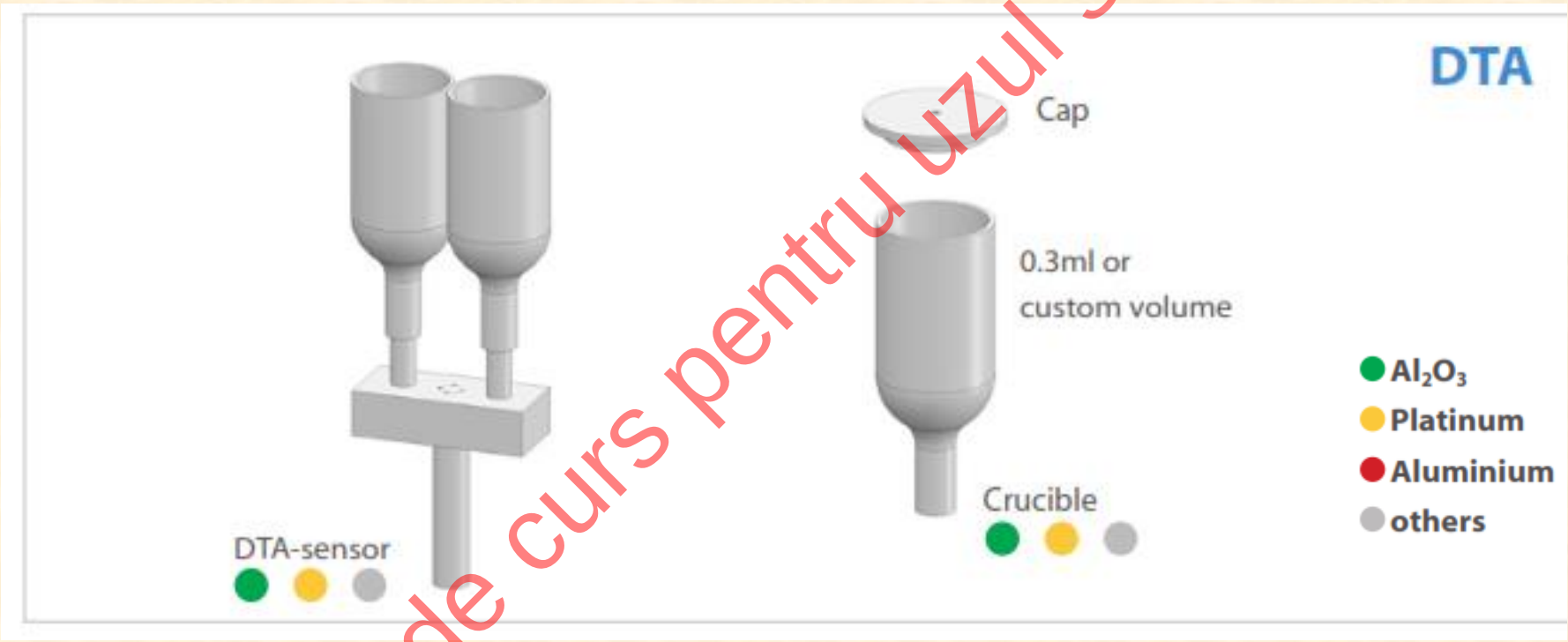
Suport de curs pentru uzul studentilor

Materialul de referință:

- Nu ar trebui să sufere evenimente termice;
- Nu trebuie să reacționeze cu suportul de probă sau cu termocuplul;
- Atât conductivitatea termică, cât și capacitate specifică a referinței trebuie să fie similare cu cele ale probei.

Suport de curs pentru uzul studentilor

Creuzete și suporturi de probă



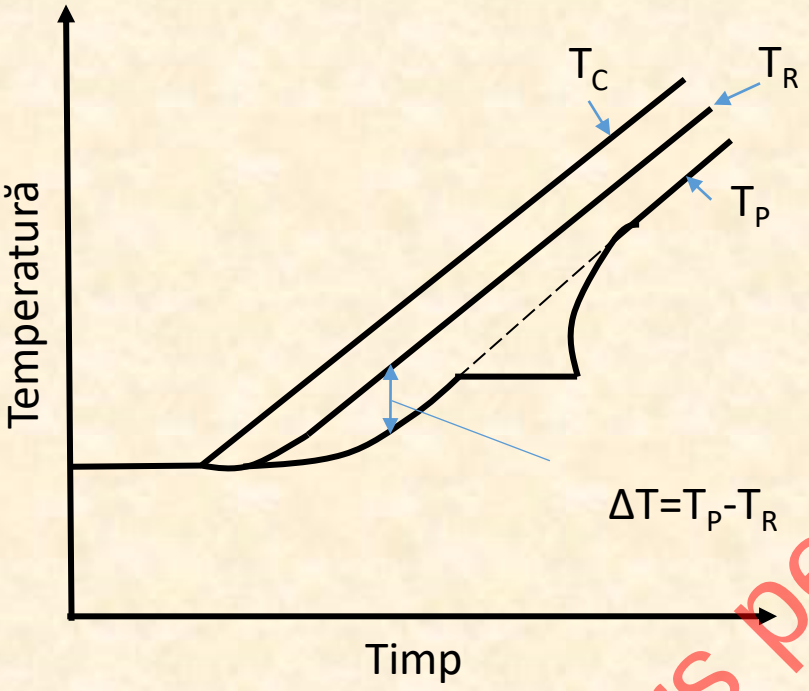
Linsesz

Suport de curs pentru uzul studentilor

Înregistrarea diferenței dintre temperatura probei și cea a referinței funcție de temperatură conduce la obținerea curbelor diferențiale de analiză termică.

$\Delta T = T_P - T_R$ funcție de temperatură

Suport de curs pentru uzul studentilor

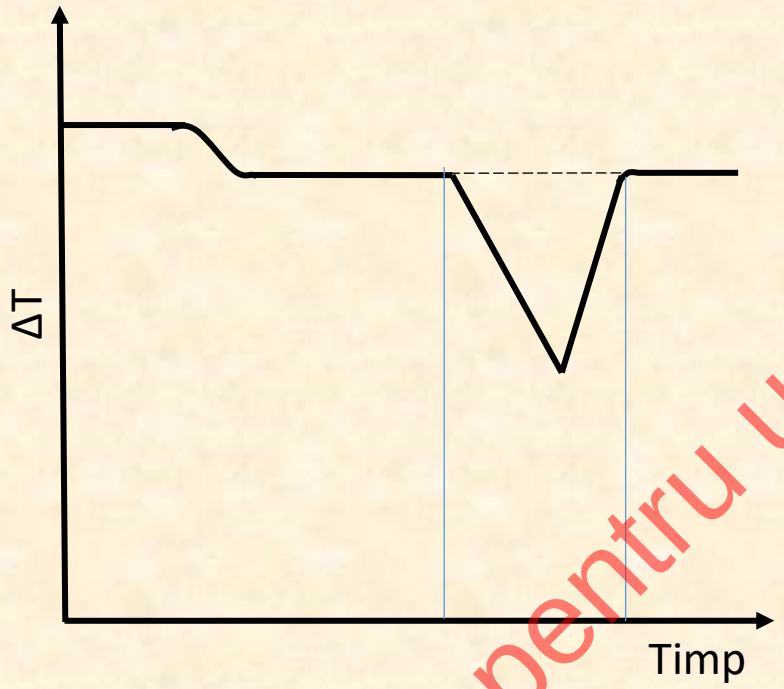


Modificarea temperaturii cuptorului (T_C), referinței (T_R) și a probei (T_P) în timp

Variația temperaturilor înregistrate în timp:

- T_C - temperatura cuptorului înregistrata în timpul încălzirii cu o viteza constanta;
- T_R - temperatura referinței
- T_P - temperatura probei înregistrata în timp.

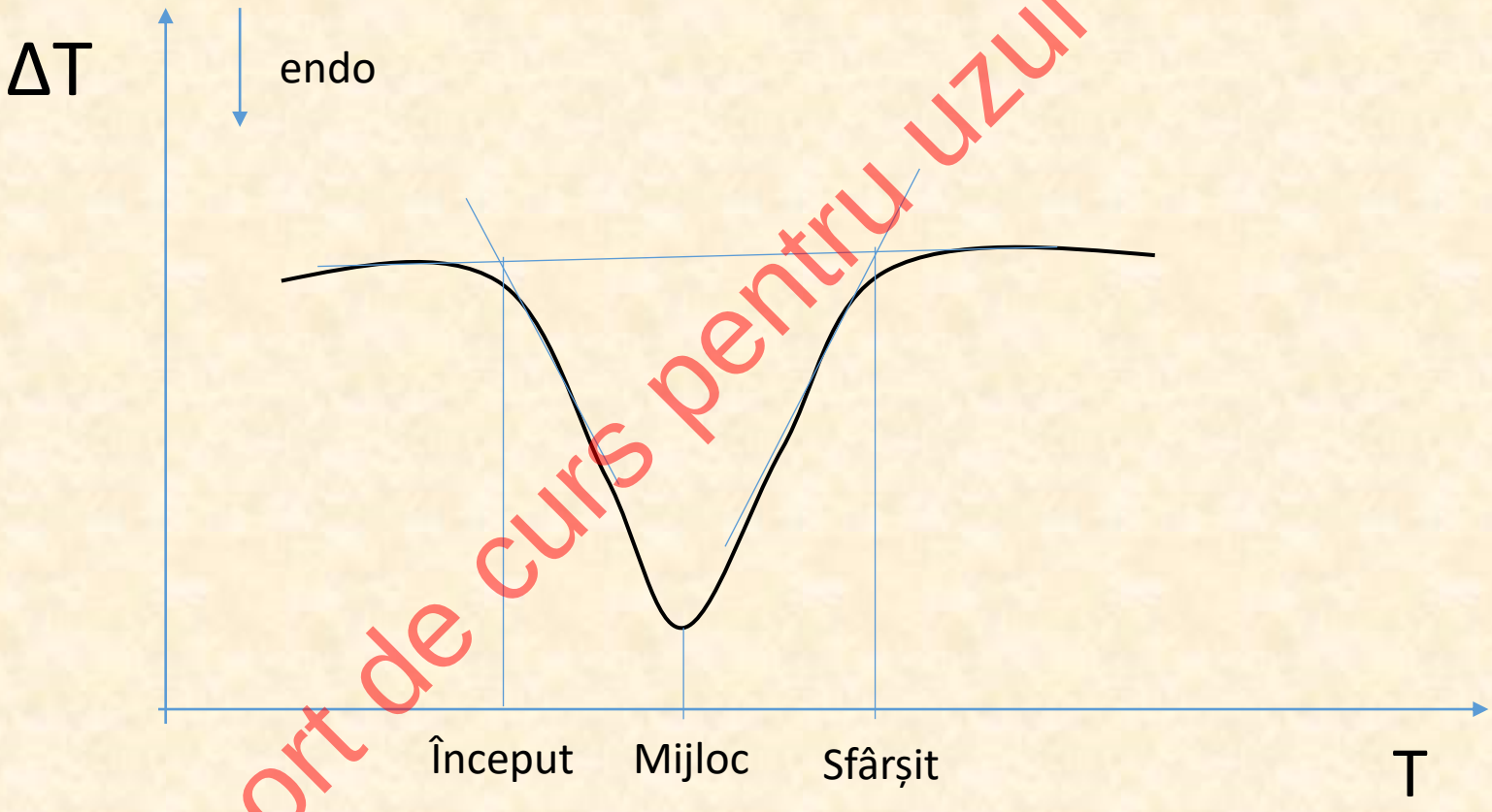
Suport de curs pentru uzul studentilor



Modificarea diferenței de temperatură (ΔT) înregistrată în timp

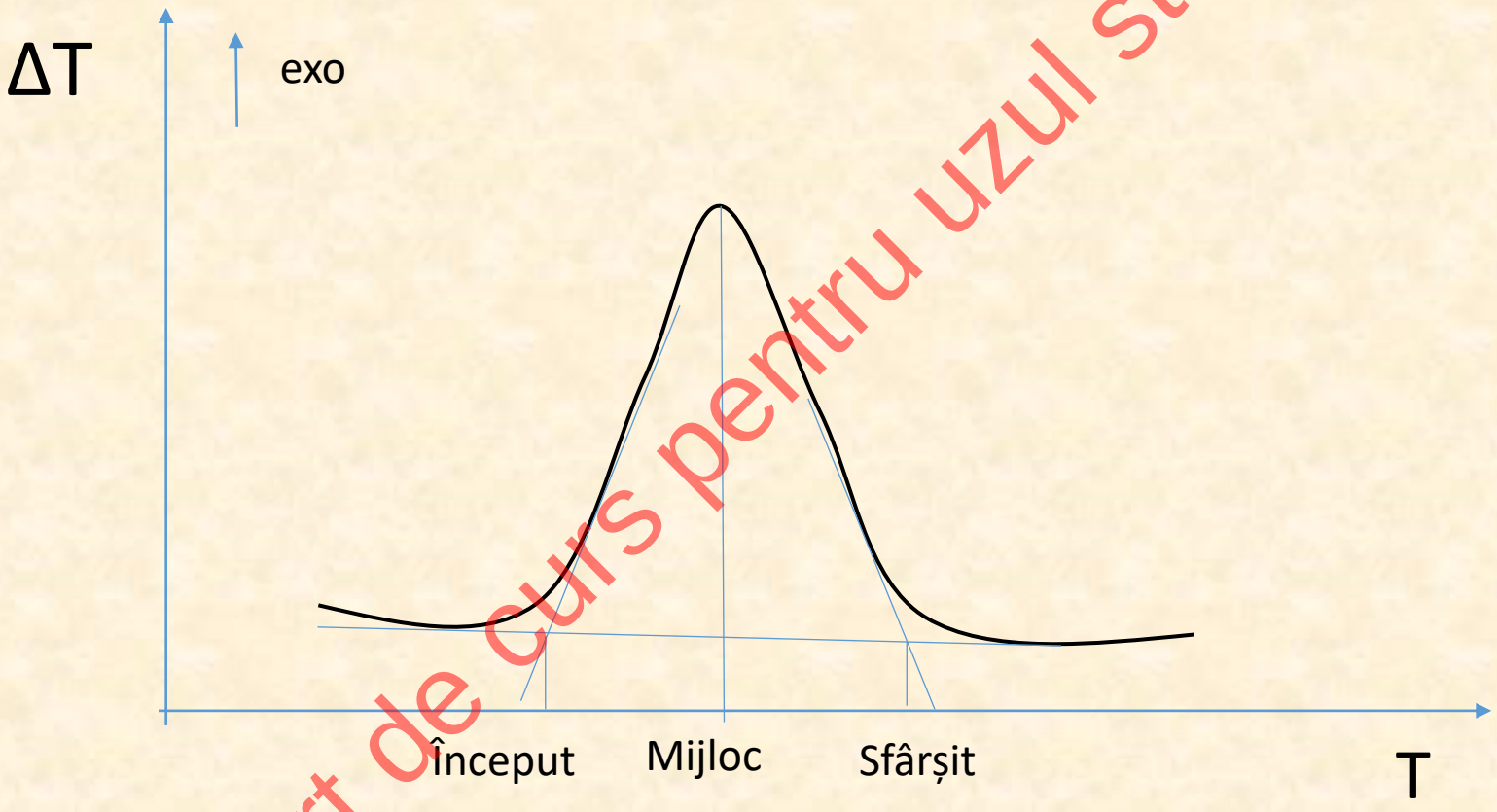
Suport de curs pentru uzul studentilor

Eveniment endoterm: topire – $T_P < T_R$

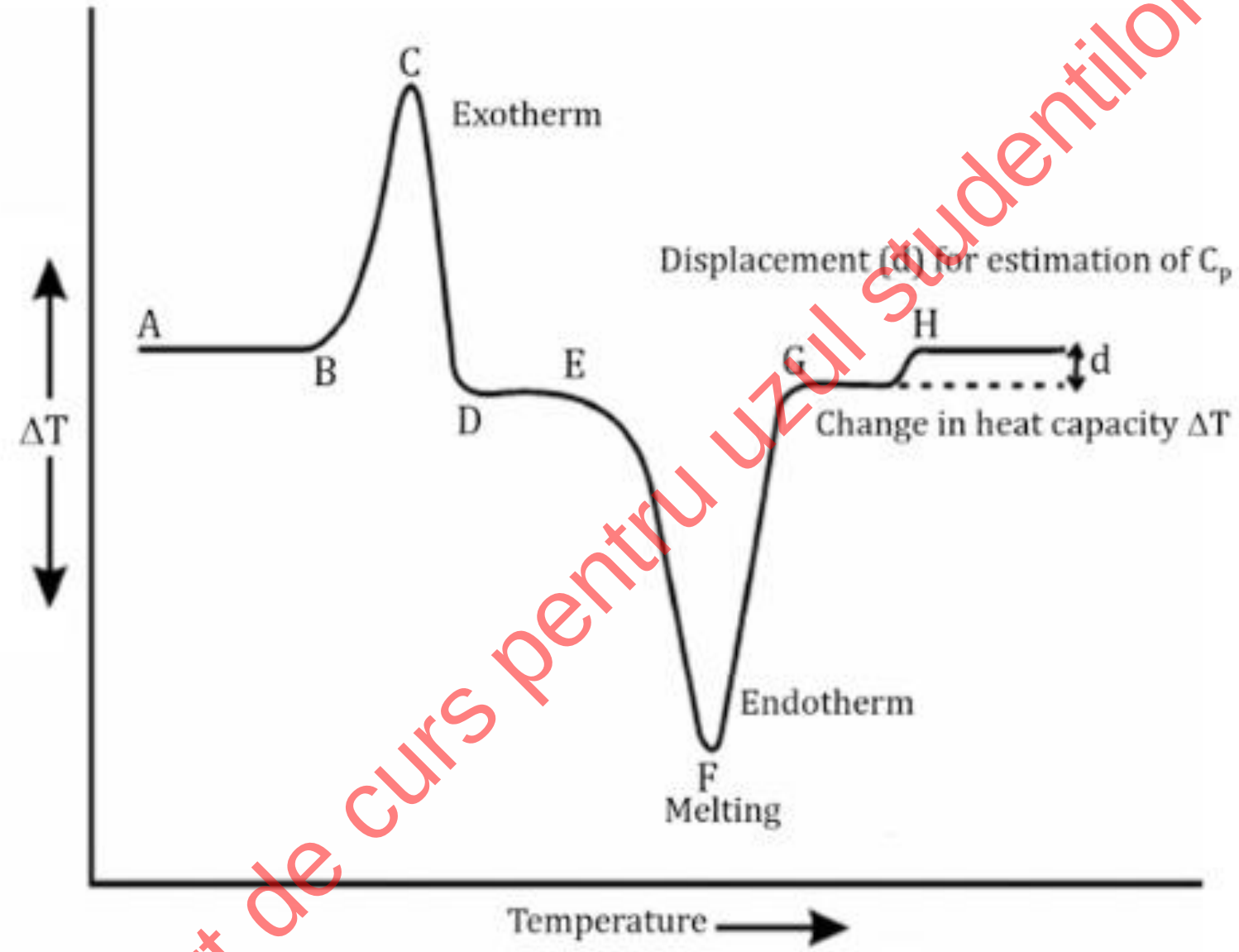


Suport de curs pentru uzul studentilor

Eveniment exoterm: oxidare $T_P > T_R$



Suport de curs pentru uzul studentilor

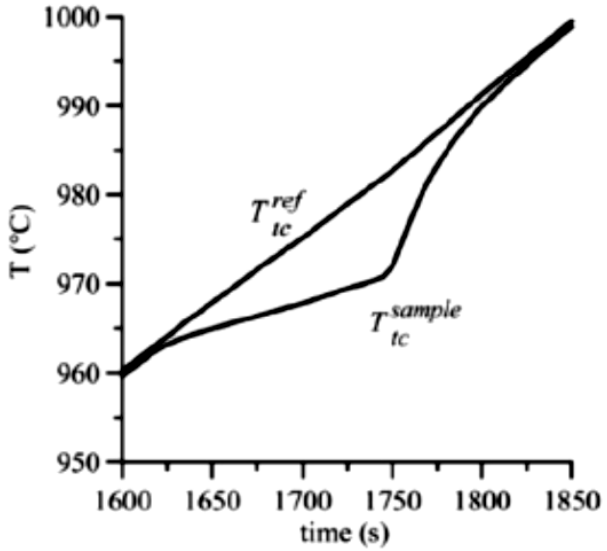


Reprezentare schematică a unei curbe DTA

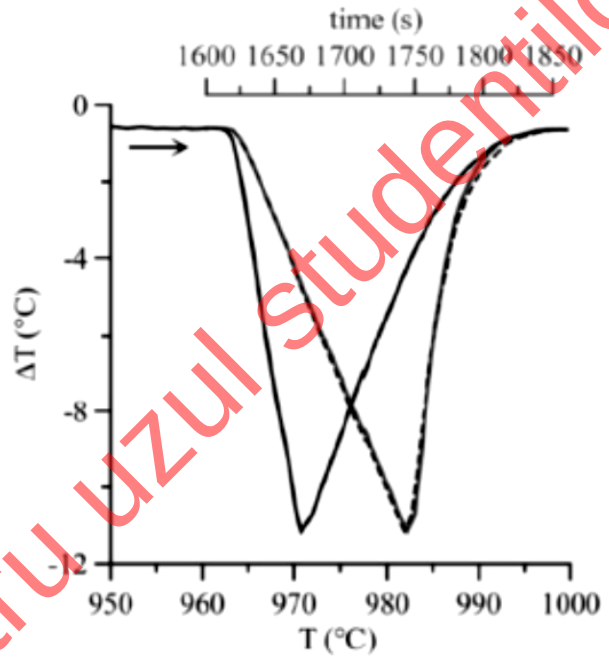
Suport de curs pentru uzul studentilor

https://www.youtube.com/watch?v=TocRAMuk7sw

Suport de curs pentru uzul studentilor



(a)

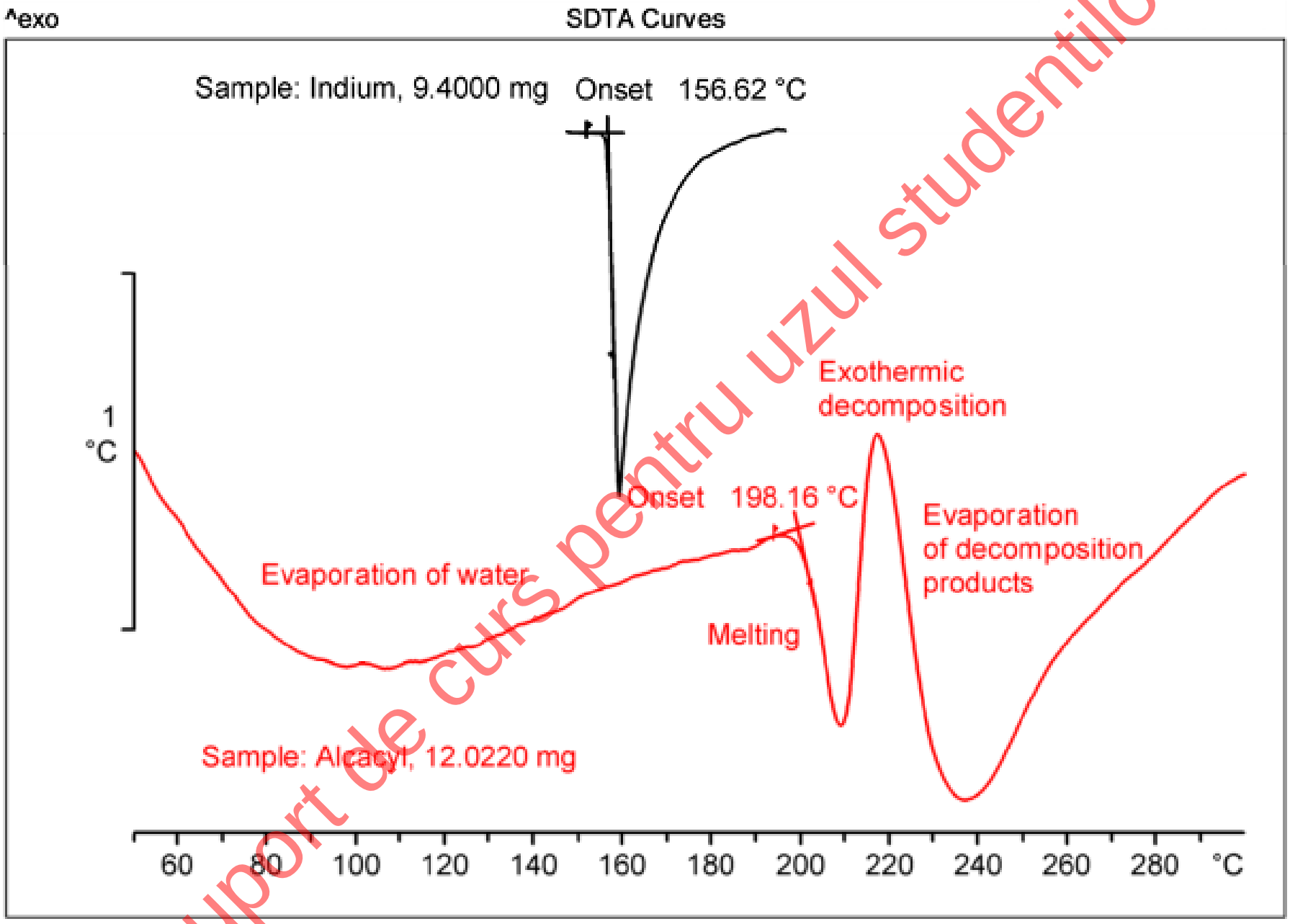


(b)

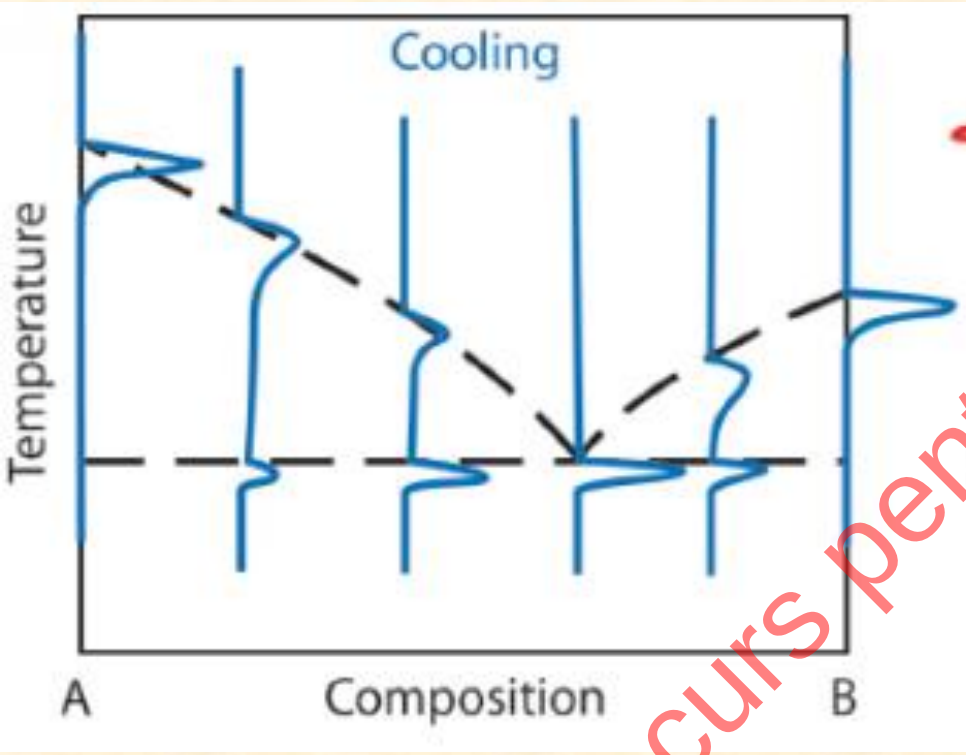
Curbă DTA înregistrată în timpul încălzirii Ag pur (cu 10 K/min): (a) temperatura probei și a referinței și (b) semnalul DTA înregistrat funcție de timp și temperatură

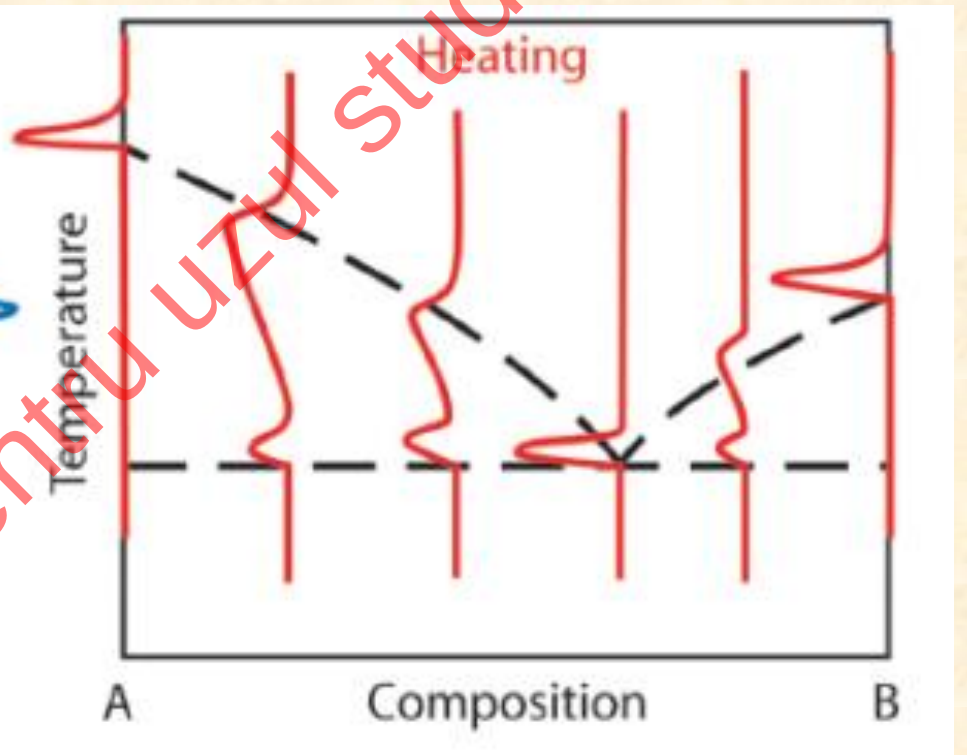
G. Klancnic et all. Materials and Geoenvironment, Vol. 57, No. 1, pp. 127–142, 2010

Suport de curs pentru uzul studenților



Suport de curs pentru uzul studentilor





Suport de curs pentru uzul studentilor

Echipamentul pentru DTA este

utilizat în special pentru măsurători

calitative în domenii ca:

- ❑ studiul materialelor;
- ❑ domeniul farmaceutic;
- ❑ chimie;
- ❑ studiul polimerilor.



Analizor pentru analiză termică diferențială - Linseis

Suport de curs pentru uzul studentilor

Fenomenele ce cauzează modificări ale temperaturii:

Fizice:

- Absorbție (exotermic)
- Desorbție(endotermic)
- Modificări structurale (endo sau exotermic)
- Cristalizare (exotermic)
- Topire (endotermic)
- Vaporizare (endotermic)
- Sublimare (endotermic)

Suport de curs pentru uzul studenților

Fenomenele ce cauzează modificări ale temperaturii:

Chimice:

- Oxidare (exotermic)
- Reducere (endotermic)
- Reacții de descompunere (endo sau exotermic)
- Transformări în stare solidă (endo sau exotermic)

Suport de curs pentru uzul studenților

ATD este utilizată pentru:

- Identificarea temperaturilor de topire și solidificare;
- Identificarea temperaturii tranziției vitroase;
- Analiză cantitativă;
- Controlul calității – ATD este foarte utilizată în controlul calității unui număr mare de materiale și substanțe cum ar fi: metale, textile, cimenți, pământ, rășini etc.

Suport de curs pentru uzul studentilor

Factori ce influențează aspectul curbelor DTA

- Analiza termică diferențială poate fi influențată de factori ce depind de:

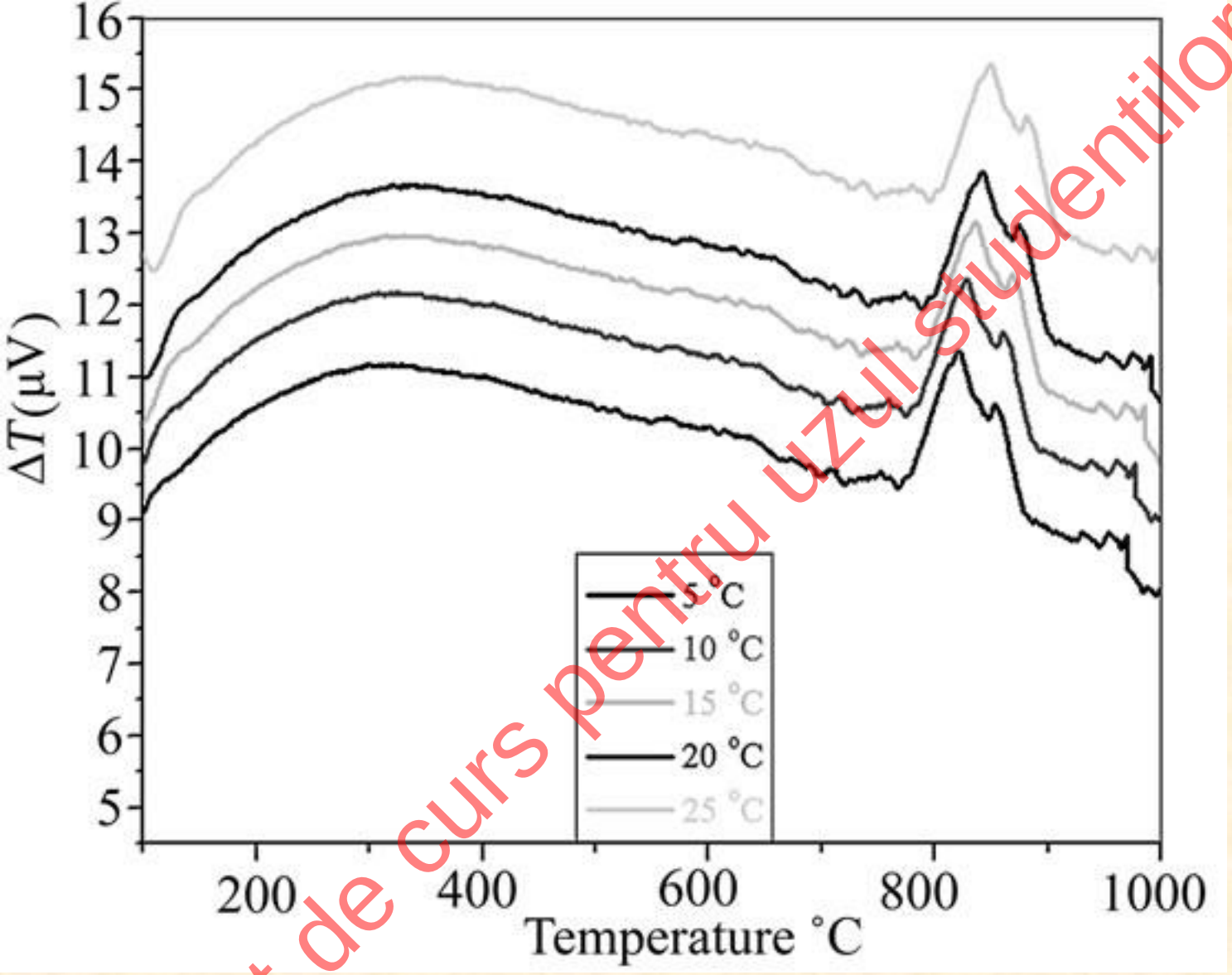
a) Aparat;
b) Probă;
c) Factori fizici
d) Factori chimici

Suport de curs pentru uzul studentilor

Factori ce depind de aparat:

- atmosfera cuptorului;
- dimensiunea și forma cuptorului;
- materialul suportului probei;
- viteza de încălzire utilizată;
- localizarea termocuplului;
- dimensiunea sau forma suporturilor probelor;
- materialul suportului probei;
- sensibilitatea sistemului de înregistrare;
- proiectare instrumentală.

Suport de curs pentru uzul studentilor



Variația temperaturii de solidificare cu viteza de încălzire a unui material ceramic

Avadhesh Kumar Yadav et al. **New Journal of Glass and Ceramics** Vol.2 No.3(2012), Article ID:21447,6

Suport de curs pentru uzul studentilor

Factori ce depind de probă:

- masa probei;
- conductivitatea termică;
- capacitatea calorică;
- densitatea;
- gradul de cristalinitate;
- coeficientul de contracție;
- fluiditatea;
- dimensiunea particulelor (probe sub formă de pulbere).

Suport de curs pentru uzul studentilor

Factori fizici

afectează curba exotermă:

1. Adsorbție.
2. Schimbarea structurii cristaline.
3. Cristalizarea.

afectează curba endotermă:

1. Desorbție.
2. Schimbarea structurii cristaline.
3. Topirea.
4. Vaporizare.
5. Sublimarea.

Suport de curs pentru uzul studentilor

Factori chimici

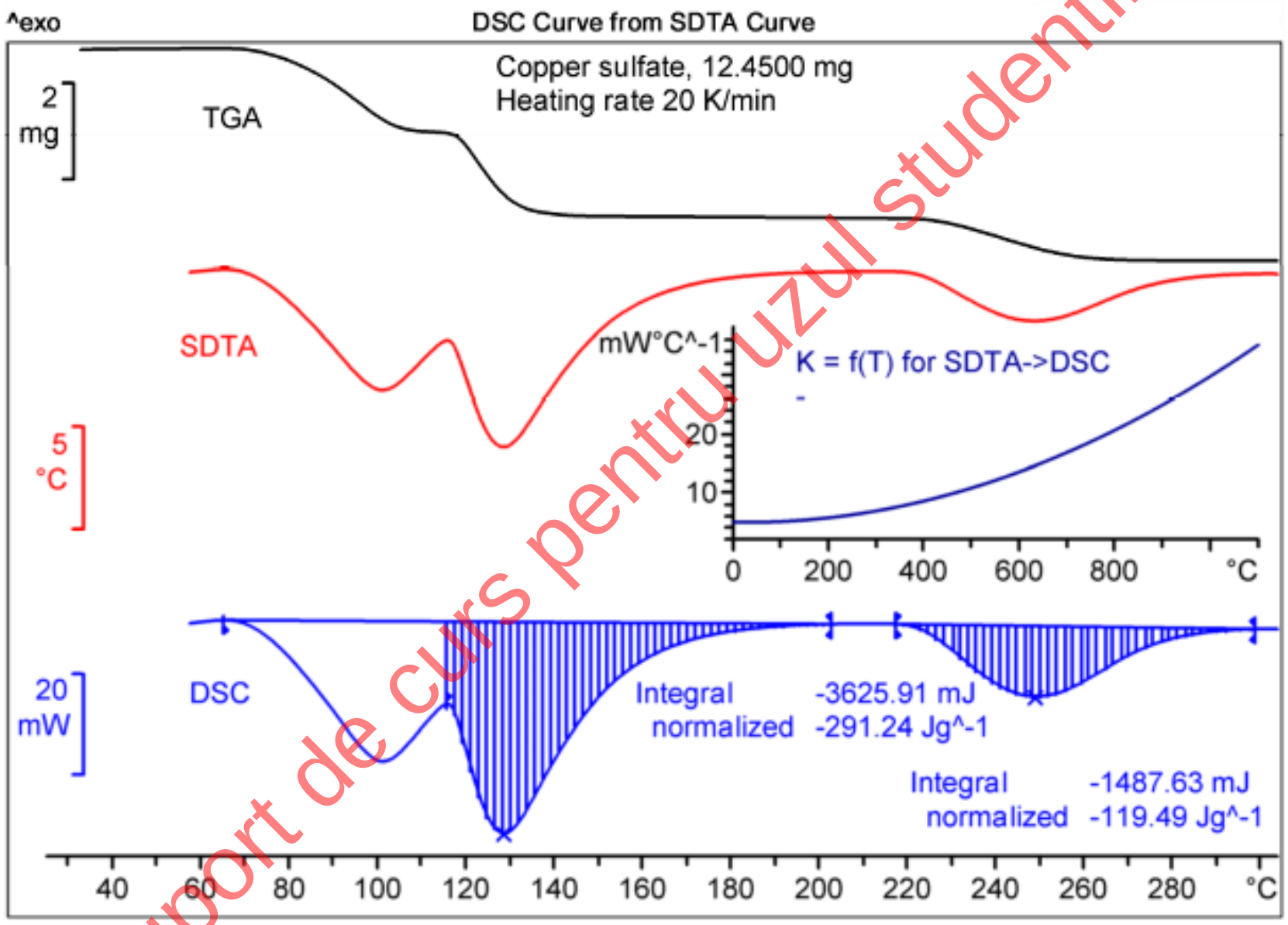
afectează curba exotermă:

1. Oxidare.
2. Reacții în stare solidă.

afectează curba endotermă:

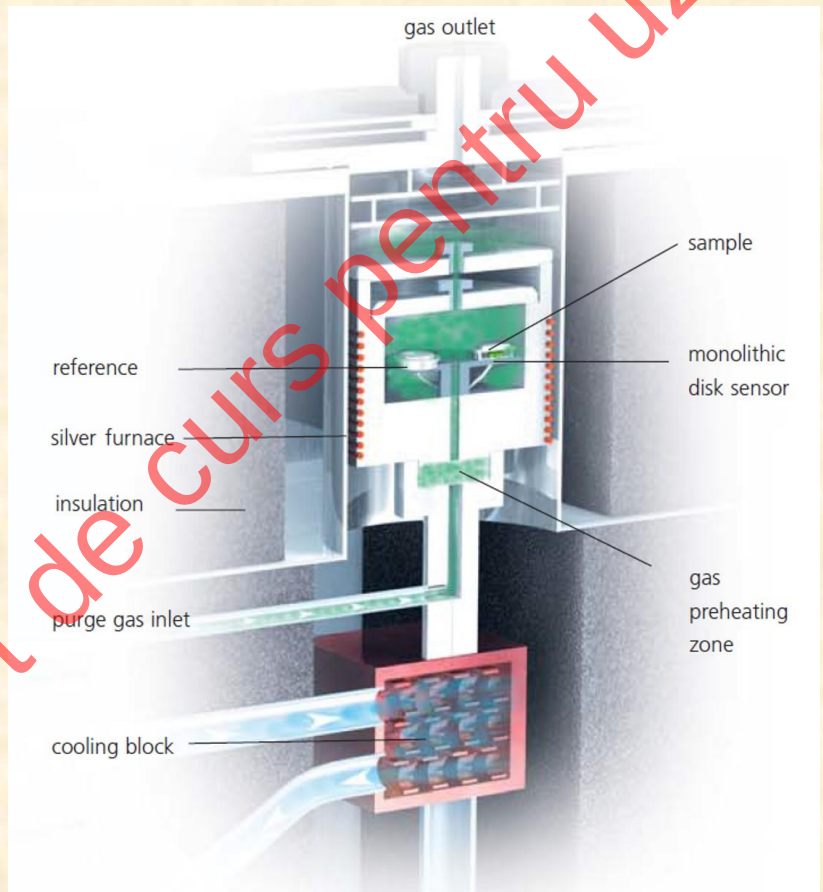
1. Reducere.
2. Reacții în stare solidă.

Suport de curs pentru uzul studentilor



Suport de curs pentru uzul studentilor

Analiza calorimetrică diferențială cu baleiaj (DSC)



Suport de curs pentru uzul studentilor

7.1. Introducere

- ✓ Această tehnică de analiză a fost dezvoltată de E.S. Watson și M.J.O'Neill în anul 1962;
- ✓ A fost introdusă în tehnică la Conferința de Chimie analitică și Spectroscopie aplicată din Pittsburg;
- ✓ Primul calorimetru diferențial cu baleiaj a fost utilizat în Biochimie și a fost realizat de P.L. Privalov în 1964.

Suport de curs pentru uzul studentilor

DSC: Definiții

- Un ***calorimetru*** măsoară căldura în sau dintr-o probă.
- Un ***calorimetru diferențial*** măsoară căldura unei probe în raport cu o referință.
- Un ***calorimetru diferențial cu baleiaj*** face toate cele de mai sus, în plus, încălzește/ răcește proba utilizând un program de temperatură controlat.

Suport de curs pentru uzul studentilor

.

Calorimetrul diferenţial cu baleiaj (DSC) măsoară fluxul de căldură dintre o proba şi o referinţă, supuse aceluiaşi program termic.

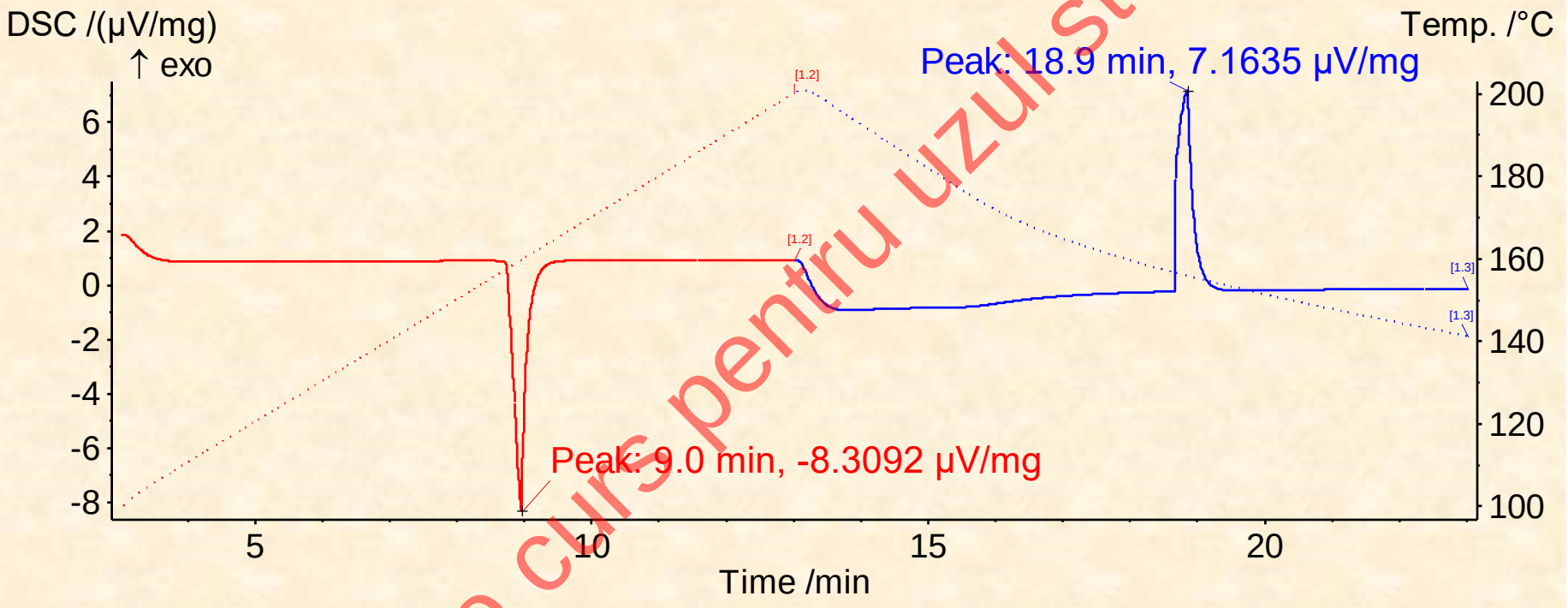


Suport de curs pentru uzul studentilor

- Variația fluxului de căldură este înregistrată în funcție de ***timp*** sau ***temperatură*** pentru a da o termogramă;

Suport de curs pentru uzul studentilor

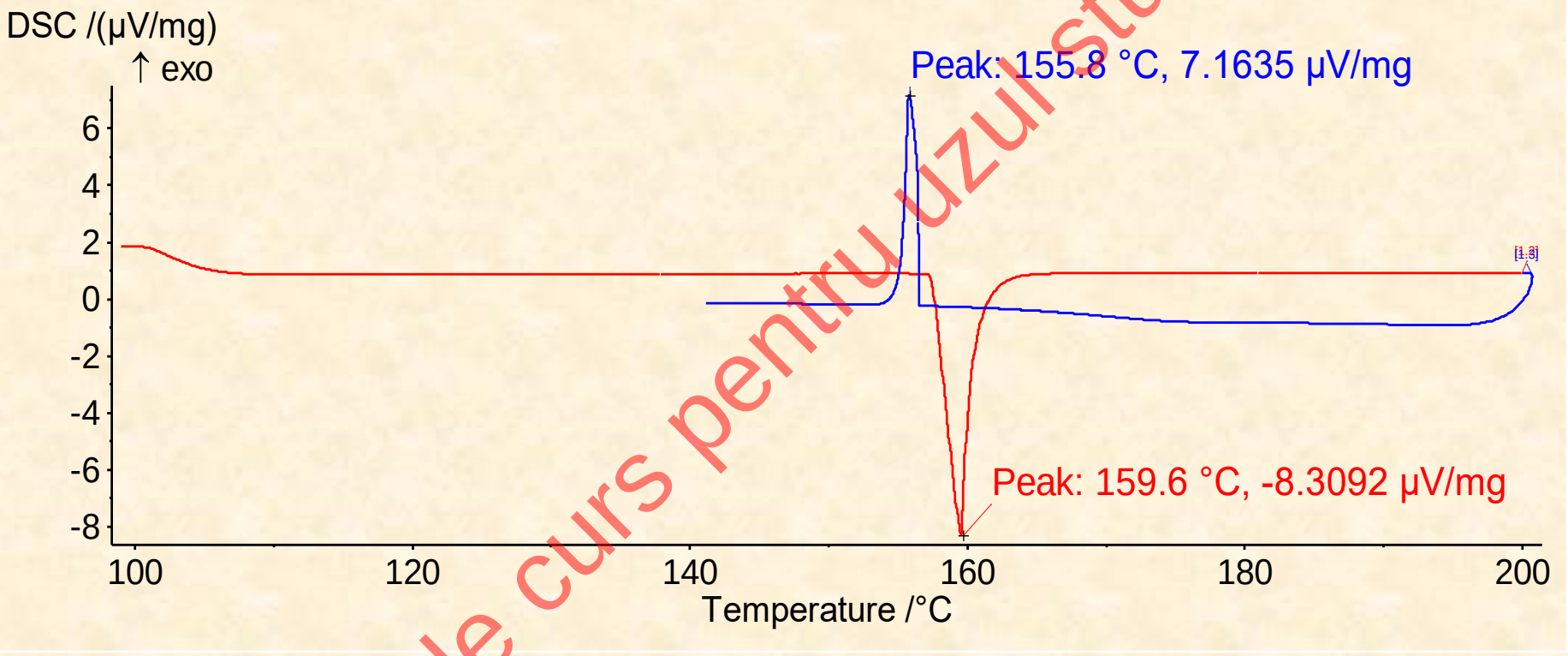
Variația fluxului de căldură exprimată funcție de timp



Termogramă DSC ilustrând topirea și solidificarea In pur

Suport de curs pentru uzul studenților

Variația fluxului de căldură exprimată funcție de temperatură

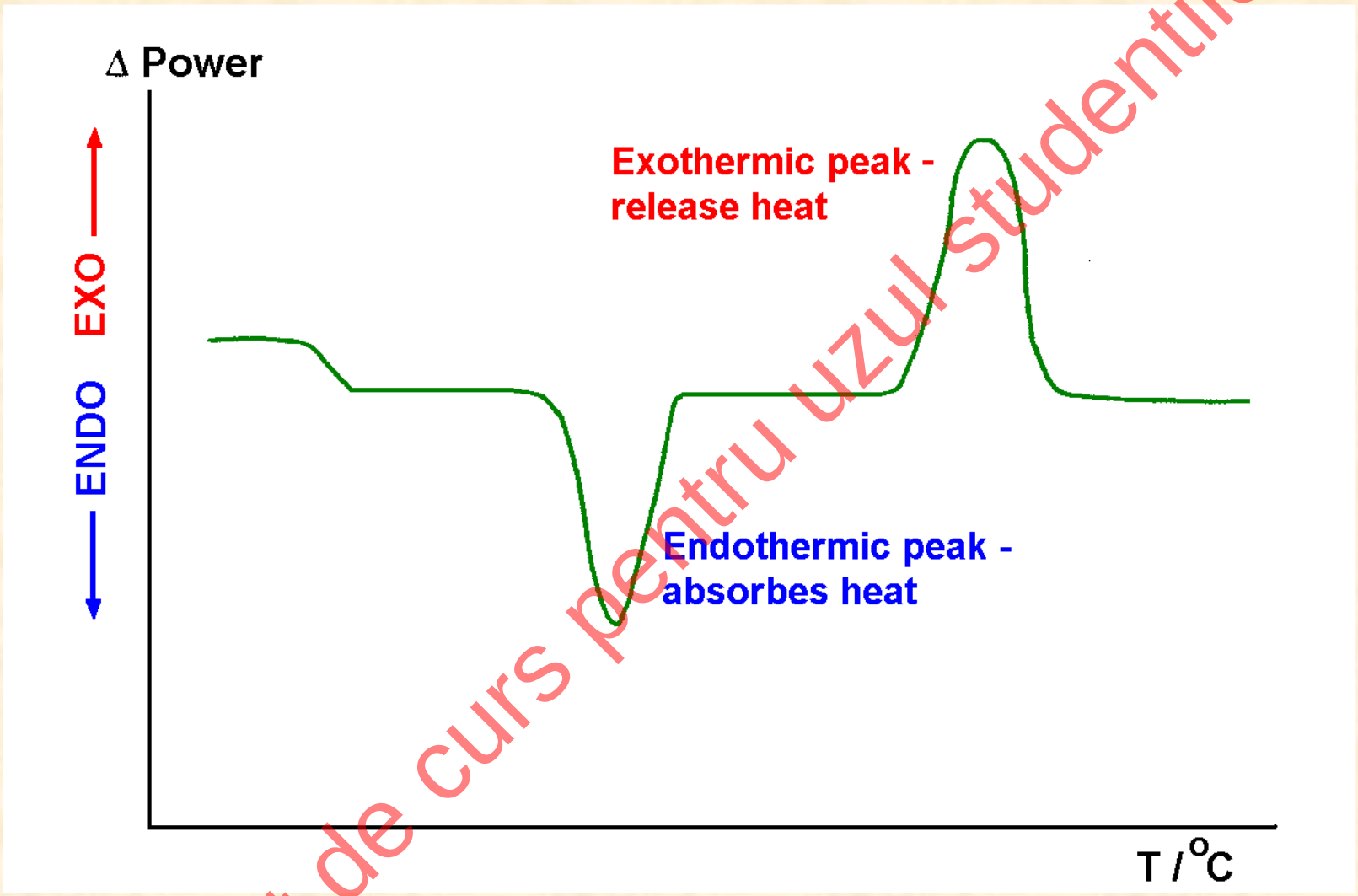


Termogramă DSC ilustrând topirea și solidificarea In pur

Suport de curs pentru uzul studenților

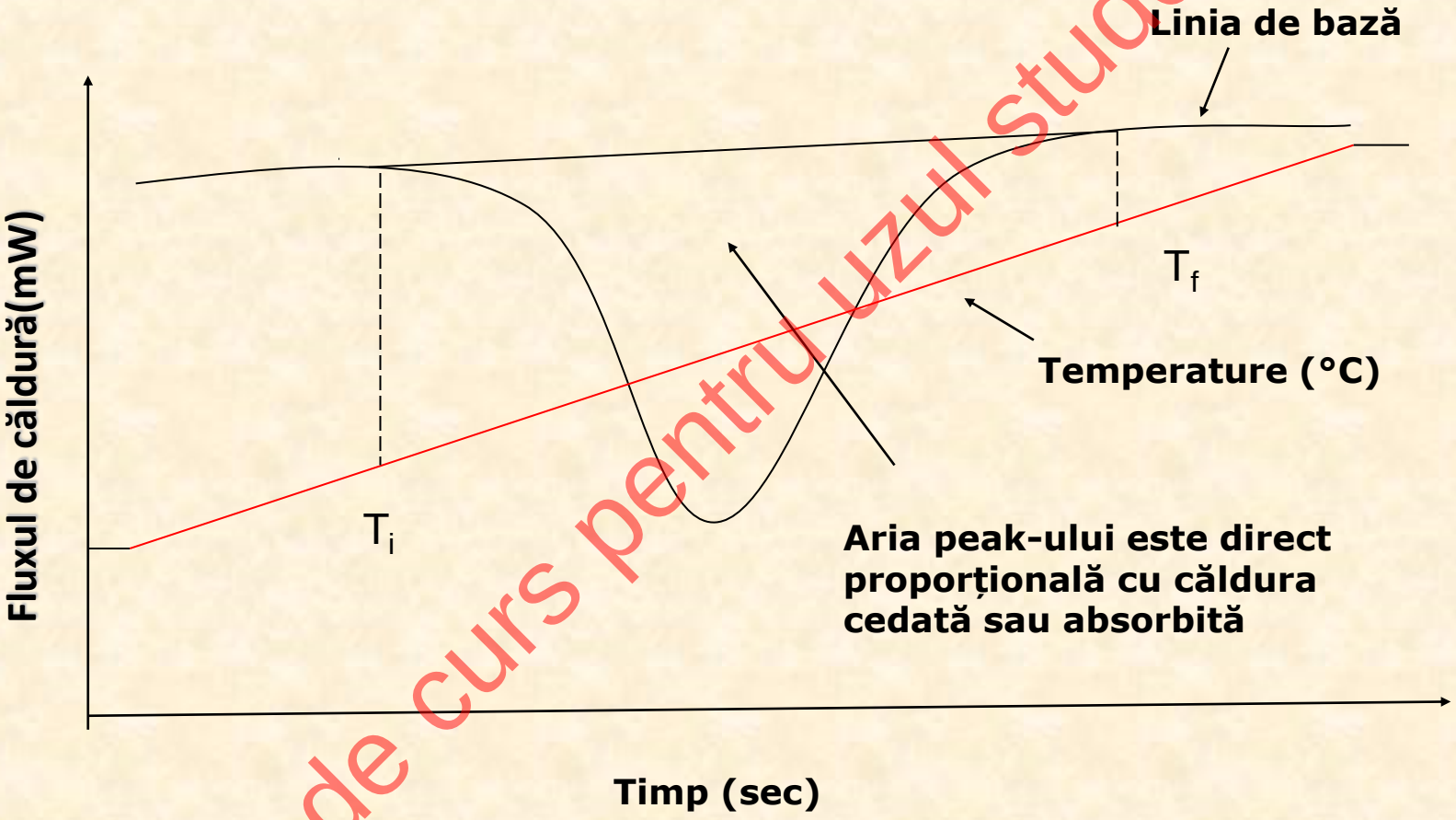
- Abaterea de la linia de bază observată de-asupra acesteia se numește transformare ***exotermă*** iar cea de sub linia de bază, transformare ***endoterma***;

Suport de curs pentru uzul studentilor



Termograma DSC ce indică o transformare endotermă și una exotermă

Suport de curs pentru uzul studentilor

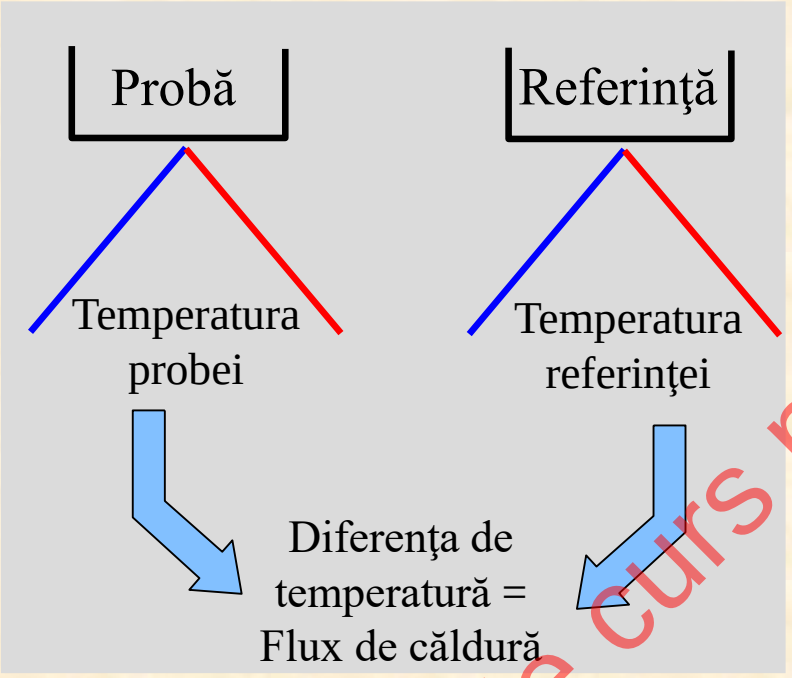


Suport de curs pentru uzul studentilor

- Aria peak-ului înregistrat în timpul transformării este direct proporțională cu căldura cedată sau absorbită, iar înălțimea curbei este direct proporțională cu viteza transformării.

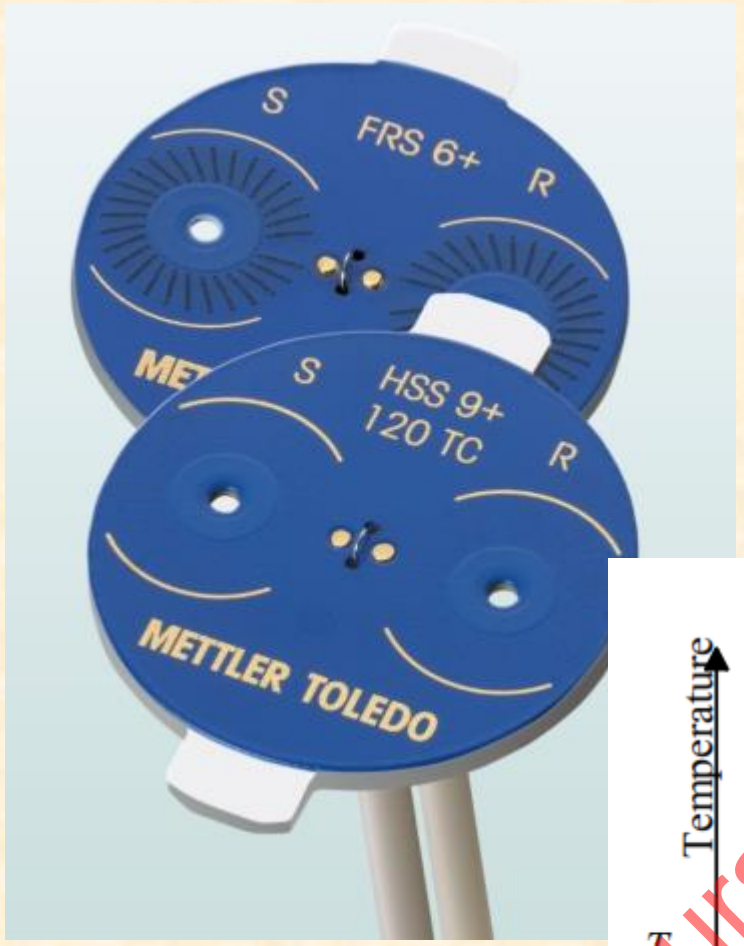
Suport de curs pentru uzul studentilor

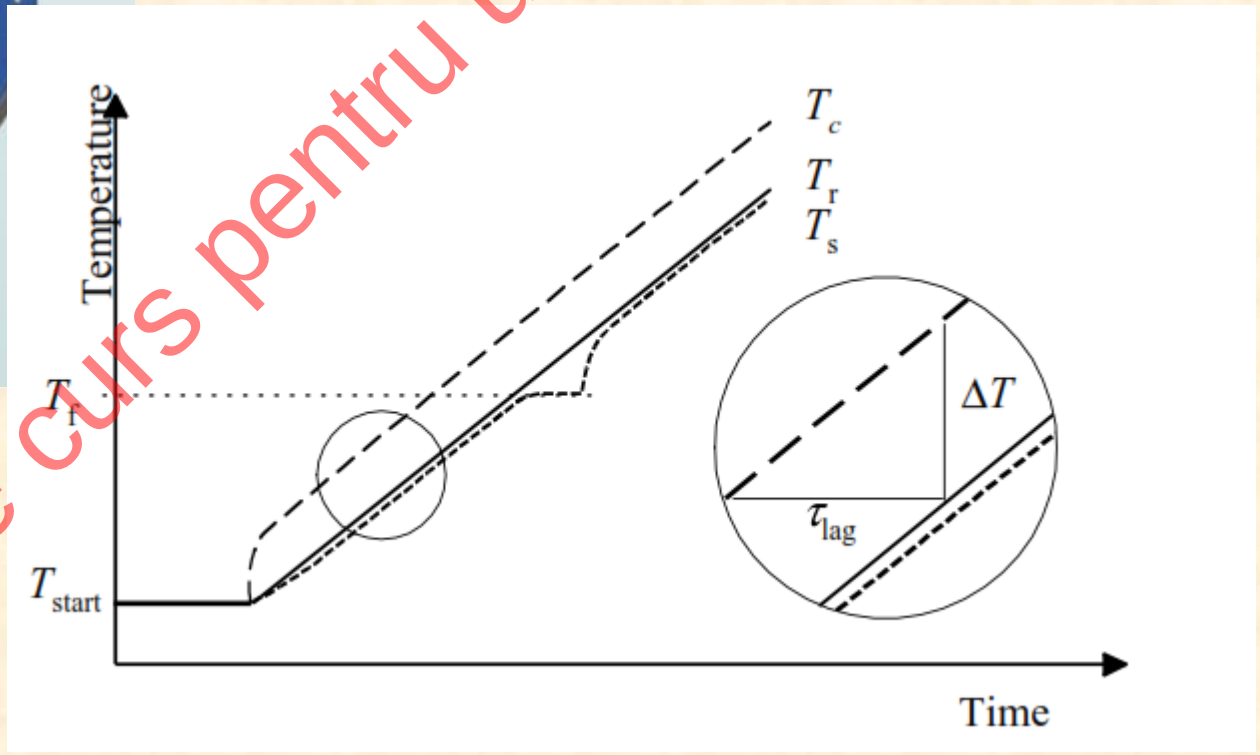
7.2 Principiu de funcționare



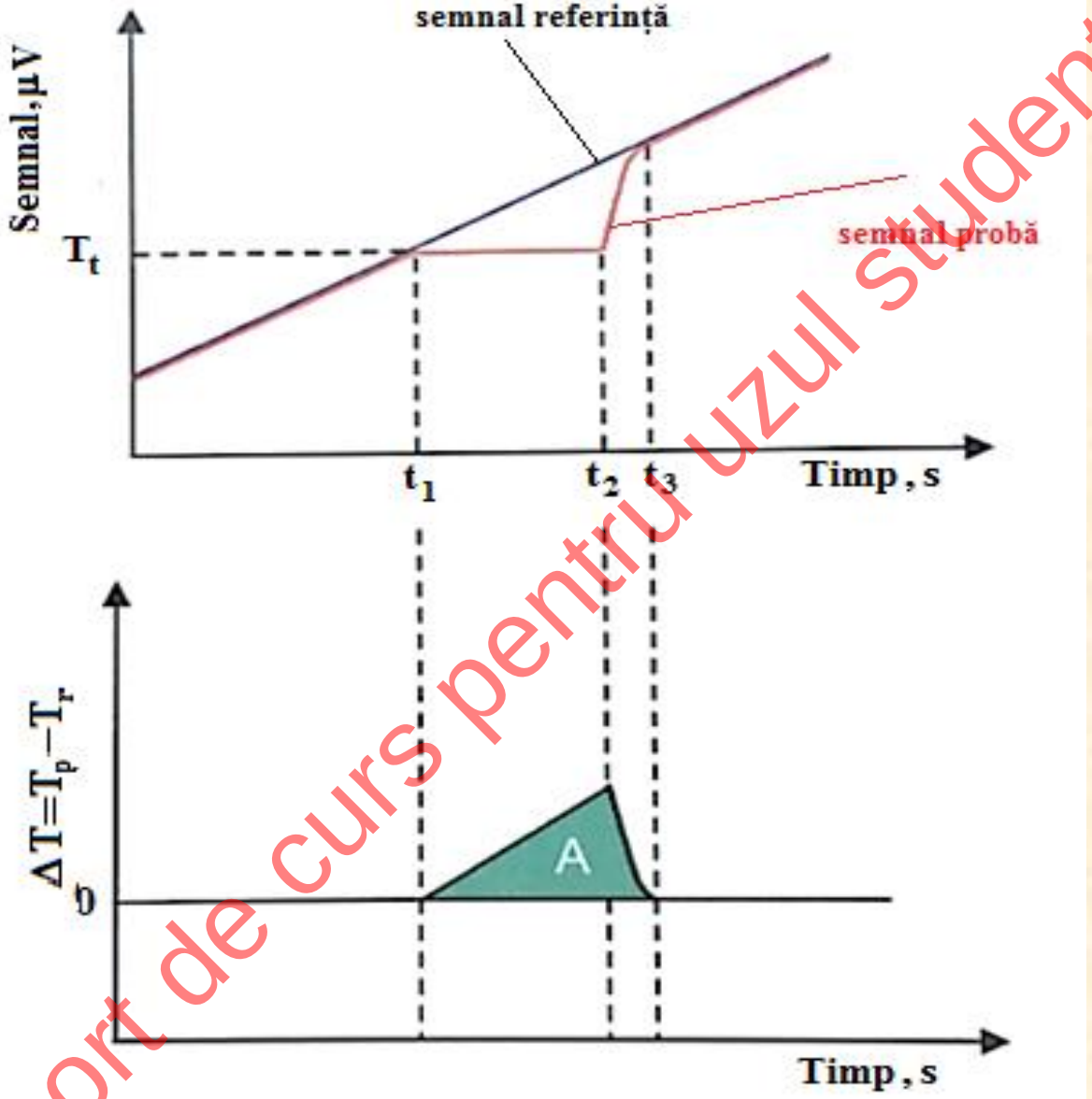
Pentru aceasta tehnică de analiză termică, proba de analizat împreuna cu o referință sunt supuse aceluiași program de încălzire-răcire în calorimetrul DSC.

Suport de curs pentru uzul studentilor

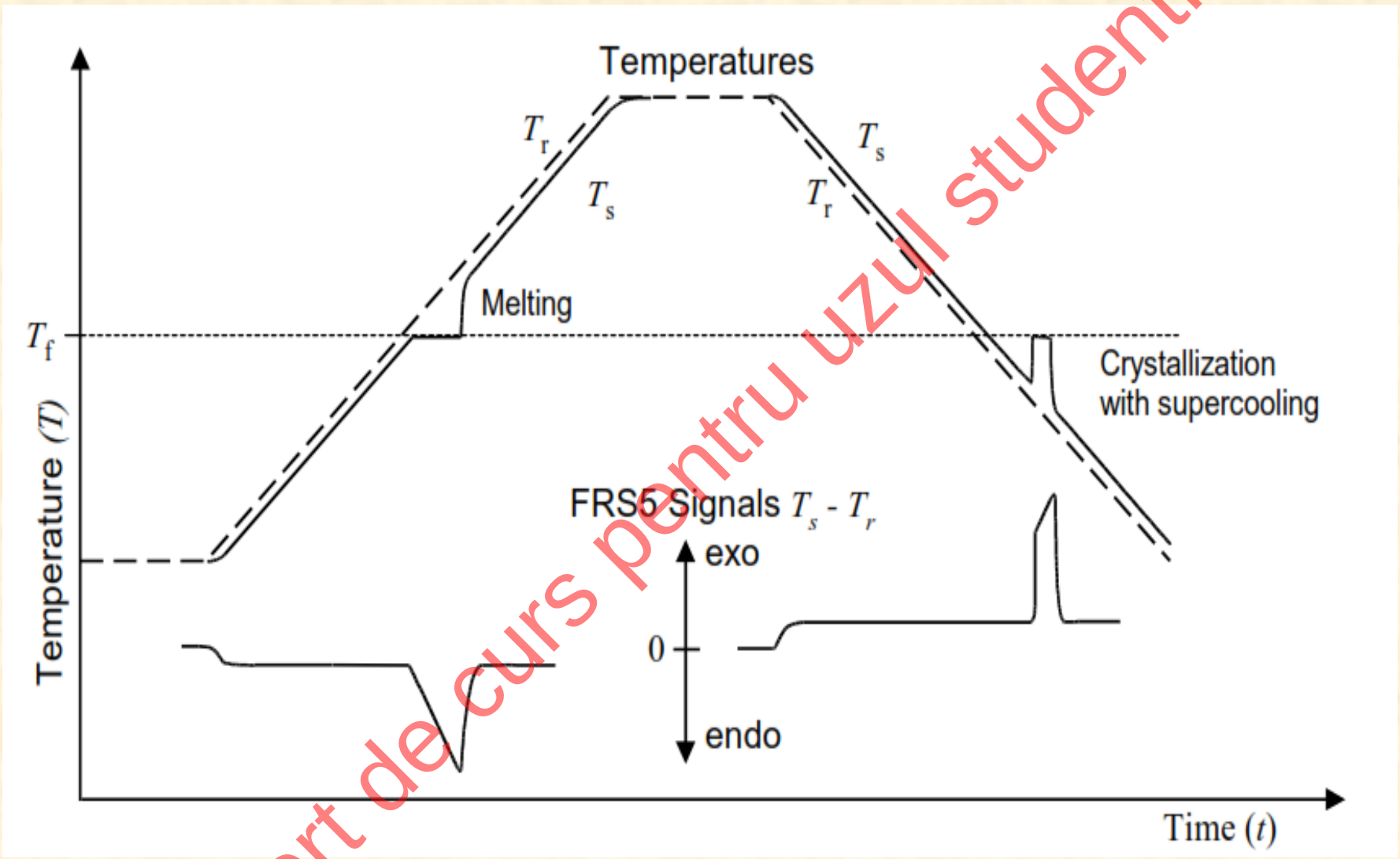




Suport de curs pentru uzul studentilor



Suport de curs pentru uzul studentilor

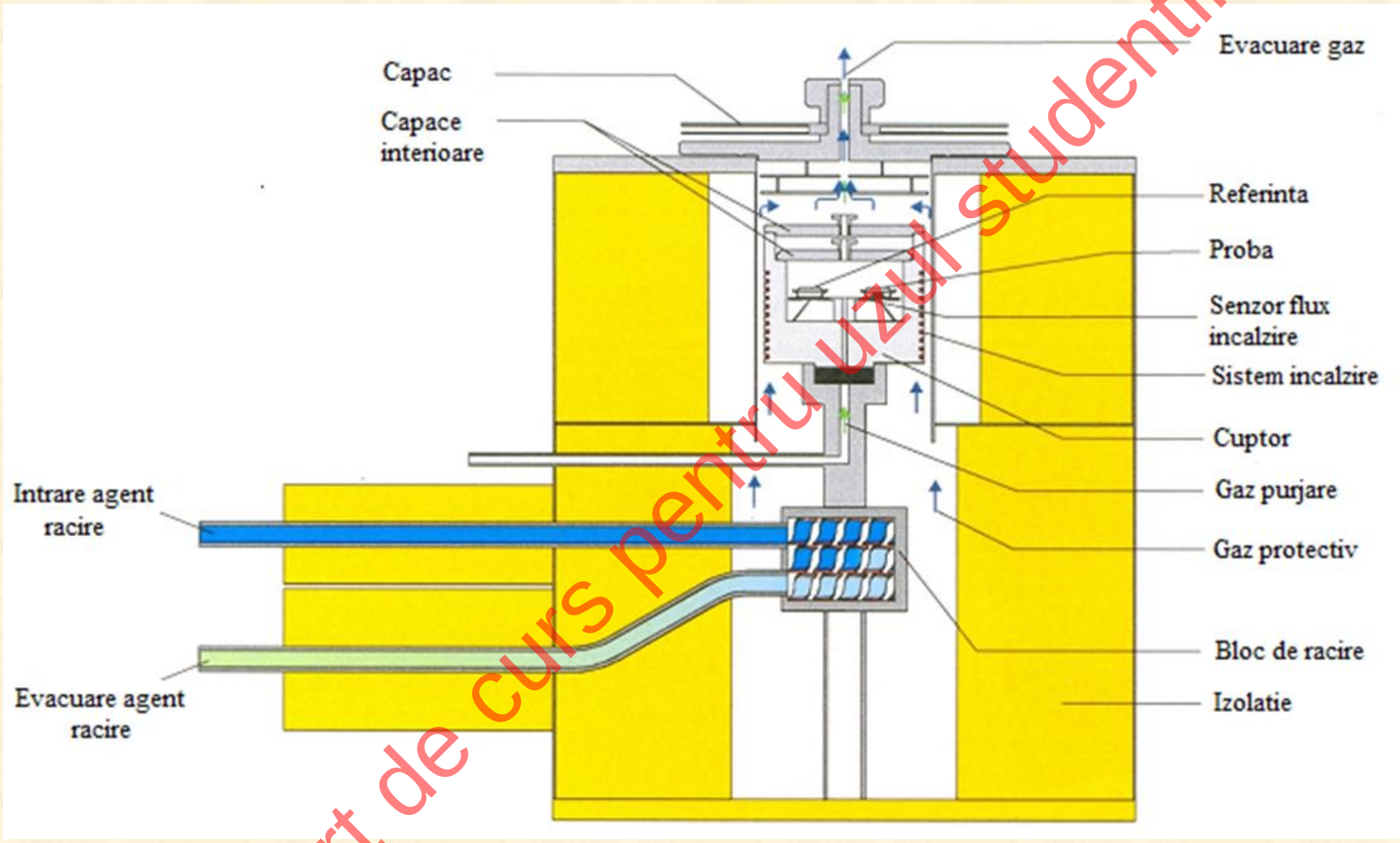


Suport de curs pentru uzul studentilor

Mod de lucru

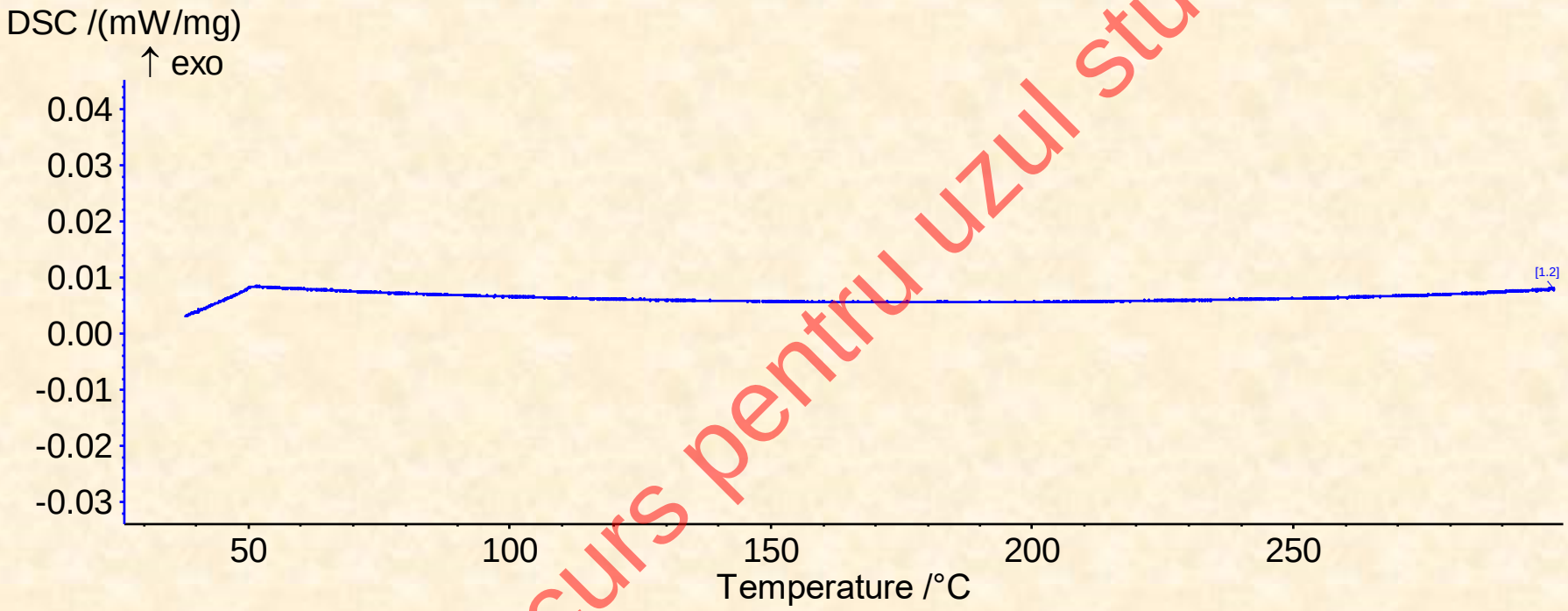
- Proba de analizat se introduce în creuzet iar creuzetul împreună cu referința (de cele mai multe ori un creuzet gol) se introduc in cuptorul calorimetrului.
- Sistemul de încălzire este format dintr-o rezistență electrică.
- Temperatura probei, a referinței si a cuptorului sunt măsurate cu ajutorul a trei termocuple.
- Măsurătoarea are loc în atmosferă de gaz protector pentru a nu periclita rezultatele.
- Răcirea este asigurata de un intracooler sau de azot lichid.

Suport de curs pentru uzul studentilor



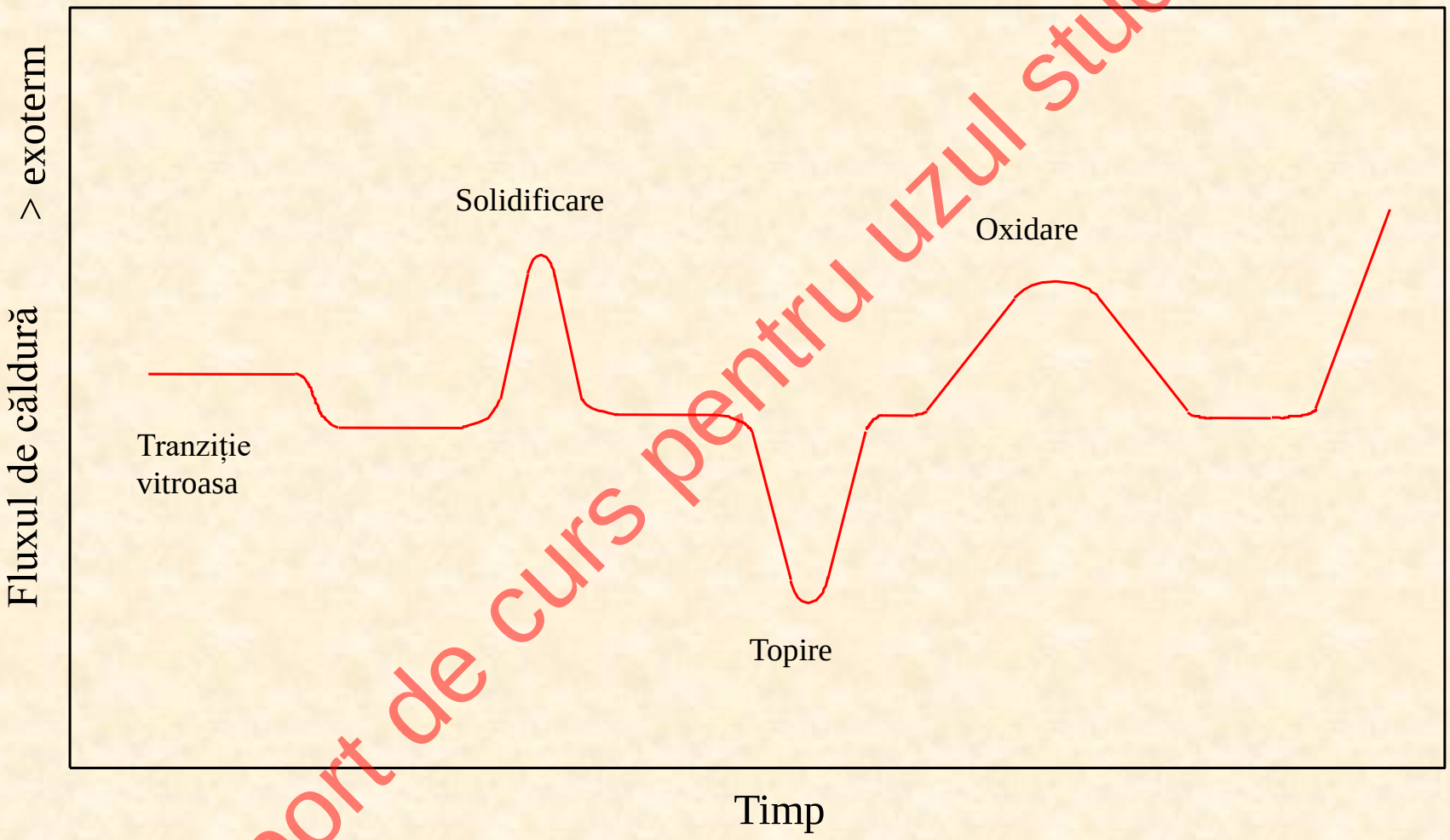
Schema constructivă a calorimetrului DSC F3 Maia

Suport de curs pentru uzul studentilor



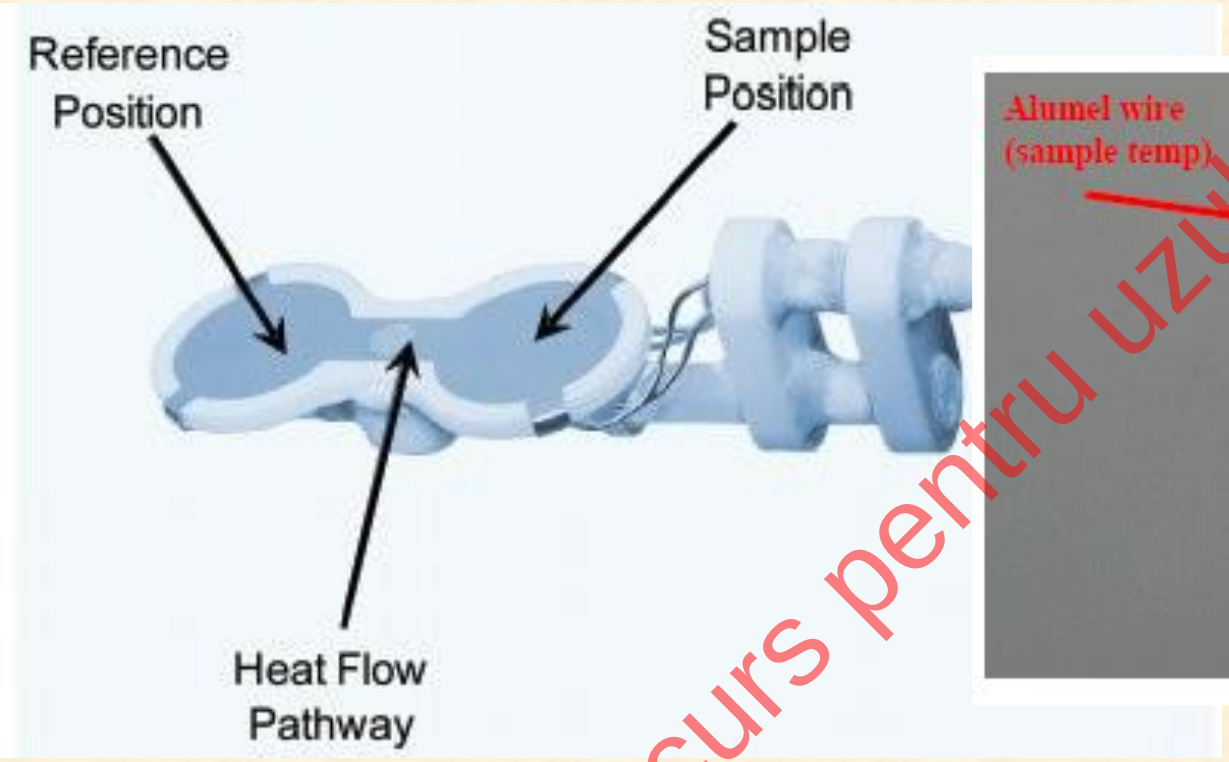
Variația fluxului de căldura cu temperatura pentru un aliaj pe bază de Fe

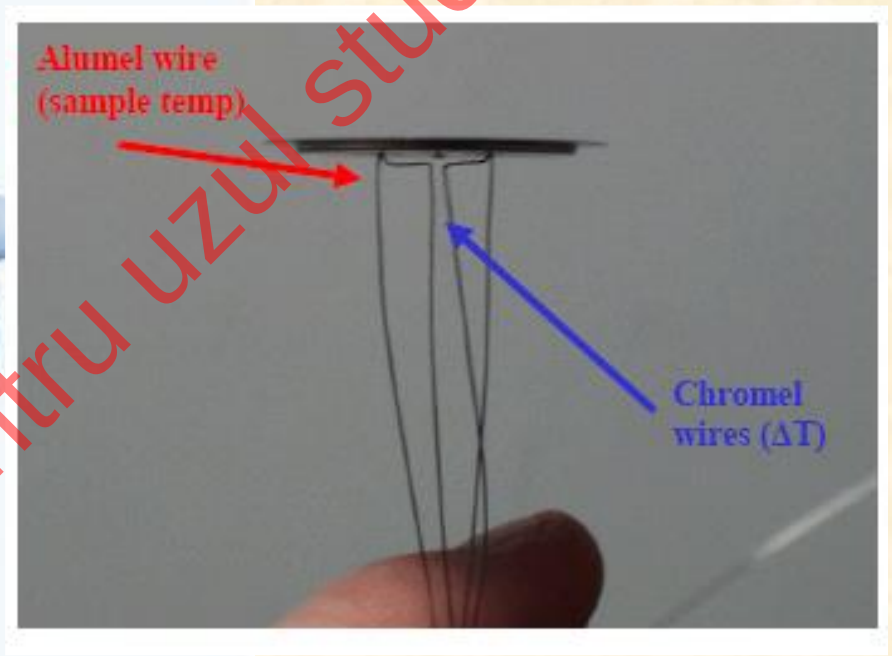
Suport de curs pentru uzul studentilor



Suport de curs pentru uzul studentilor

Termocuple





Temperatura probei (T_p), a cuptorului (T_c) și a referinței (T_r) este măsurată cu ajutorul a trei termocuple.

Suport de curs pentru uzul studentilor

Composition	Temperature range, K	
	T_{min}	T_{max}
Cu /constantan	3	670
Fe/constantan	70	870
chromel /constantan	-	970
chromel /alumel	220	1270
Pt/PtRh (10)	270	1570
Pt/PtRh (13)	220	1570
W/WRe(26)	-	2670
Nicrosil/Nisil	-	1200

Constantan - 58% Cu, 42% Ni
Alumel – 94% Ni, 2% Al, 1,5% Si, 2,5 % Mn
Chromel – 89% Ni, 10% Cr, 1%Fe
Nicrosil/Nisil – Ni, Cr, Silicon/Ni, Silicon

Suport de curs pentru uzul studentilor

Andrey Tarasov, Thermal analysis, Lecture series heterogeneous catalysis, FHI MPG, 26.10.12

https://www.youtube.com/watch?v=2CU3uvjKXlk

Suport de curs pentru uzul studentilor

Materiale care pot fi studiate cu ajutorul DSC

- materiale naturale;
- materiale biologice și organice;
- minerale și produse chimice anorganice;
- materiale sintetice și compozite.

Pot fi analizate probe:

- ❑ în stare solidă;
- ❑ sub formă de pulbere;
- ❑ fibre;
- ❑ filme subțiri;
- ❑ lichide și soluții;
- ❑ paste;
- ❑ lichide vâscoase.

Suport de curs pentru uzul studentilor

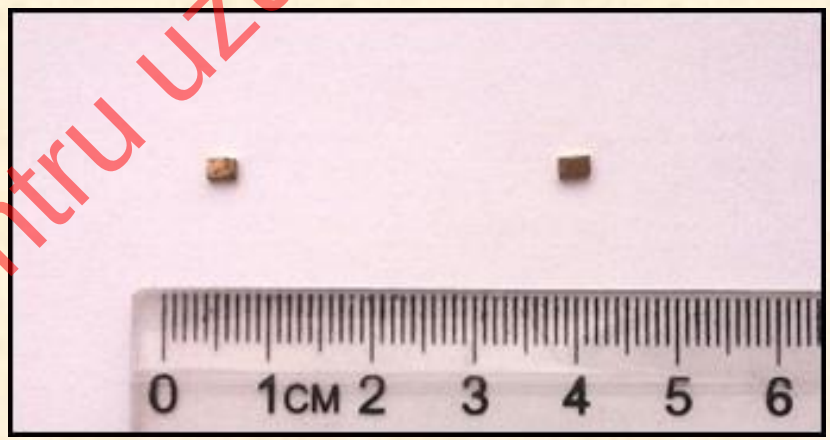
7.3 Pregătirea probelor pentru analiza DSC

1. bun contact termic între probă și creuzet;
2. prevenirea contaminării suprafețelor exterioare ale creuzetului fie cu probă;
3. influența atmosferei care înconjoară proba.

Suport de curs pentru uzul studenților

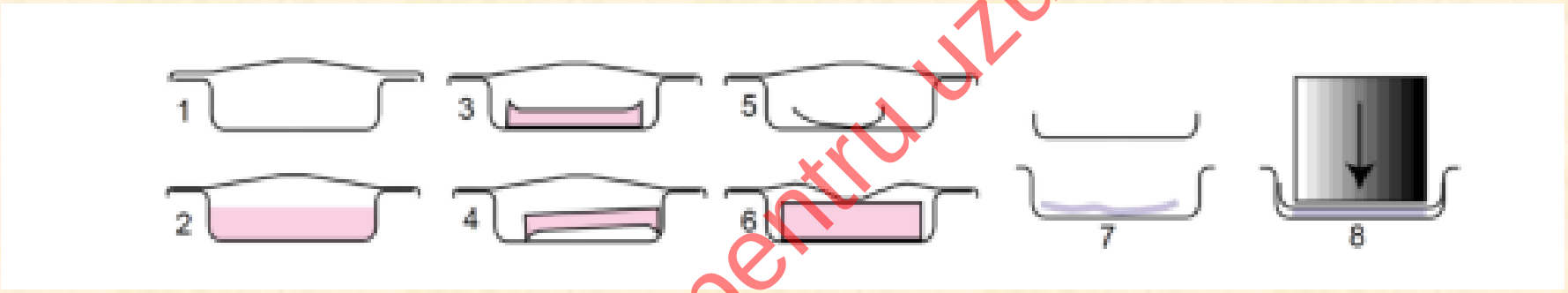
Etape de pregătire a probelor în stare solidă:

1. Debitare
2. Curățată de impurități
3. Cântărire



Suport de curs pentru uzul studentilor

Contact termic



Baza creuzetului trebuie să fie plană, în caz contrar, transferul de căldură este slab.

Suport de curs pentru uzul studentilor

- Contactul termic slab = rezultat gradient termic mare
- Probele de formă neregulată = optimizate
- Substanțele fragile = măcinate la o pulbere fină
- Probe lichide = pot fi utilizate seringi
- Fibre: tăiate si întinse plat în creuzet

Suport de curs pentru uzul studentilor

https://www.youtube.com/watch?v=aTWVCfRlMX8

Suport de curs pentru uzul studentilor

7.4. Efectuarea măsurătorilor

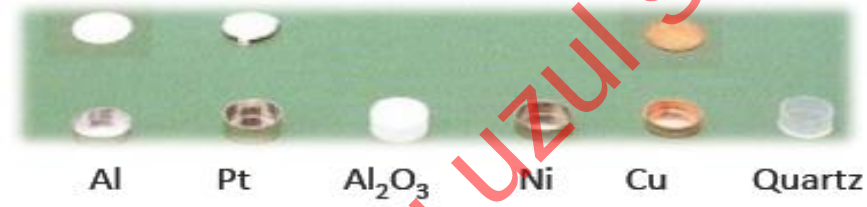
Gazul de purjare în măsurătorile DSC

- debit de gaz de aproximativ 50 mL / min;
- temperaturi reduse (sub 200°C): oxigen;
- până la aproximativ 600° C: azot, argon

Suport de curs pentru uzul studentilor

Creuzete utilizate în analiza DSC

- Recipiente pentru probă;
- Material inert.





Standard	Temperatura (°C)
Aluminiu	-180 – 600
Platină	-180 – 725
Aur	-180 – 725
Grafit	-180 – 725
Ceramică	-180 – 1990

Suport de curs pentru uzul studentilor

Creuzete din aluminiu

- Aluminiu este în mare parte inert;
- Probele de metal pot forma aliaje cu topire redusă cu aluminiu;
- Creuzetul din aluminiu de 40 µL cu capac este creuzetul cel mai des utilizat;



Suport de curs pentru uzul studentilor

- Creuzete din alumină;
- Creuzete din grafit;
- Creuzet din zirconia;
- Creuzet din aur;
- Creuzetele de înaltă presiune - proba rămâne complet în interiorul creuzetului.

Suport de curs pentru uzul studentilor

Contaminarea externă a creuzetului

- Creuzetul nu trebuie să fie contaminat cu reziduuri;
- materialul probei nu trebuie să intre niciodată în contact direct cu senzorul DSC;
- Se recomanda creuzete închise pentru probe ce se volatizează.

Suport de curs pentru uzul studentilor

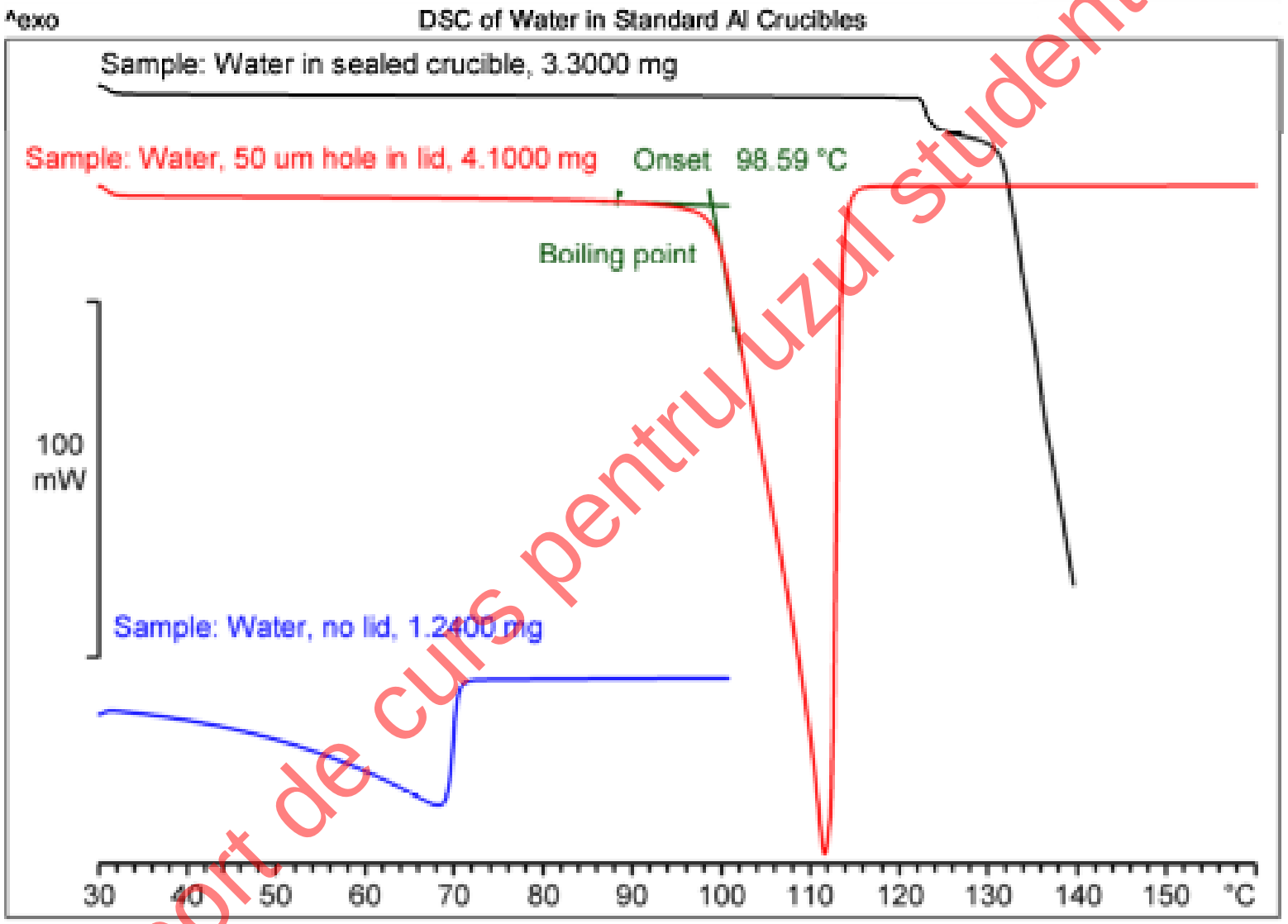
Influența atmosferei:

Creuzet deschis - permite ca atmosfera celulei de măsurare să intre în contact cu proba. Rezulta pericolul deteriorarii celulei de măsurare;

Creuzete cu capac perforat (atmosferă auto-generată) - pentru a determina punctul de fierbere;

Creuzet închis ermetic – nu au loc transformari de tipul evaporare.

Suport de curs pentru uzul studentilor



Suport de curs pentru uzul studentilor

Analiza probelor necunoscute

- Alegerea intervalului de temperatură - suficient de mare pentru a se asigura că toate efectele au fost detectat;
- Viteză de înzălzire: 20K/min;
- Masa probei: substanțe organice = 1 până la 10 mg
  substanțe anorganice = 10 până la 30 mg.
- Pierederea de masă: cântărirea probei și a creuzetului înainte și după experiment.

Suport de curs pentru uzul studentilor

Examinarea probei măsurate

- determinarea topirii,
- culorii,
- urme de gaz vizibile,
- reacție cu creuzetul;

Suport de curs pentru uzul studentilor

- Efecte suprapuse: se utilizează viteze de încălzire mai mici;
- Efecte slabe: se realizează mai întâi o corecție.

Suport de curs pentru uzul studentilor

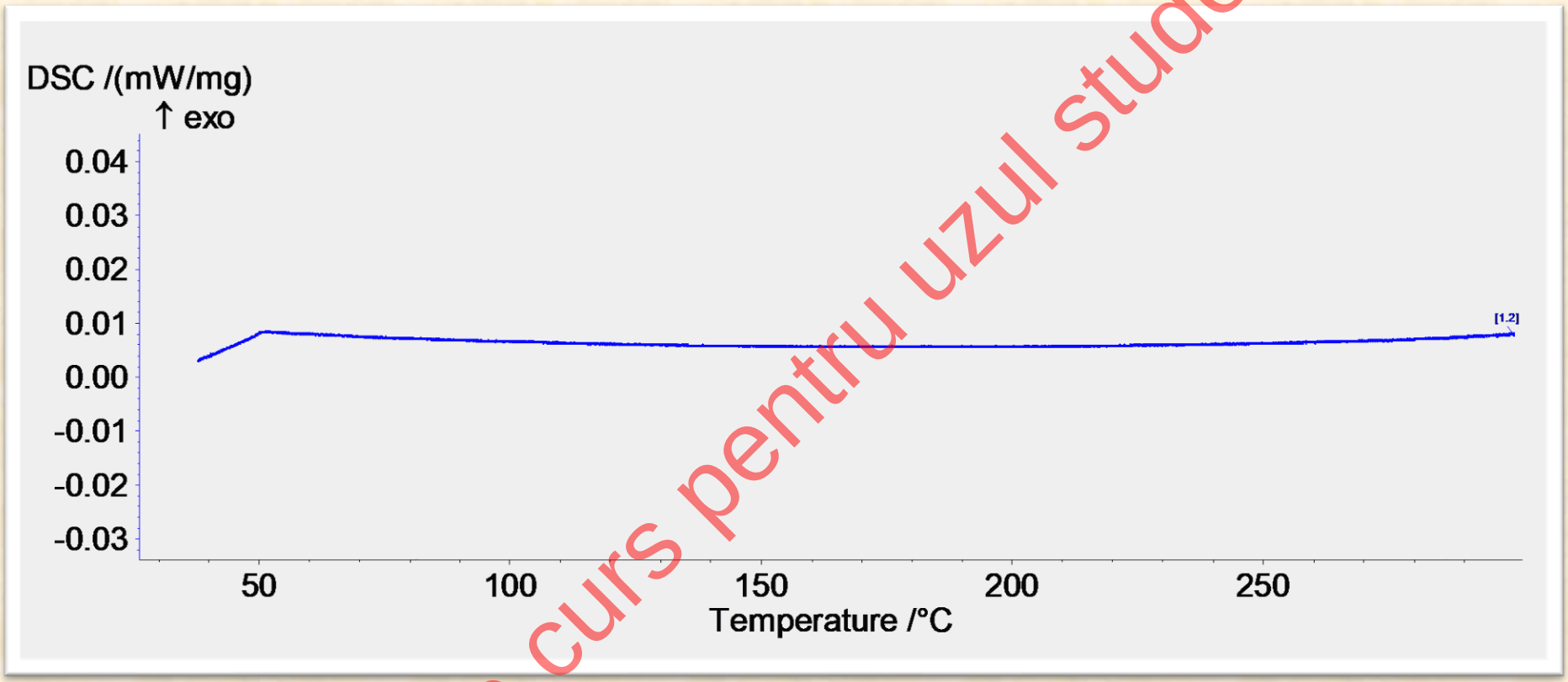
7.5. Interpretarea curbelor DSC

Interpretarea curbelor DSC dinamice

- Interpretare a efectelor măsurate după prima încălzire
- Interpretare a efectelor măsurate după a doua încălzire

Suport de curs pentru uzul studentilor

7.5.1. Curbele DSC care nu prezintă efecte termice



Variația fluxului de căldura cu temperatura pentru un aliaj pe bază de Fe

Suport de curs pentru uzul studentilor

7.5.2. Curbele DSC care prezintă efecte termice

Efectele termice = abateri distincte de la curba DSC mai mult sau mai puțin dreaptă.

- sunt cauzate de tranziții fizice sau reacții chimice;
- fiecare efect este atribuit, de obicei, unei transformări specifice.

Suport de curs pentru uzul studenților

7.5.3. Transformări fizice

O transformare fizică poate fi măsurată de câte ori se dorește, cu condiția ca:

- Proba revine la starea inițială la răcire
- Proba nu suferă pierderi de masă evaporare, sublimare sau descompunere (chimică).

Suport de curs pentru uzul studentilor

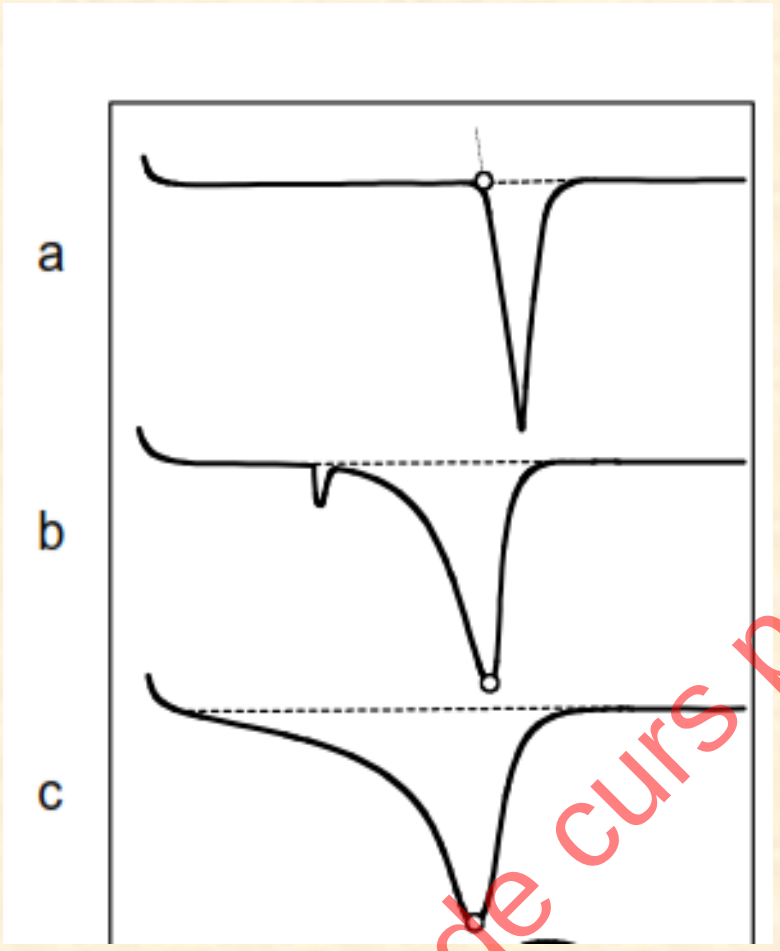
7.5.3.1. Topirea

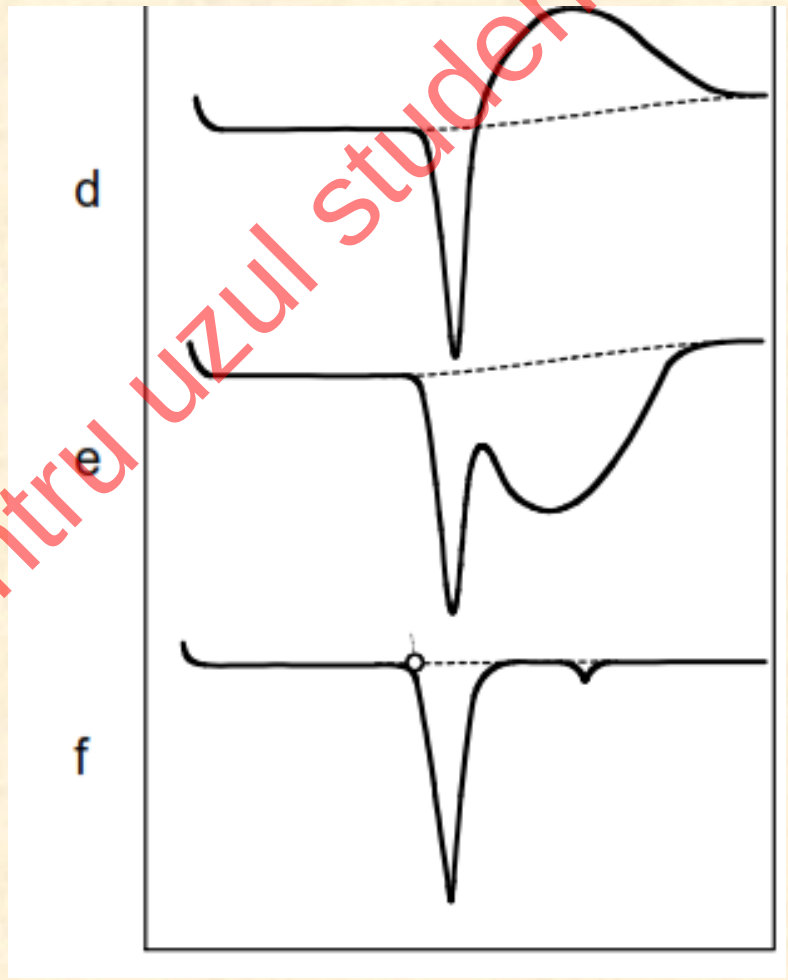
Minim endoterm

- Interval de temperatură
- Temperatura de topire
- Entalpia masică

Suport de curs pentru uzul studentilor

7.5.3.1. Topirea





a: Substanță pură nepolimerică.
b: Proba cu o impuritate eutectică.
c: Plastic semicristalin.

d: Topirea cu descompunere
e: Topirea cu descompunerea.
f: Cristal lichid.

Suport de curs pentru uzul studentilor

Un vârf endoterm pe o curbă de încălzire DSC este un vârf de topire dacă:

- masa probei nu scade semnificativ în timpul măsurării;
- inspecția vizuală după măsurare arată că proba s-a topit;
- aria este cuprinsă între 10 și 400 J/g;
- lățimea peakului este mai mică de 10 K.

Suport de curs pentru uzul studentilor

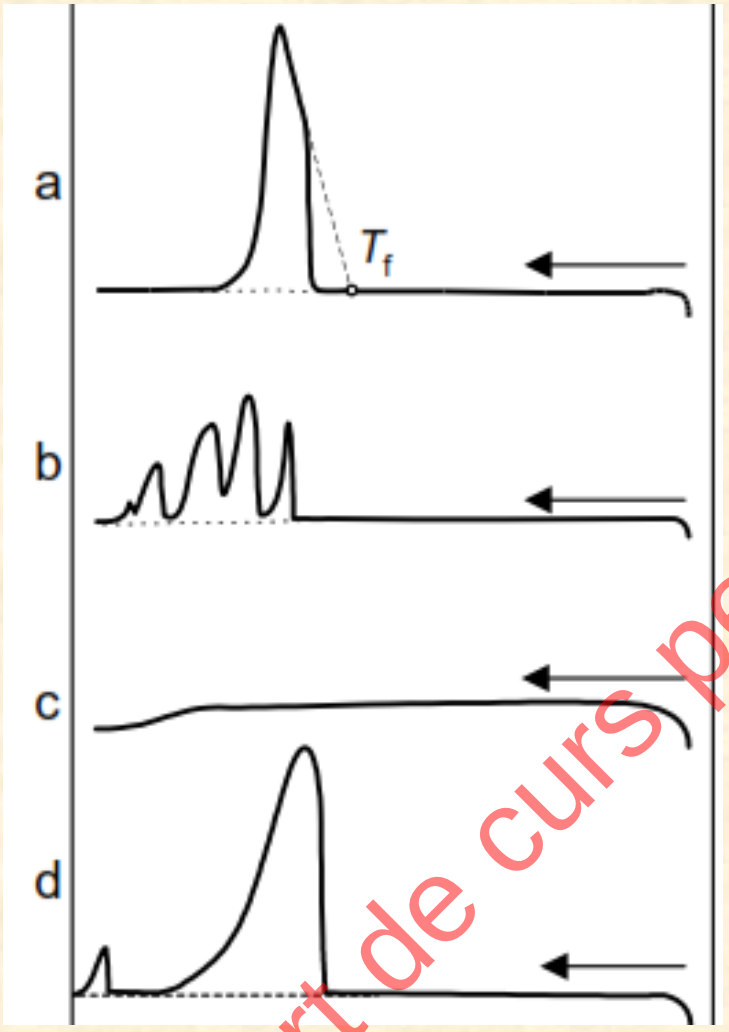
7.5.3.2. Solidificarea

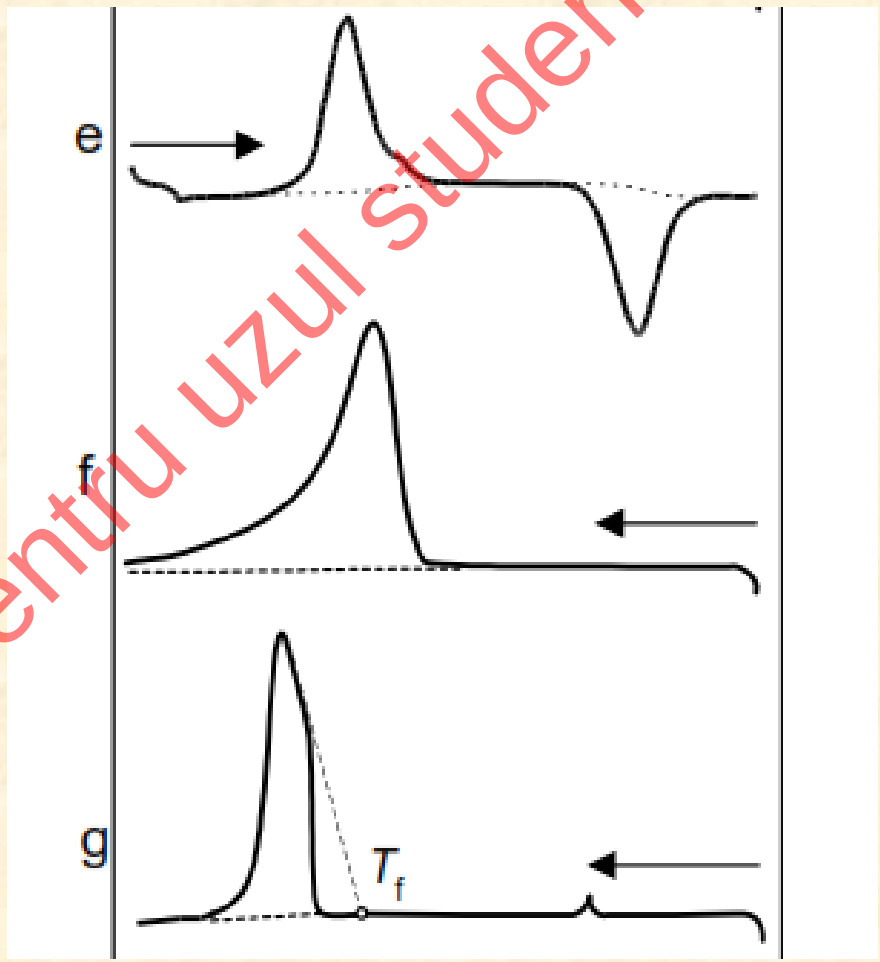
Maxim exoterm

- Interval de temperatură
- Temperatura de cristalizare
- Entalpia masică

Suport de curs pentru uzul studentilor

Solidificarea





a: Substanță pură
b: Picăturile separate se solidifică individual
c: Topitura se solidifică amorf
d: Proba cu impuritate eutectică
e: cristalizare la rece
f: Plastic semicristalin
g: Cristal lichid.

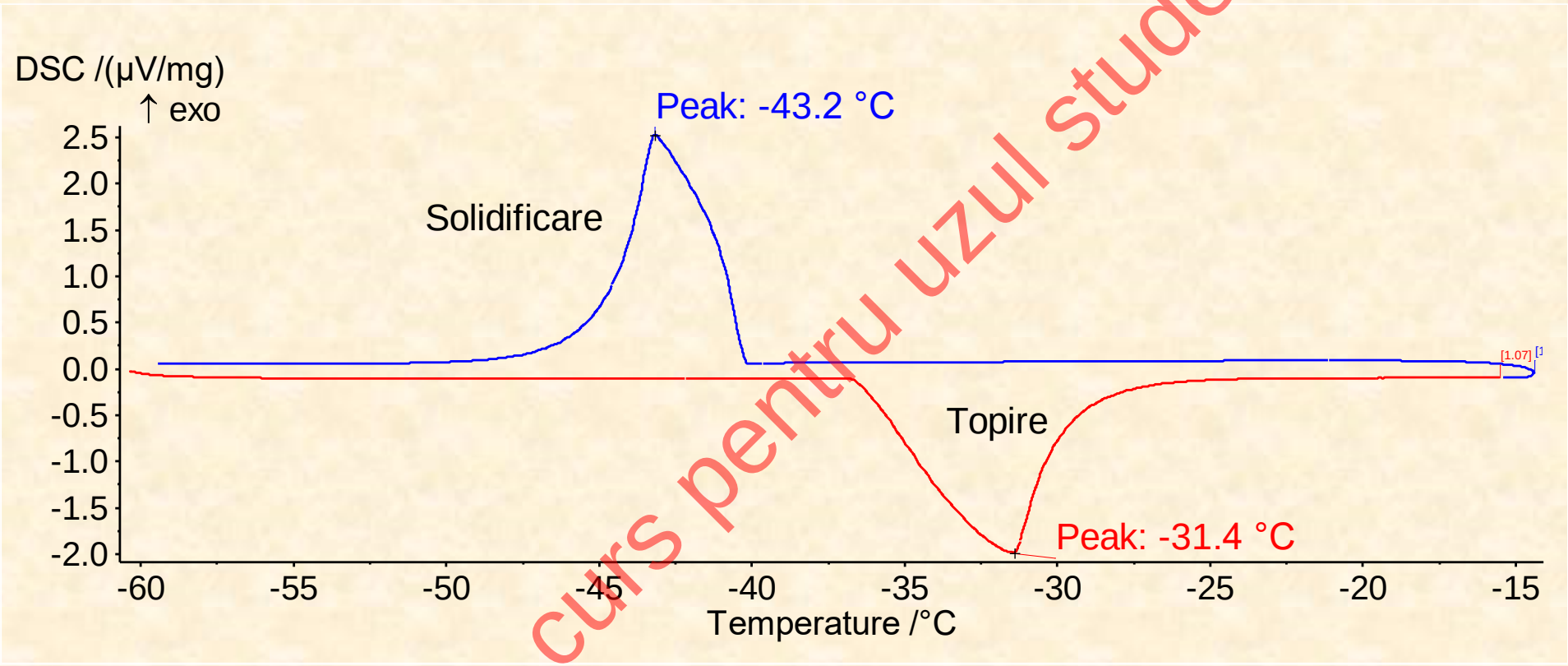
Suport de curs pentru uzul studentilor

Un vârf exoterm pe o curbă de răcire DSC este un vârf de solidificare dacă:

- aria maximului este aproximativ aceeași cu cea a minimului înregistrat la topire.
- gradul de supraracire este cuprins între 1 și aproximativ 50 K.

Suport de curs pentru uzul studentilor

Procese de topire - solidificare



Termogramă ce ilustrează topirea și solidificarea mercurului

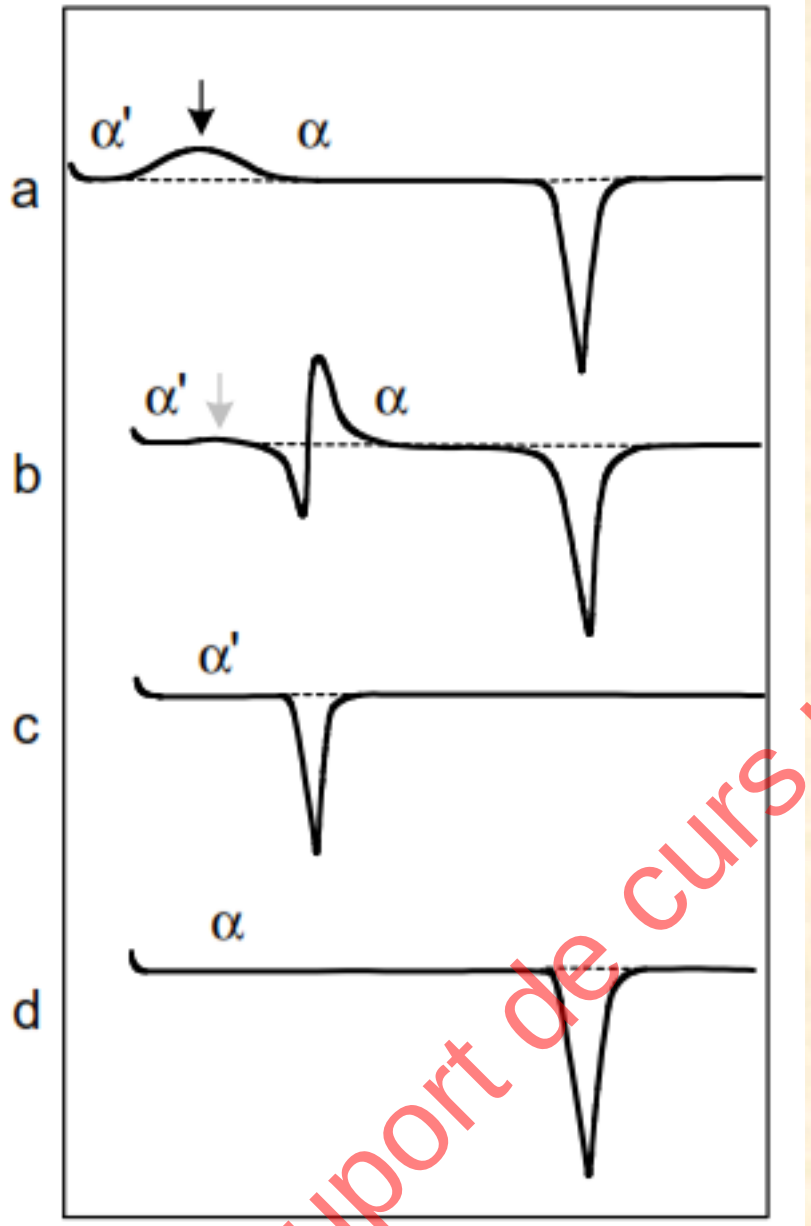
Suport de curs pentru uzul studentilor

7.5.3.2 Tranziții solid-solid și polimorfism

- Transformări monotrope
- Transformări enantiotrope

Suport de curs pentru uzul studentilor

Tranziții solid-solid și polimorfism



Transformări monotrope:

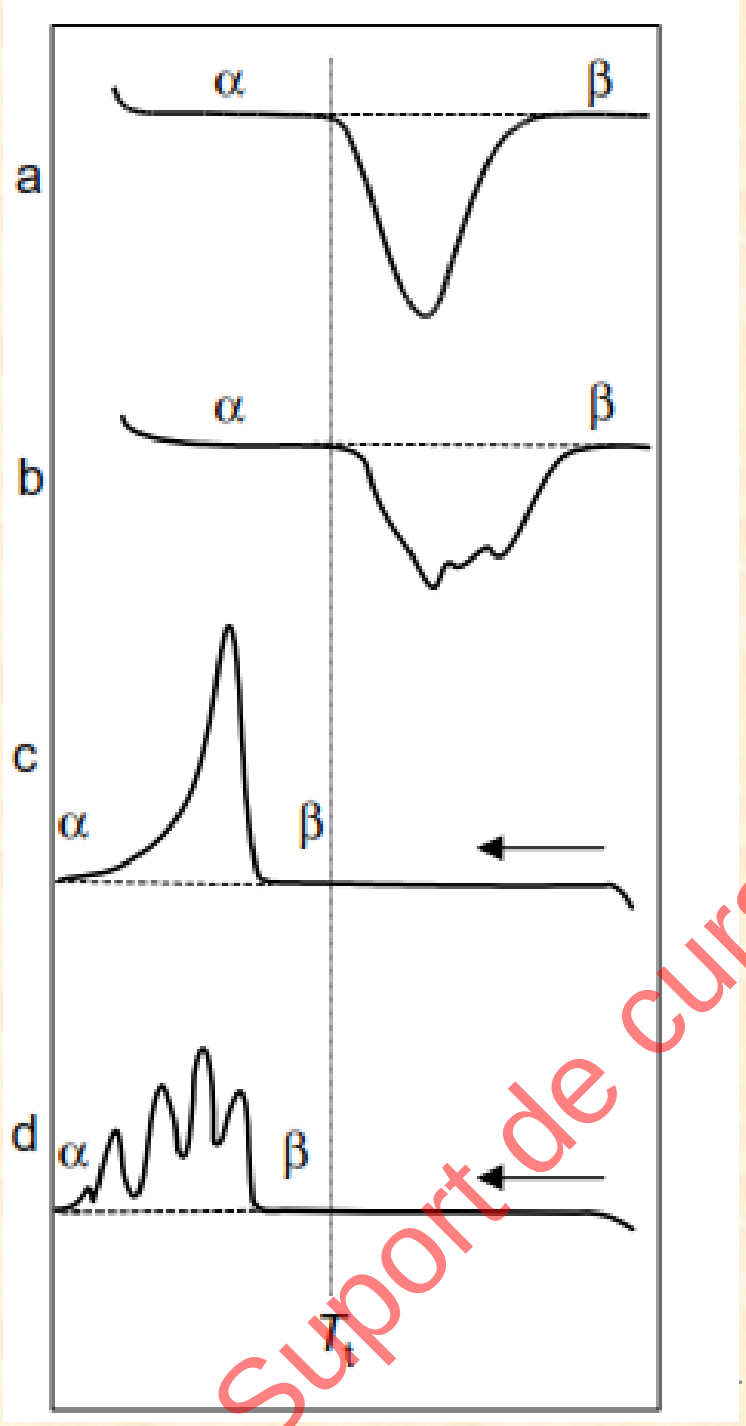
a: Săgeata arată poziția tranziției solid-solid; forma α produsă se topește.

b: Transformarea solid-solid este atât de lentă încât forma α' atinge punctul de topire, după care α cristalizează.

c: Forma α' pură se topește la temperatura scăzută.

d: Forma α pură se topește la temperatura ridicată.

Suport de curs pentru uzul studentilor



Transformări enantiotrope reversibile.

a: Pulbere fină.

b: Cristale grosiere.

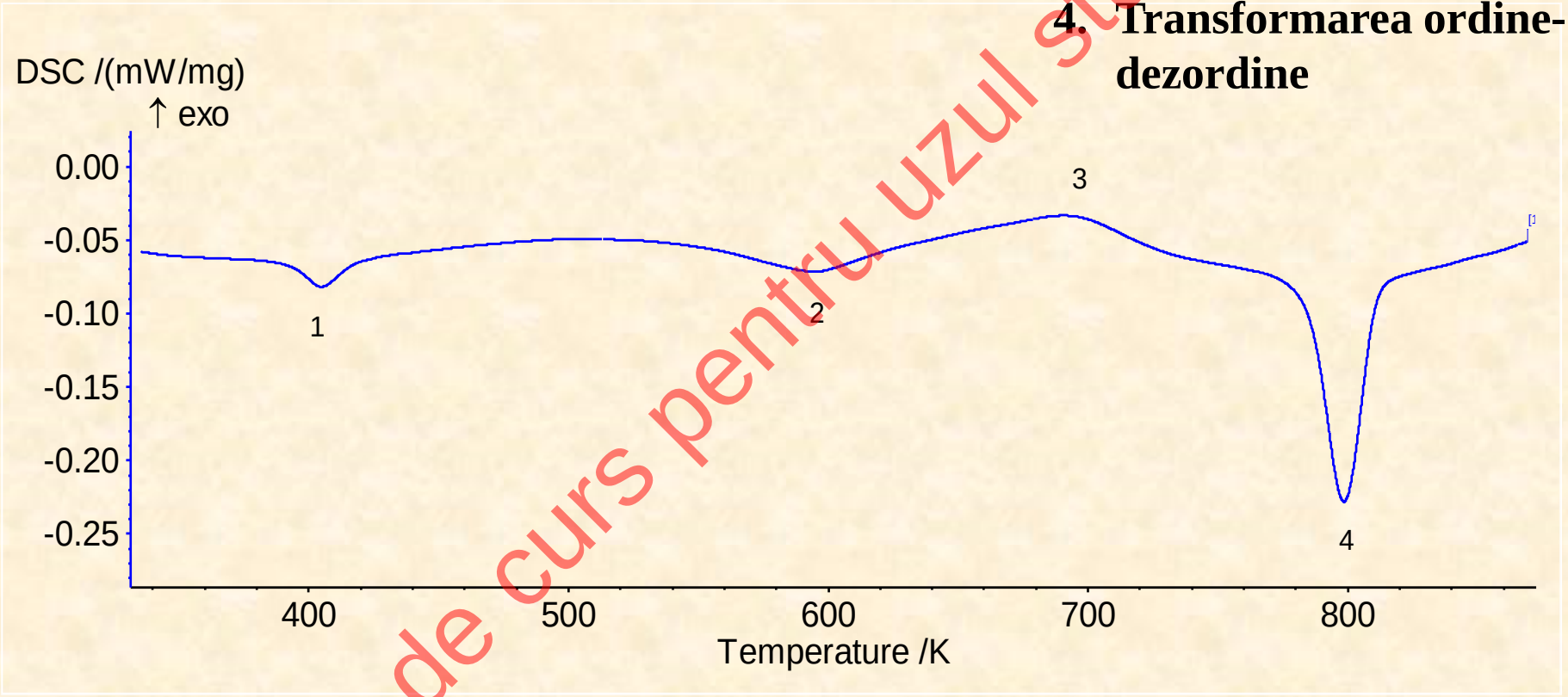
c: Transformarea inversă a pulberii fine.

d: Transformarea inversă a cristalelor grosiere; la T_t, α și β sunt în echilibru termodinamic.

Suport de curs pentru uzul studenților

Transformări în stare solidă

1. **Transformarea martensitică inversă**
2. **Formarea bainitei**
3. **Precipitarea fazei α**
4. **Transformarea ordine-dezordine**



Termograma DSC a aliajului Cu-14,86Zn-5,81Al ce ilustrează cele patru trabsformări în stare solidă înregistrate în timpul încălzirii

Suport de curs pentru uzul studenților

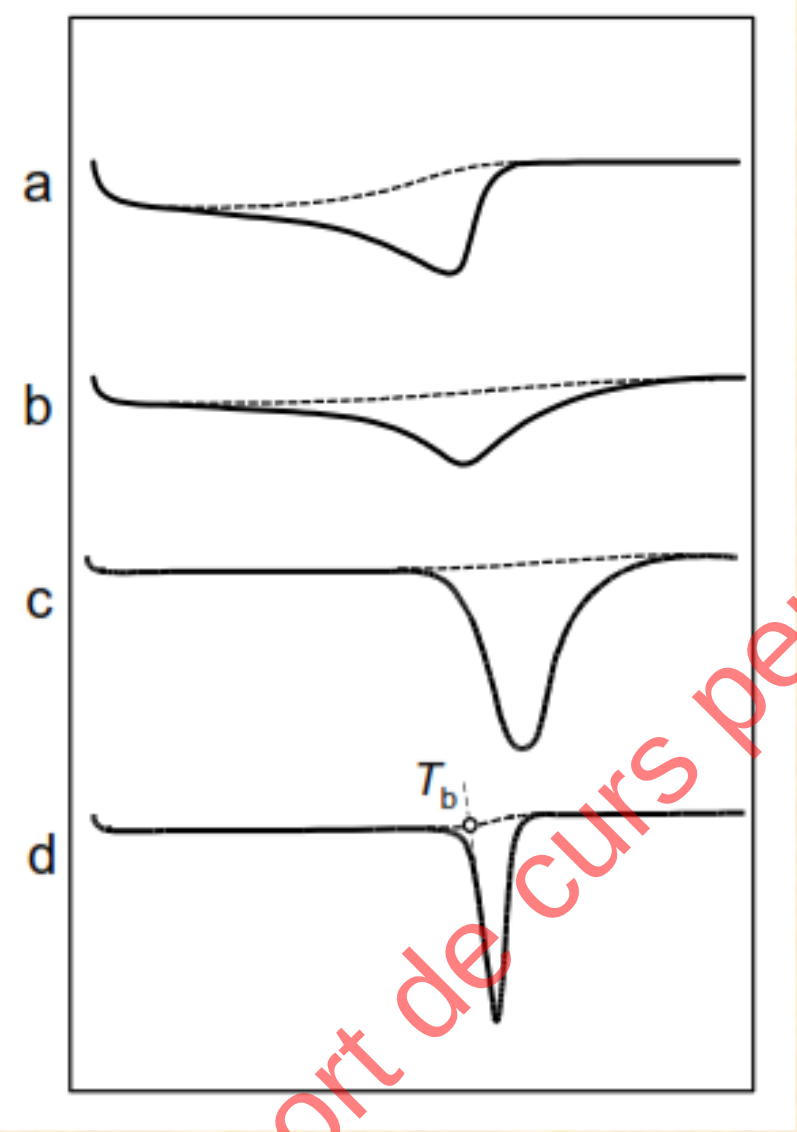
7.5.3.3 Transformări cu pierderi semnificative de masă

- pot fi observate numai într-un creuzet deschis;

Exemplele

- evaporarea unei probe lichide
- uscare
- sublimarea
- descompunerea hidraților cu eliminarea apei de cristalizare.

Suport de curs pentru uzul studenților



Tranziții cu pierdere de masa

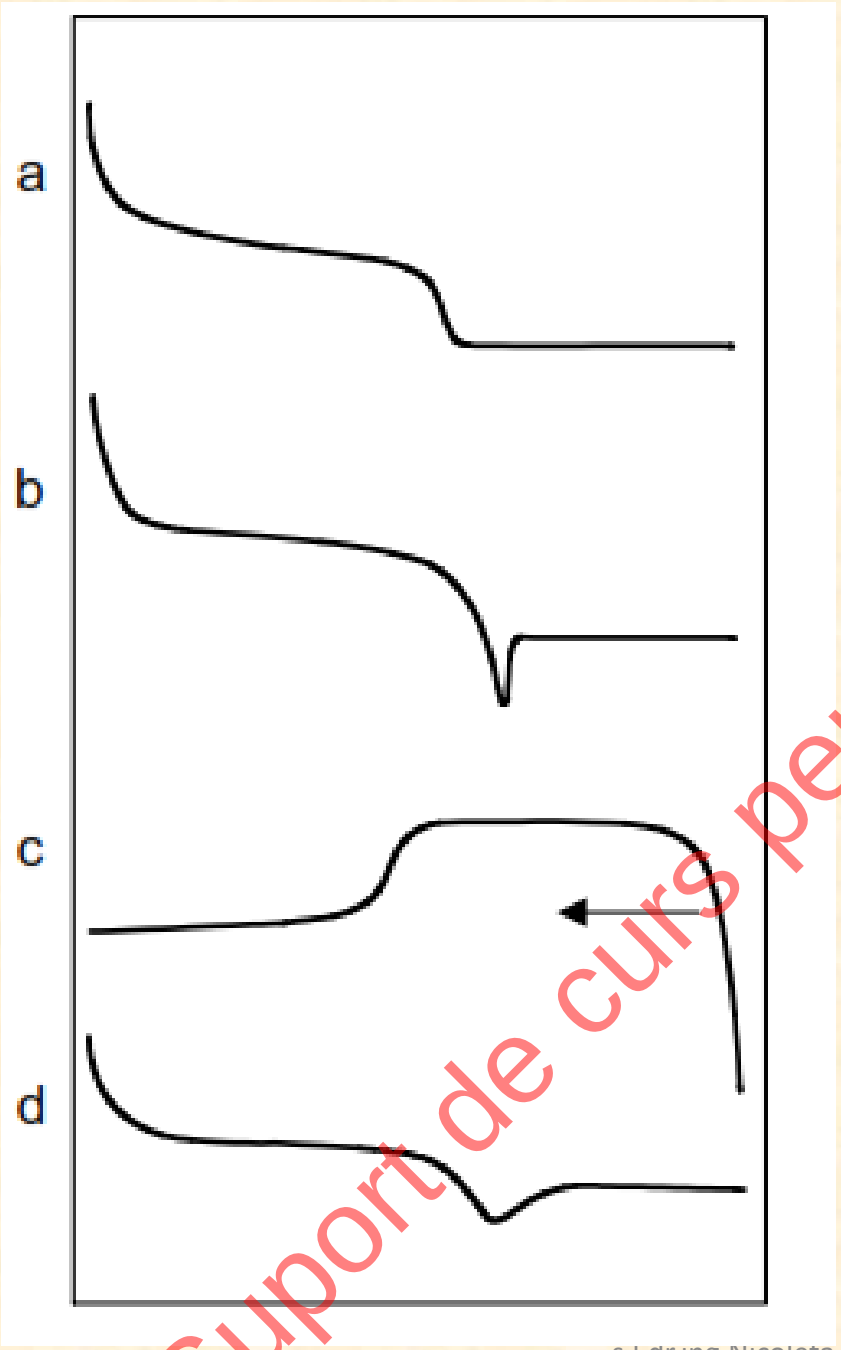
a: Evaporarea într-un creuzet deschis.

b: Desorbție, sublimare.

c: Deshidratare.

d: fierberea într-un creuzet cu o gaură mică în capacul său Tb este punctul de fierbere.

Suport de curs pentru uzul studentilor



Tranziții în trepte.

a: Tranziție vitroasă.

b: Tranziție vitroasă cu relaxare entalpică.

c: Tranziție inversă.

d: tranziția Curie.

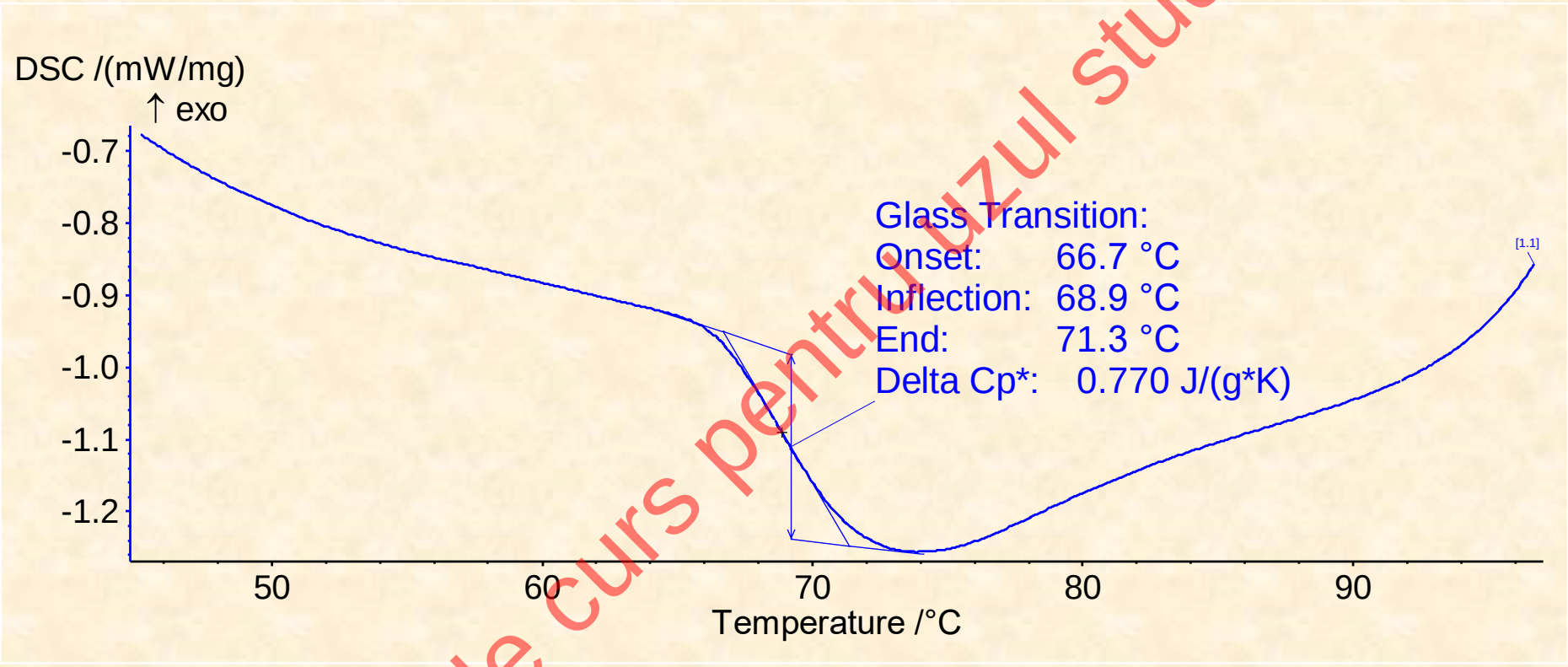
Suport de curs pentru uzul studentilor

7.5.3.4 Tranziția vitroasă

- căldura specifică a unui material amorf crește cu aproximativ 0,1 până la 0,5 J/gK
- raza de curbură la debut este semnificativ mai mare decât la sfârșit
- curba se înclină în direcția endotermică înainte de tranziție, dar este aproape orizontală după aceea.

Suport de curs pentru uzul studentilor

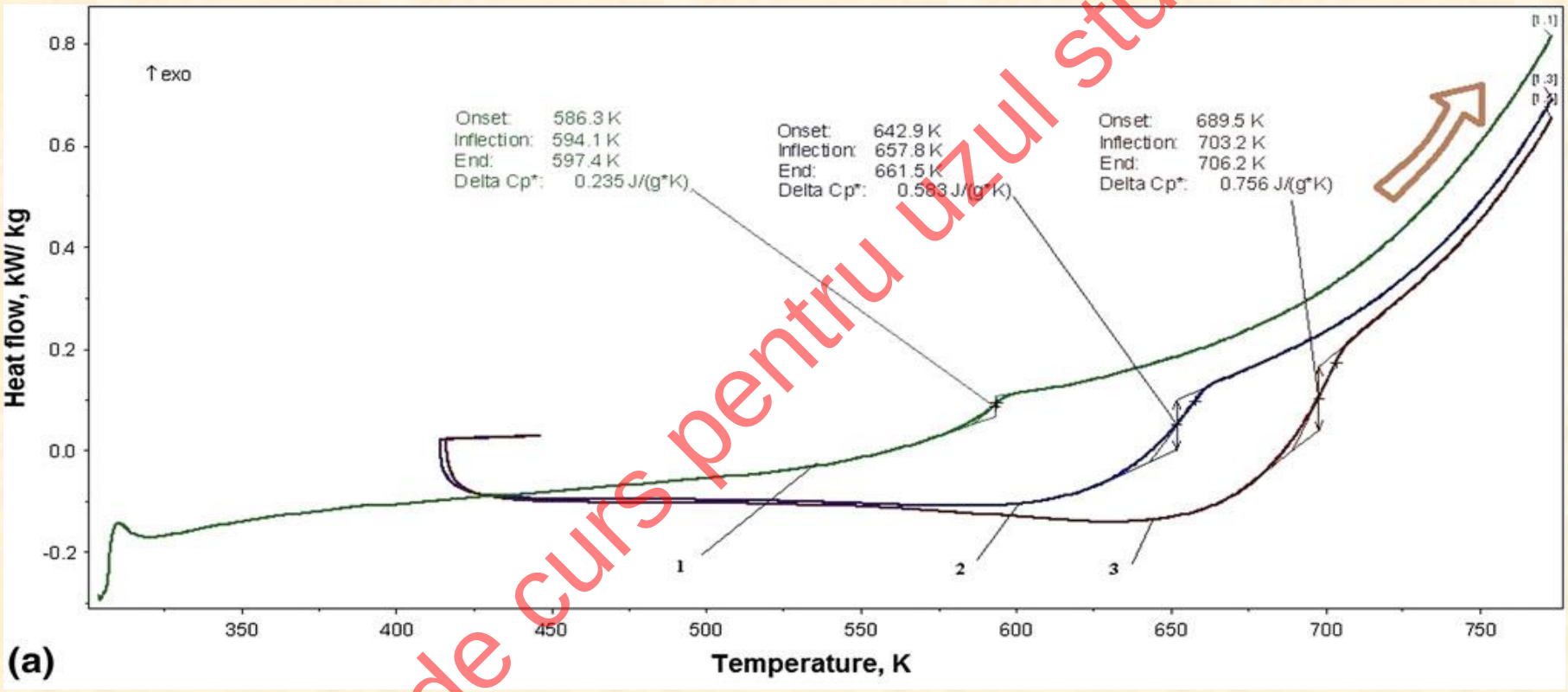
Tranziția vitroasă



Termograma DSC ce ilustrează tranzția vitroasa înregistrată în timpul încălzirii unui polimer

Suport de curs pentru uzul studentilor

Transformarea feromagnetic-paramagnetic



Termograme DSC înregistrate în timpul a trei cicluri de încălzire a unui aliaj pe bază de Fe

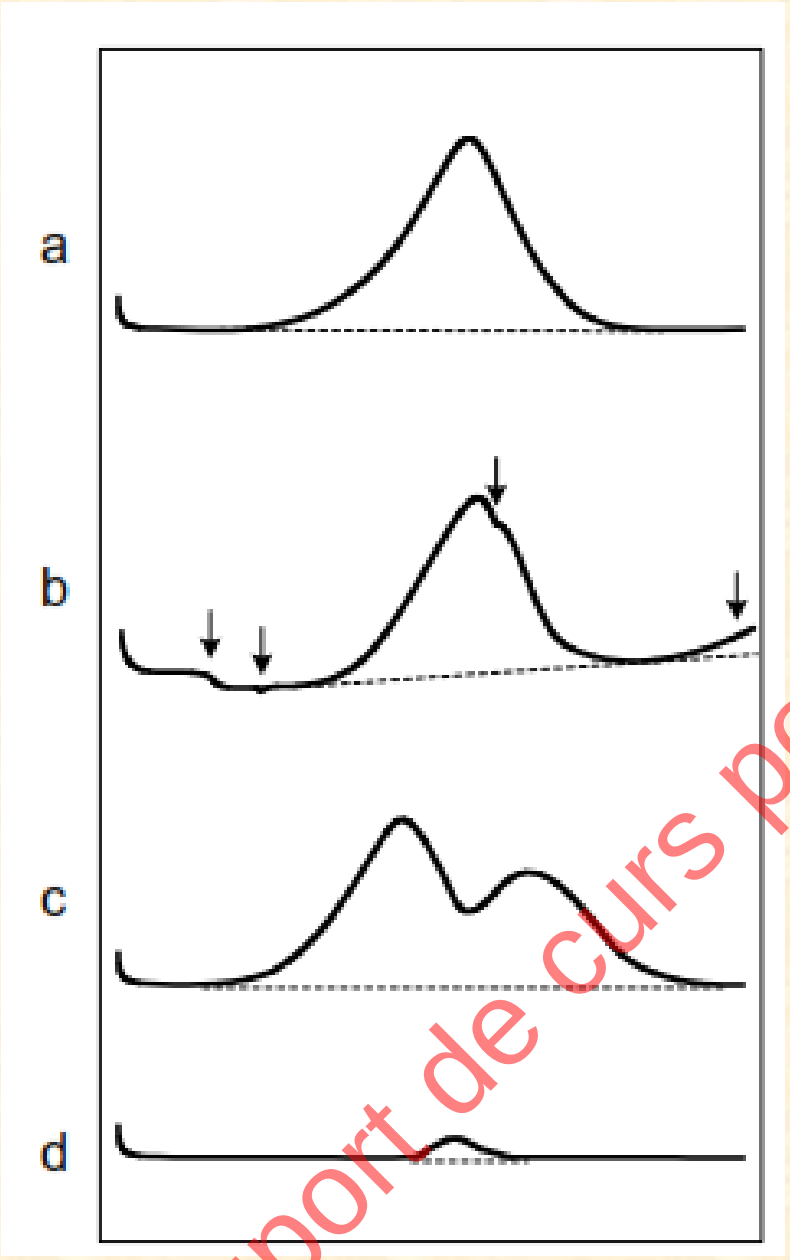
B. Pricop, U. Soyler, N.M. Lohan, B. Ozkal, L.G. Bujoreanu, D. Chicet, and C. Munteanu, Thermal behavior of mechanically alloyed powders used for producing an Fe-Mn-Si-Cr-Ni shape memory alloy, Journal of Materials Engineering and Performance, 21 (11), (2012), 2407–2416

Suport de curs pentru uzul studentilor

7.5.4. Transformări/ reacții chimice

- pot fi măsurate în general numai în prima încălzire
- Reacțiile care au loc fără pierderi semnificative de masă sunt de obicei exoterme
- Reacțiile exoterme sunt specifice materialelor ce prezintă expansiune termică.

Suport de curs pentru uzul studentilor



Reacții chimice

a: Forma ideală a curbei unei reacții exoterme.

b: Reacție cu tranziții fizice interferente și începutul descompunerii.

c: Reacție chimică cu reacție secundară.

d: oxidarea parțială a unei probe organice

Suport de curs pentru uzul studentilor

Reacții cu pierderi semnificative de masă:

- descompunerea termică;
- depolimerizare;
- policondensare.

Suport de curs pentru uzul studentilor

Reacții însoțite de creșteri semnificative de masă:

- coroziunea metalelor
- absorbția oxigenului la începutul oxidării compușilor organici;

Suport de curs pentru uzul studentilor

Reacții însoțite de creșteri reduse de masă:

- reacții de adiție, întărirea rășinilor epoxidice
- polimerizare;
- rearanjamente;
- oxidarea probelor organice.

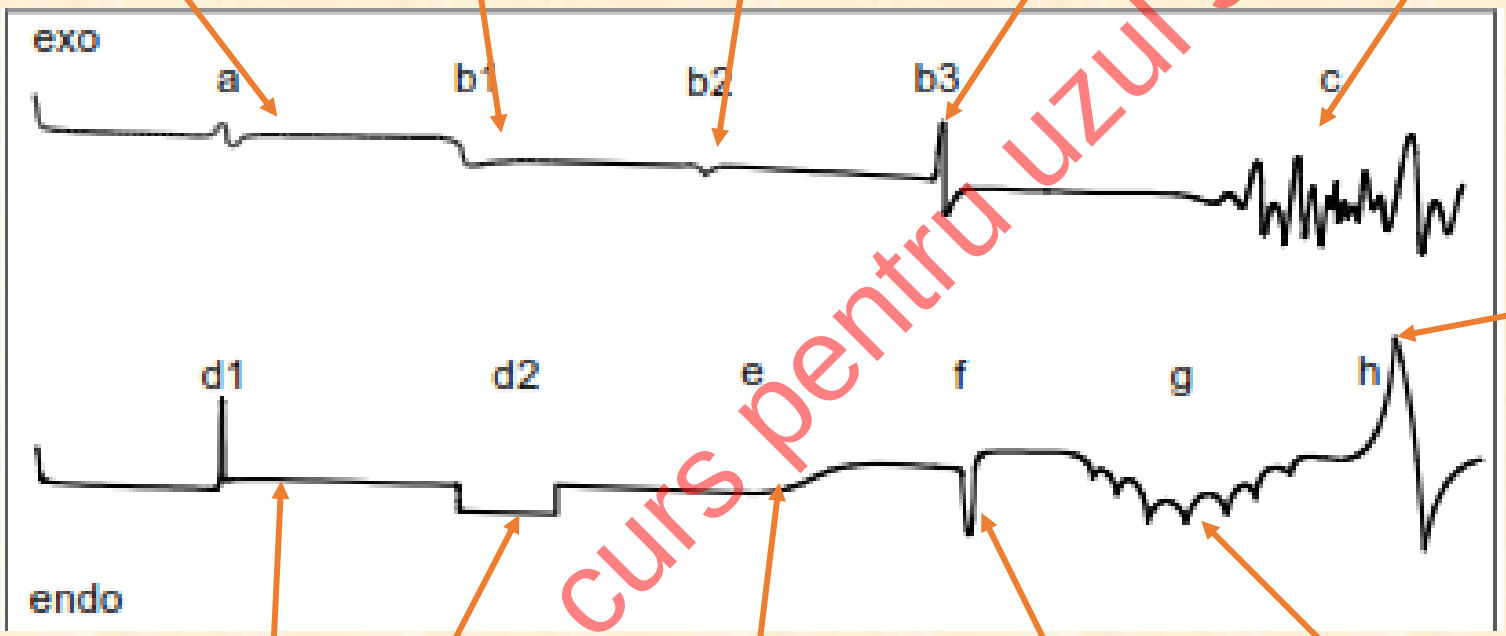
Suport de curs pentru uzul studentilor

Fenomene ce pot fi identificate prin analiză DSC:

- ❑ Topire
- ❑ Solidificare
- ❑ Transformări în stare solidă
- ❑ Evaporare
- ❑ Sublimare
- ❑ Adsorbție
- ❑ Desorbție
- ❑ Tranziție vitroasă
- ❑ Deshidratare
- ❑ Descompunere
- ❑ Oxidare
- ❑ Polimerizare

Suport de curs pentru uzul studenților

7.5.5. Identificarea artefactelor



Deplasarea probei în creuzet

Deformarea creuzetului

Deplasarea creuzetului în cuptor

Șocuri mecanice

Pătrundere de aer rece în cuptor

Contaminarea senzorului

Efecte electrice, etc.

Modificarea atmosferei

Infundarea capacului creuzetului

Închiderea/deschiderea creuzetului

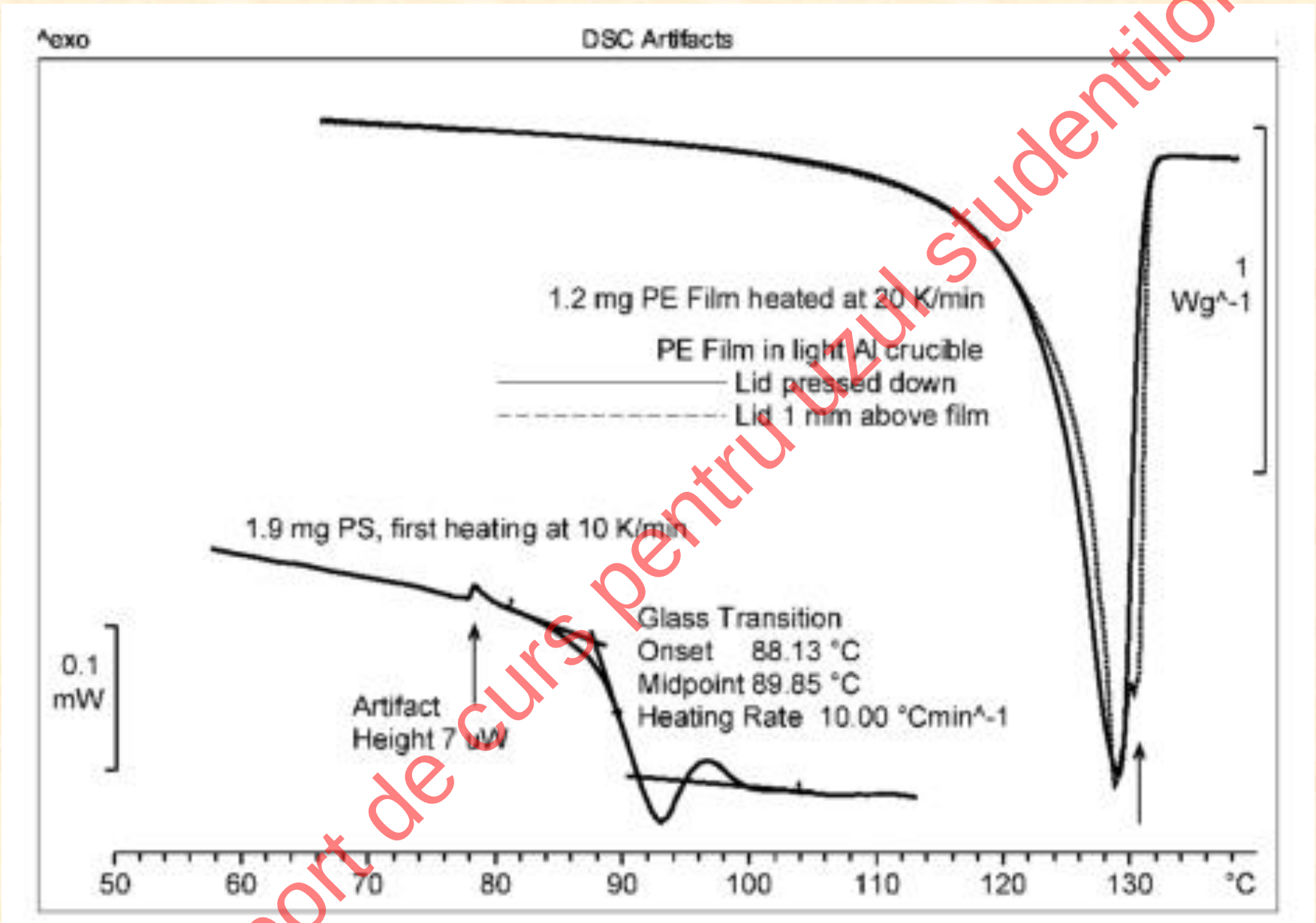
Thermal Analysis: methods, principles, application, Andrey Tarasov

Suport de curs pentru uzul studentilor

a) Deplasarea bruscă a transferului de căldură de la probă la creuzet:

- probe de formă neregulată care se răstoarnă în creuzet sau
- filme de plastic care nu au fost presate în jos pe fundul creuzetului.

Suport de curs pentru uzul studentilor



Suport de curs pentru uzul studentilor

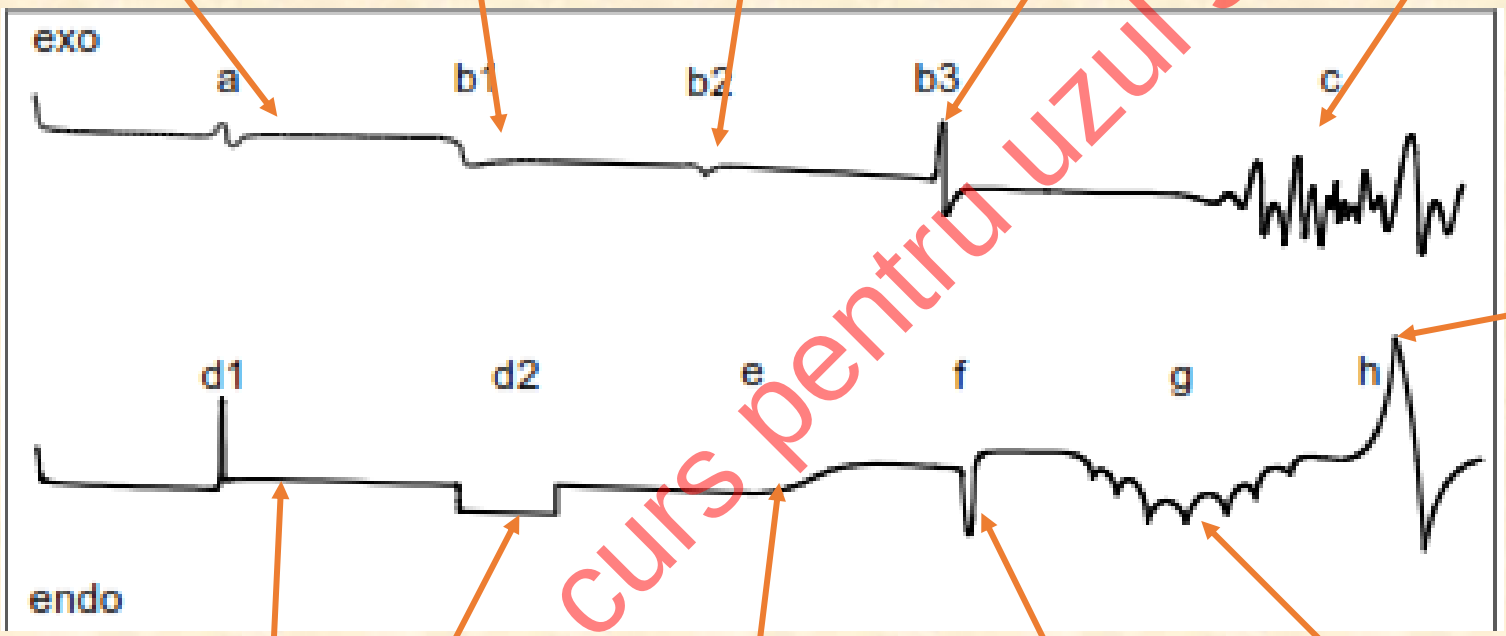
Deplasarea probei în creuzet

Deformarea creuzetului

Deplasarea creuzetului în cuptor

Șocuri mecanice

Pătrundere de aer rece în cuptor



Contaminarea senzorului

Efecte electrice, etc.

Modificarea atmosferei

Infundarea capacului creuzetului

Închiderea/deschiderea creuzetului

Thermal Analysis: methods, principles, application, Andrey Tarasov

Suport de curs pentru uzul studentilor

b) Schimbarea bruscă a transferului de căldură de la creuzet la senzorul DSC:

1) Deformarea unui creuzet de aluminiu închis ermetic din cauza presiunii de vapori a probei.

2) Schimbare ușoară a poziției unui creuzet de aluminiu pe senzorul DSC

3) Celula de măsurare suferă un șoc mecanic

Suport de curs pentru uzul studentilor

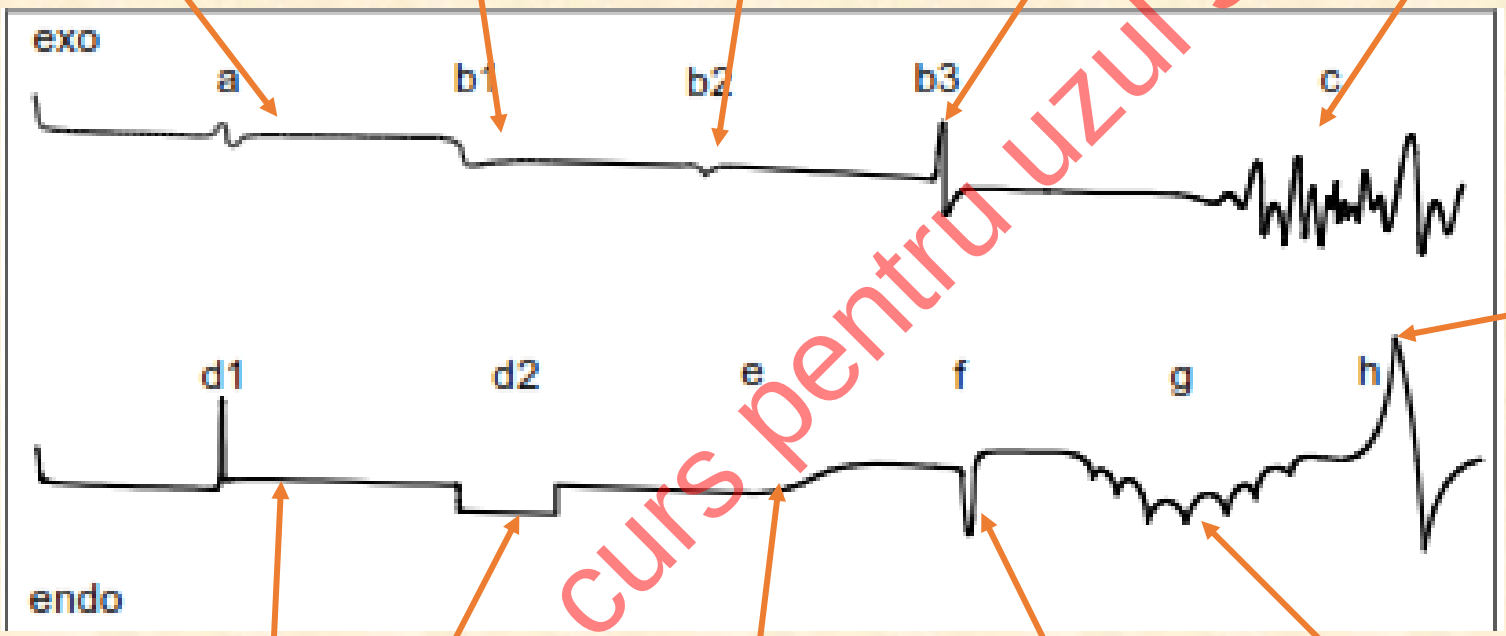
Deplasarea probei în creuzet

Deformarea creuzetului

Deplasarea creuzetului în cuptor

Șocuri mecanice

Pătrundere de aer rece în cuptor



Contaminarea senzorului

Efecte electrice, etc.

Modificarea atmosferei

Infundarea capacului creuzetului

Închiderea/deschiderea creuzetului

Thermal Analysis: methods, principles, application, Andrey Tarasov

Suport de curs pentru uzul studentilor

c) Intrarea de aer rece în celula de măsurare.

d) Influențe electrice:

1) Descărcarea de electricitate statică într-o parte metalică a sistemului sau perturbări ale alimentării cu energie.

2) Transmițătoare radio, telefoane mobile și alte surse de interferență de înaltă frecvență.

Support de curs pentru uzul studentilor

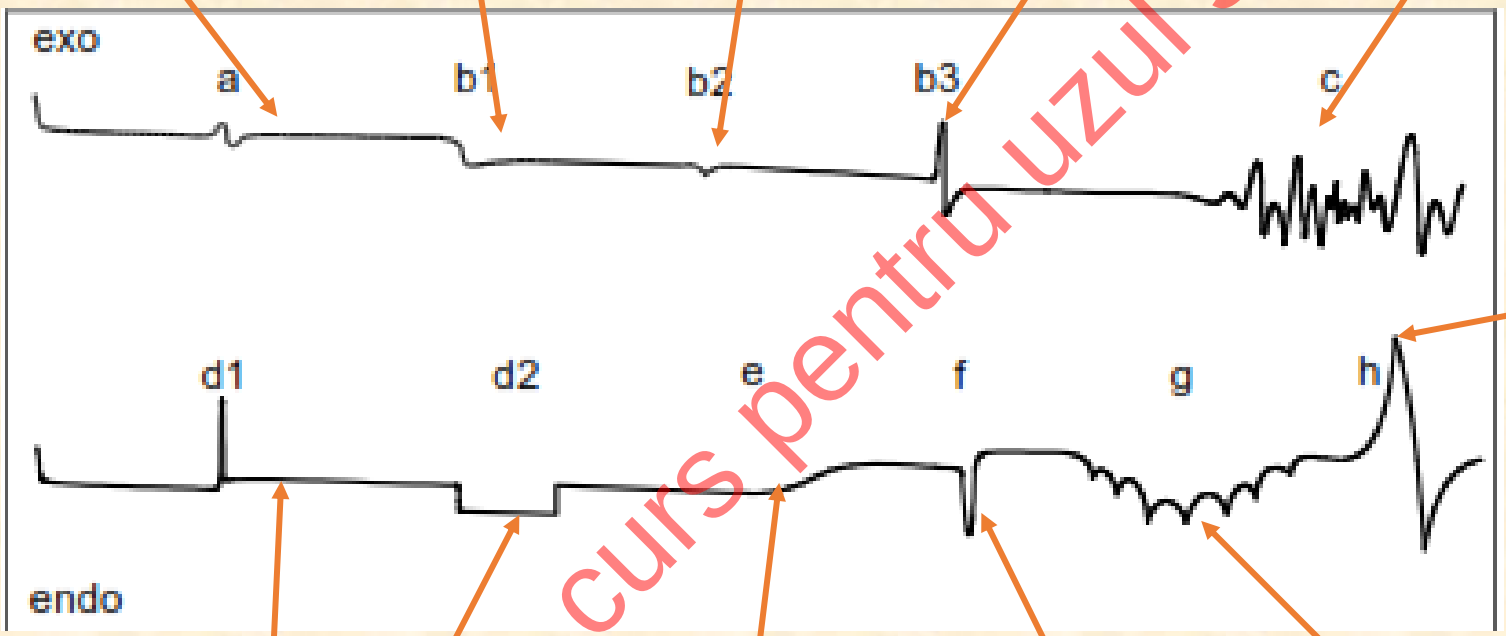
Deplasarea probei în creuzet

Deformarea creuzetului

Deplasarea creuzetului în cuptor

Șocuri mecanice

Pătrundere de aer rece în cuptor



Contaminarea senzorului

Efecte electrice, etc.

Modificarea atmosferei

Explodarea capacului creuzetului

Închiderea/deschiderea creuzetului

Thermal Analysis: methods, principles, application, Andrey Tarasov

Suport de curs pentru uzul studentilor

e) Schimbarea bruscă a temperaturii camerei, de exemplu prin lumina directă a soarelui.

f) Capacul creuzetului explodeaza din cauza creșterii presiunii de vapori a probei.

Suport de curs pentru uzul studentilor

- g) Blocarea intermitentă a orificiului din capacul creuzetului
- h) Contaminarea senzorului.

Suport de curs pentru uzul studentilor

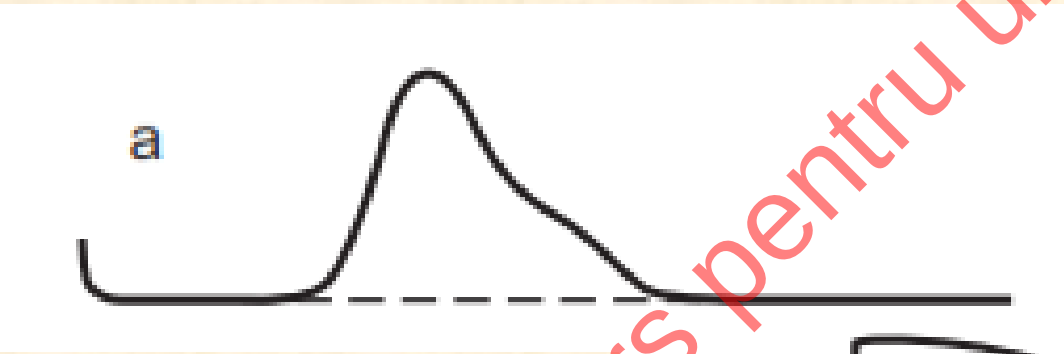
Interpretarea curbelor DSC izoterme

- Studiul proceselor de cristalizare, inclusiv polimorfismul.
- Desorbție, evaporare și uscare.
- Reacții chimice

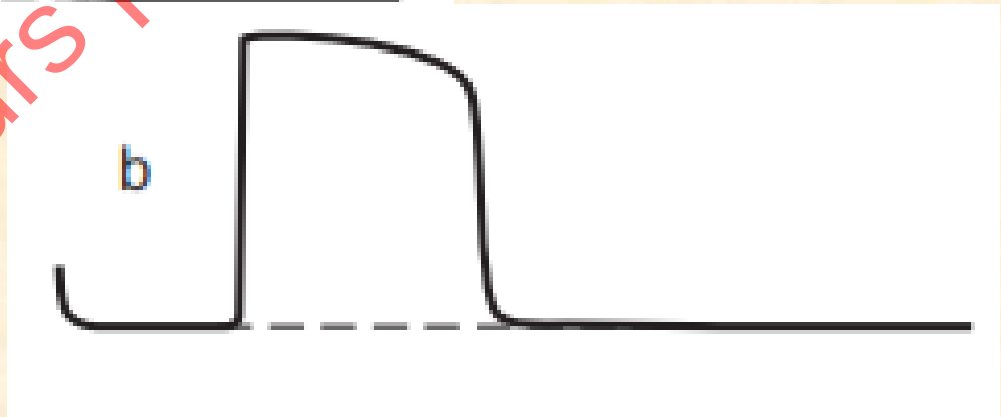
Suport de curs pentru uzul studentilor

Transformări fizice

- Cristalizarea izotermă sub punctul de topire



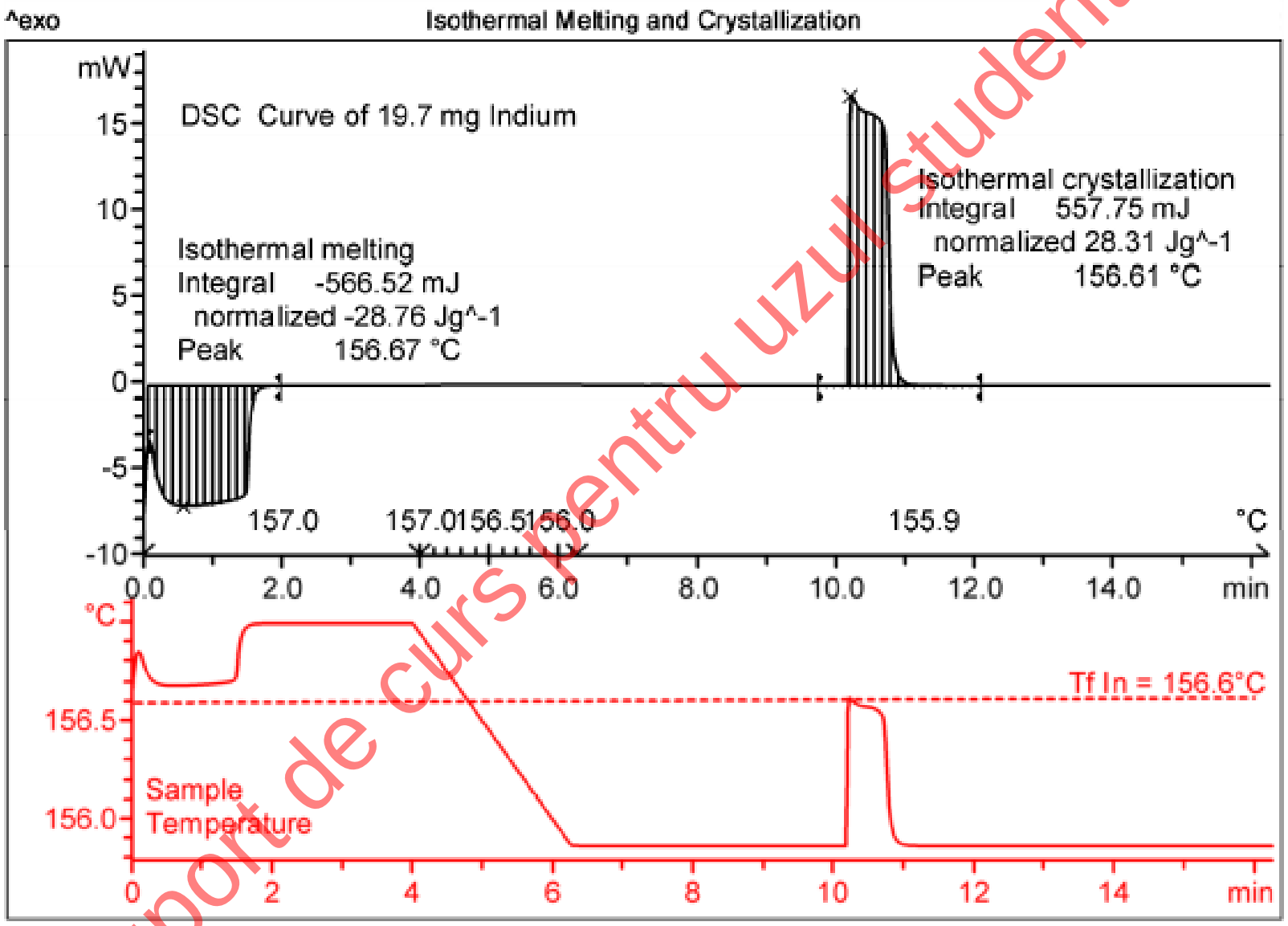
a) Cristalizarea unui polimer



b) Cristalizarea unui metal pur

Suport de curs pentru uzul studentilor

- Topirea izotermă



Suport de curs pentru uzul studentilor

7.6 Evaluări DSC

- determinarea temperaturilor caracteristice
- calculul modificărilor entalpiei (conversia căldurii).

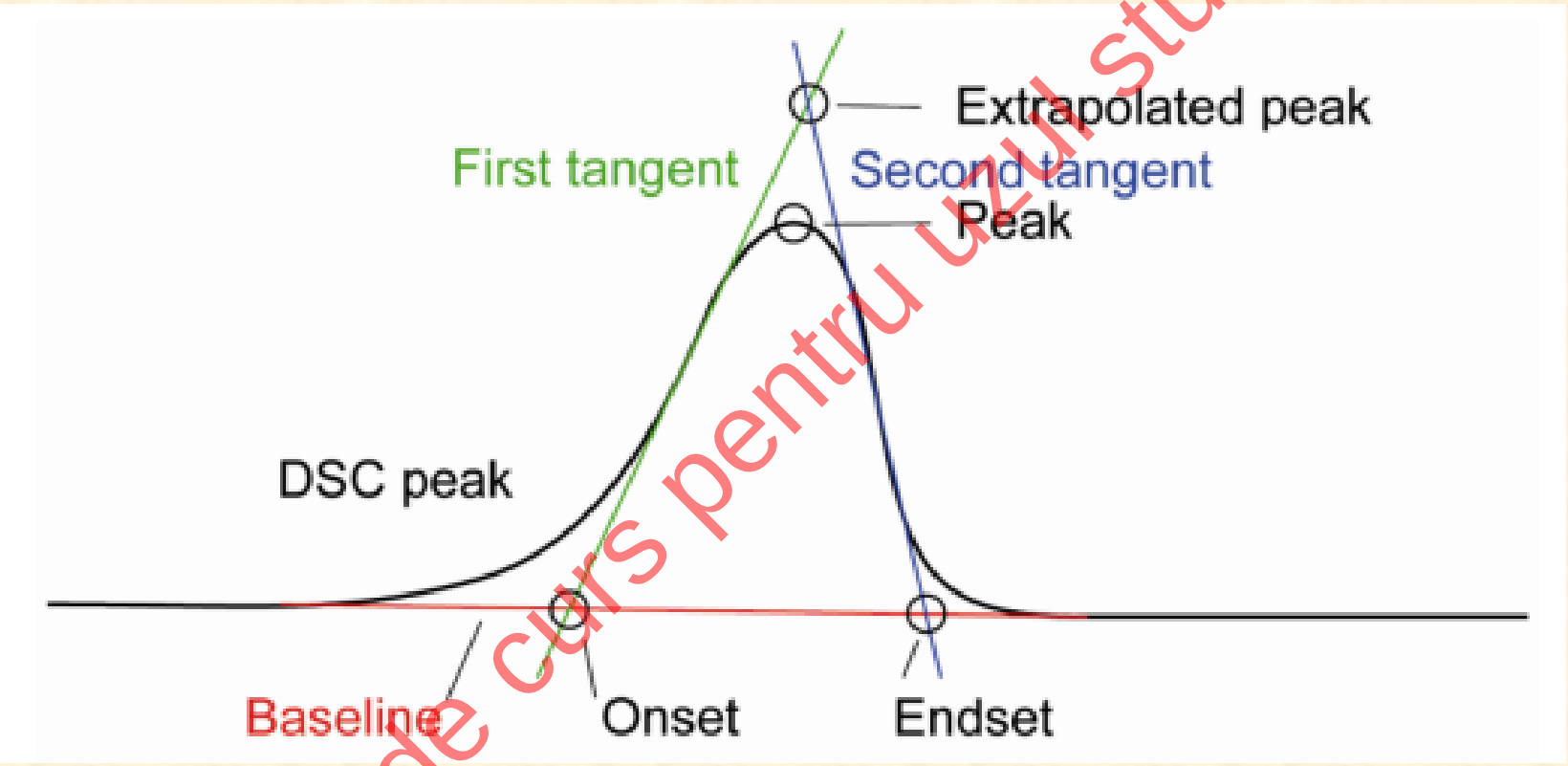
Suport de curs pentru uzul studentilor

- Curba de conversie
- Entalpia
- Caldura specifică
- Puritatea
- Date cinetice și predicții ale vitezelor reacțiilor chimice

Suport de curs pentru uzul studentilor

7.6.1 Temperaturi caracteristice

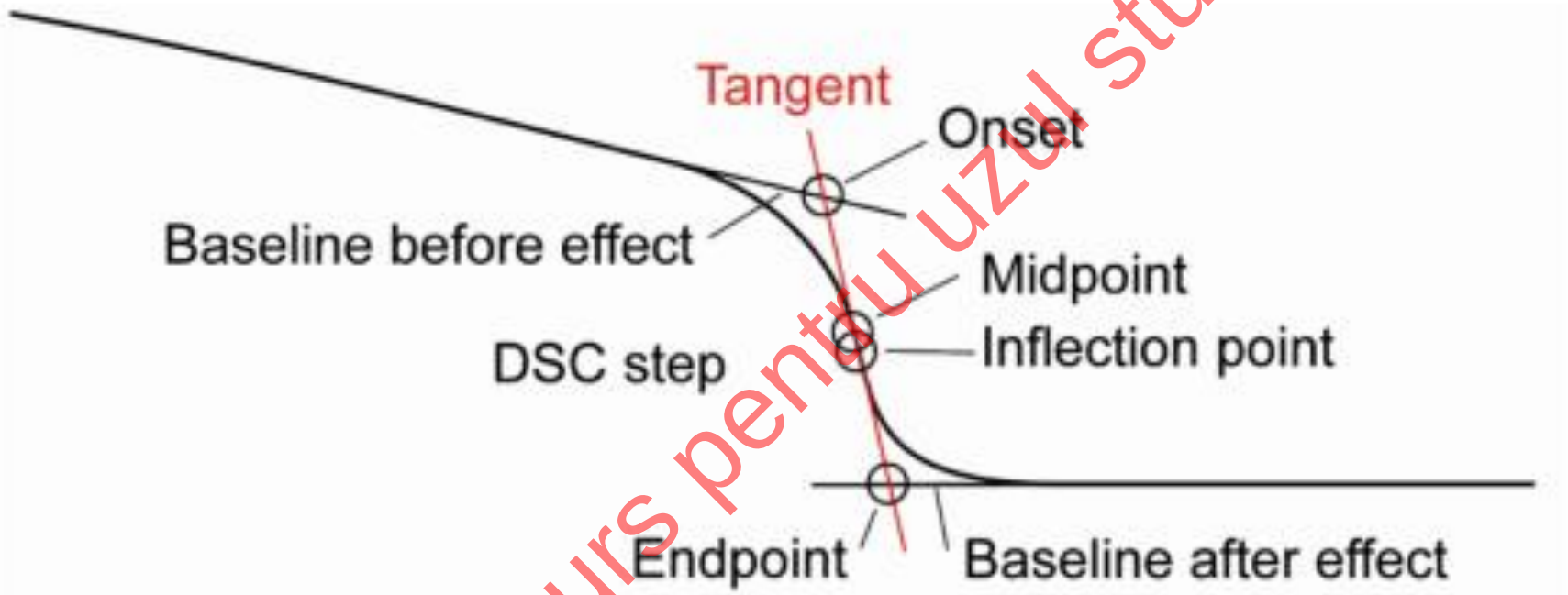
Peak



Temperatura de început
Temperatura de peak
Temperatura de sârșit

Suport de curs pentru uzul studentilor

7.6.1 Temperaturi caracteristice
Tranziția vitroasă



Temperatura de început
Temperatura punctului de inflexiune
Temperatura punctului de mijloc
Temperatura de sârșit

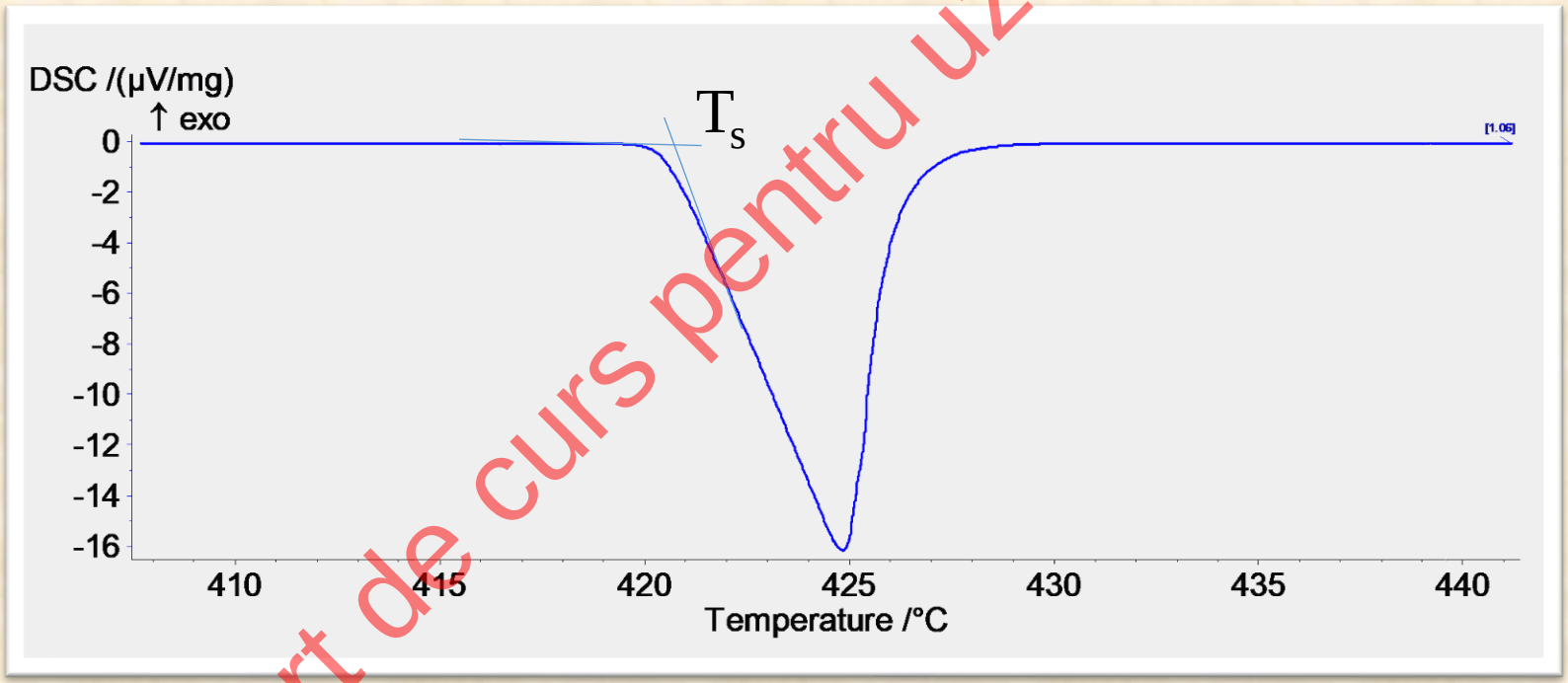
Suport de curs pentru uzul studentilor

Determinarea punctelor critice de transformare se poate realiza prin mai multe metode. Dintre acestea menționăm:

1. metoda tangentei;
2. metoda integralei.

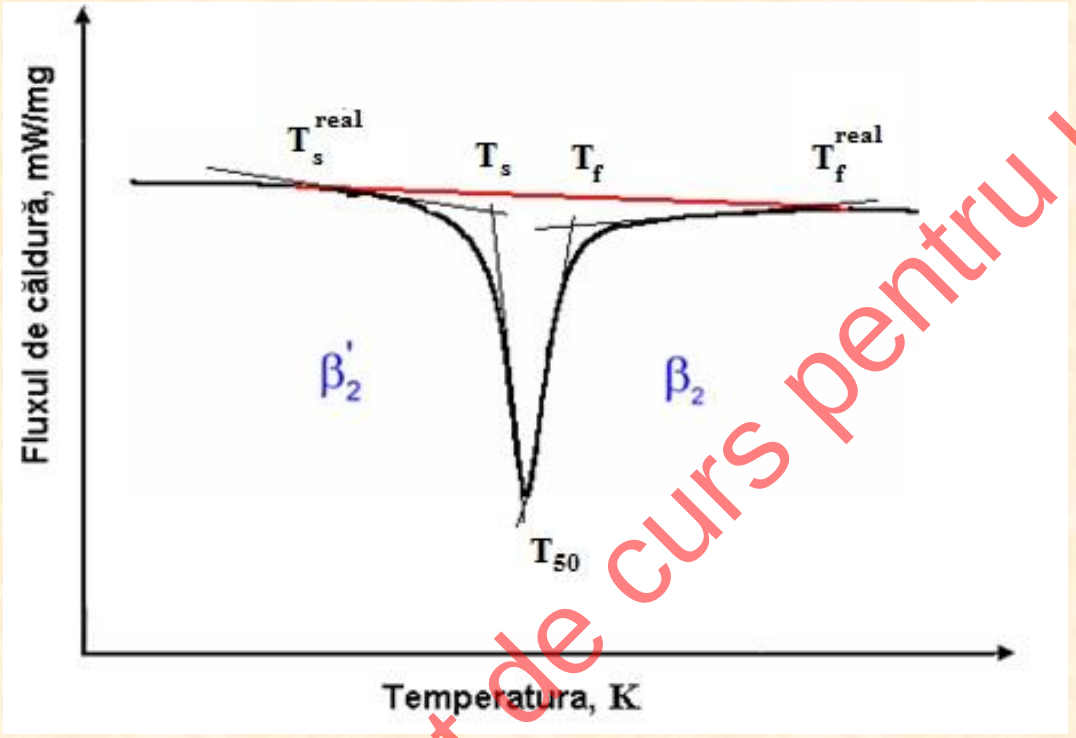
Suport de curs pentru uzul studentilor

7.6.1.1 Temperaturi caracteristice peak



Suport de curs pentru uzul studentilor

Determinarea punctelor critice de transformare utilizând metoda tangentei



- T_s – temperatura teoretică de început de transformare;

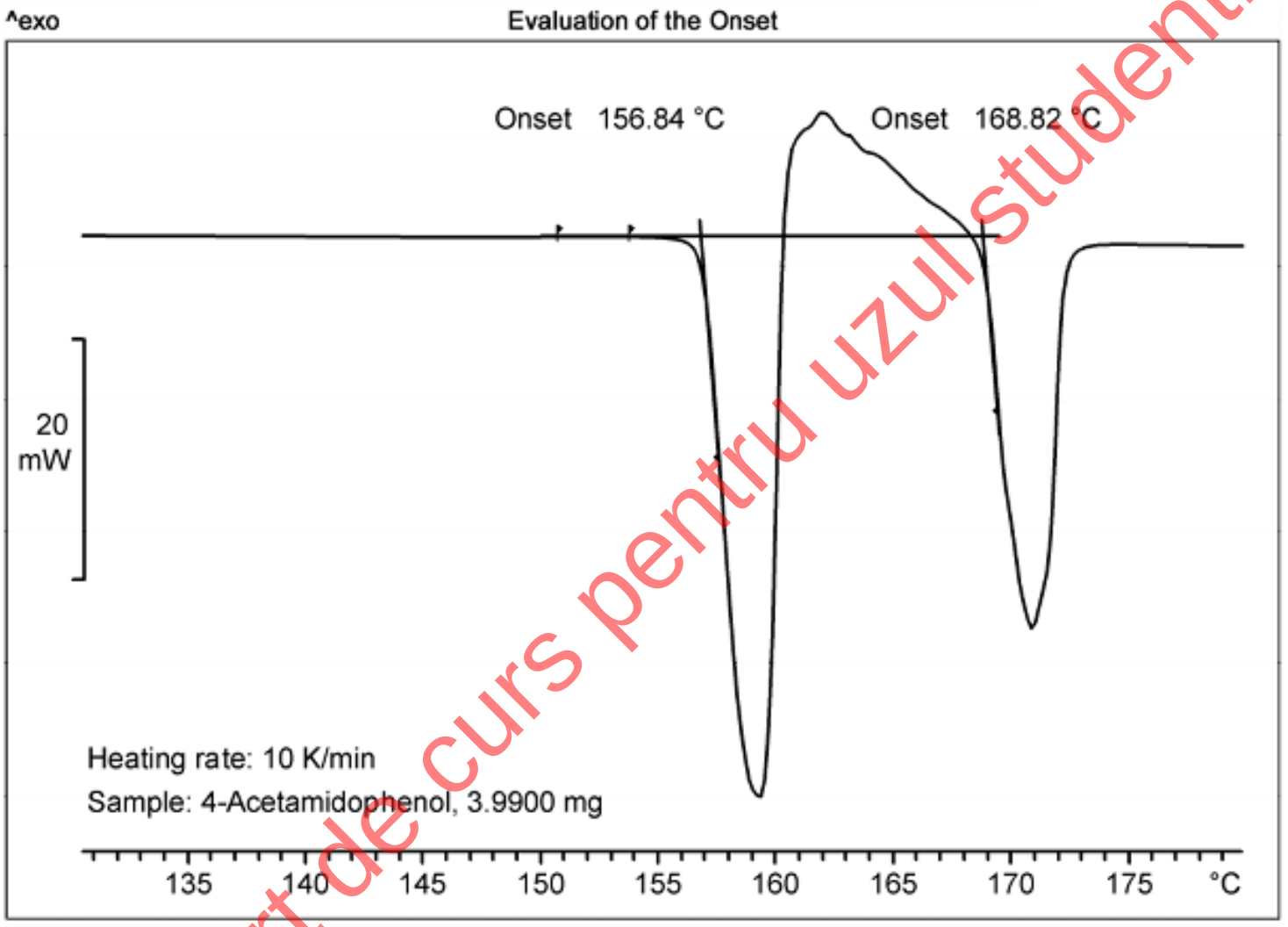
- T_f - temperatura teoretică de sfârșit de transformare;

- T_s^{real} temperatura reală de început de transformare;

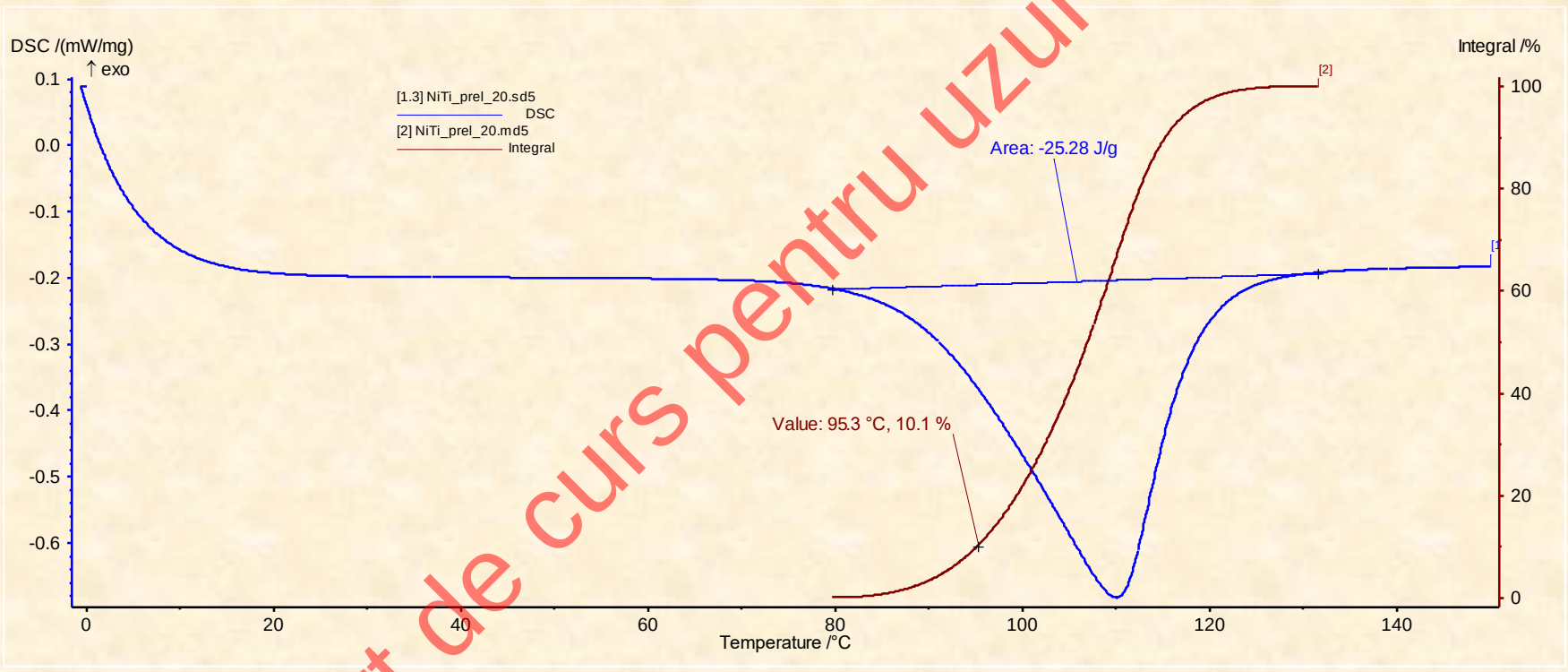
- T_f^{real} temperatura reală de final de transformare;

- T_{50} temperatura unde a avut loc jumătate de transformare (50%).

Suport de curs pentru uzul studenților

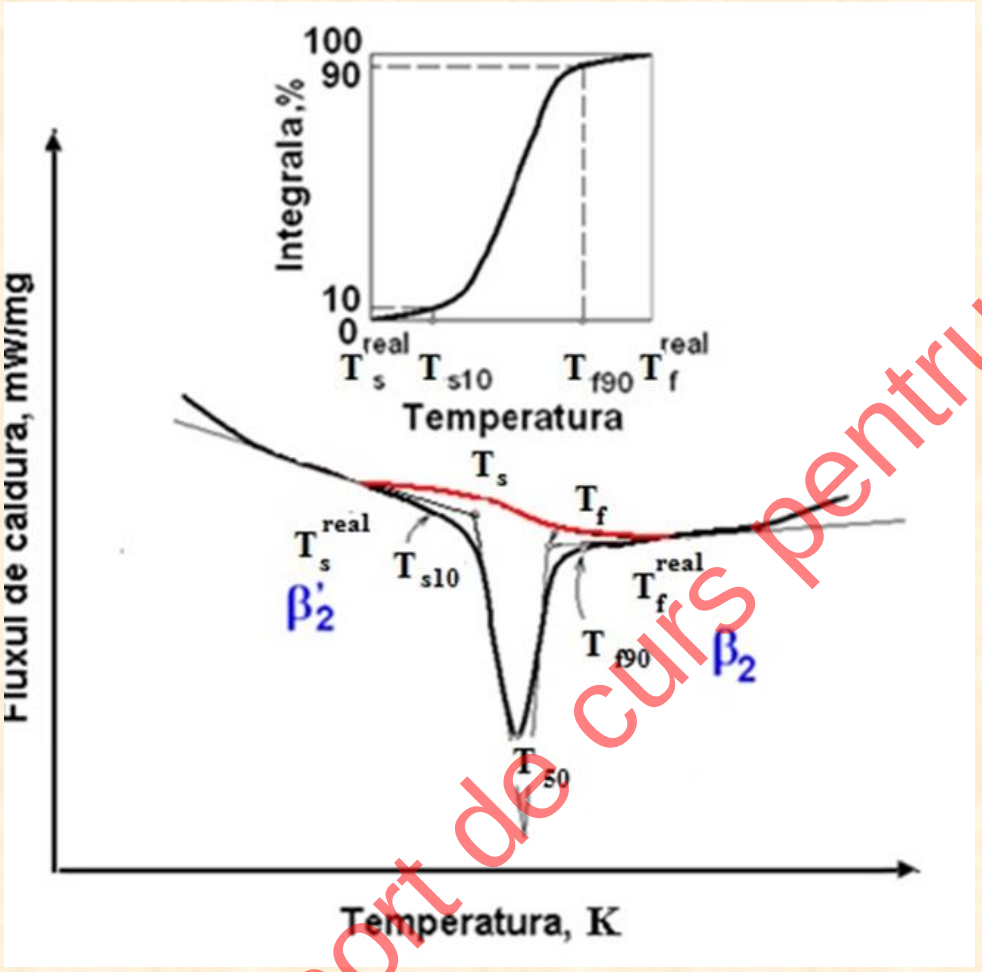


Suport de curs pentru uzul studentilor



Suport de curs pentru uzul studentilor

Determinarea punctelor critice de transformare utilizând metoda integralei



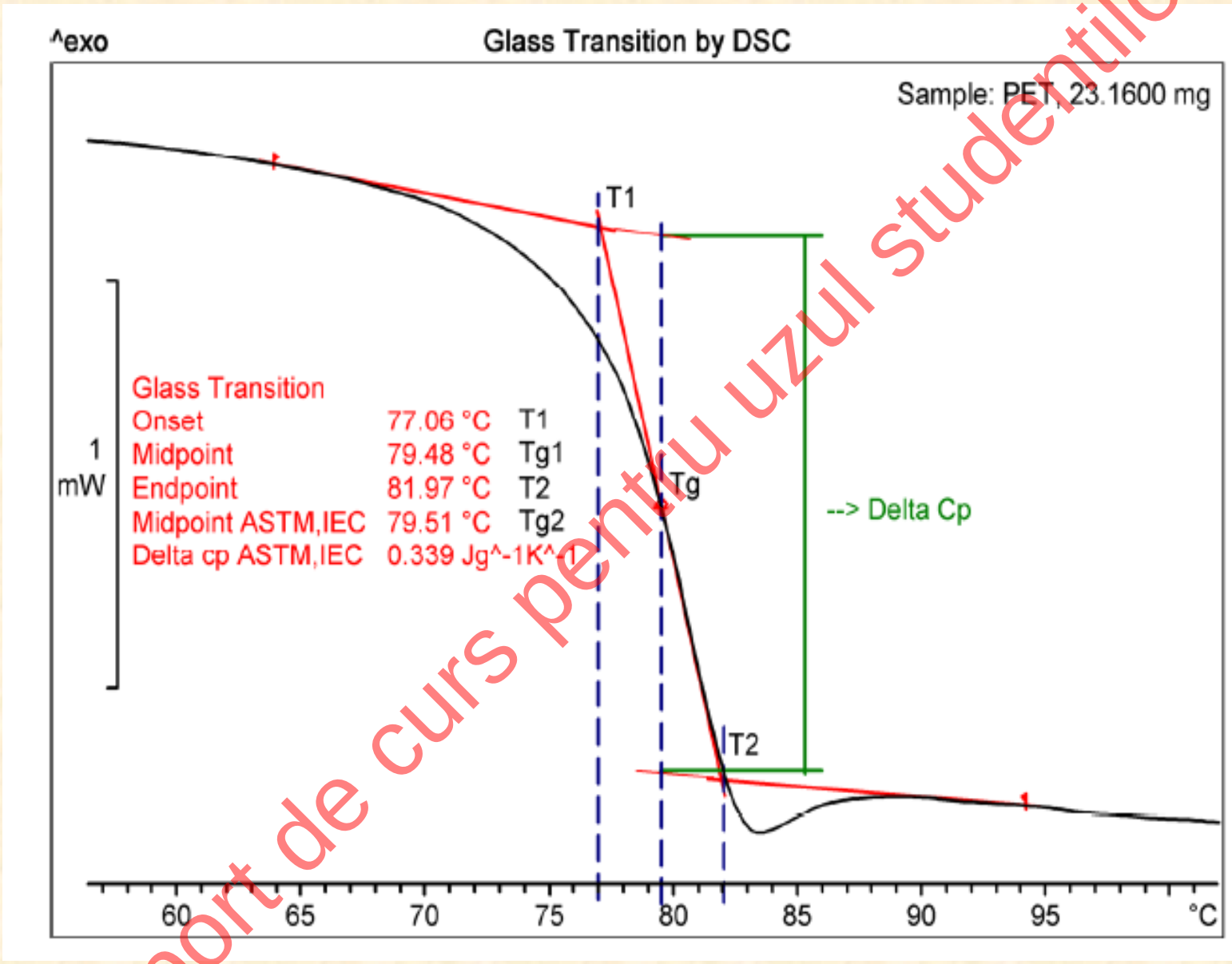
- T_{s10} - temperatura critică convențională unde 10 % din transformare a avut loc;
- T_{f90} - temperatura critică convențională unde 90 % din transformare a avut loc.

Suport de curs pentru uzul studenților

7.6.1.2 Temperaturi caracteristice ale tranziției vitroase

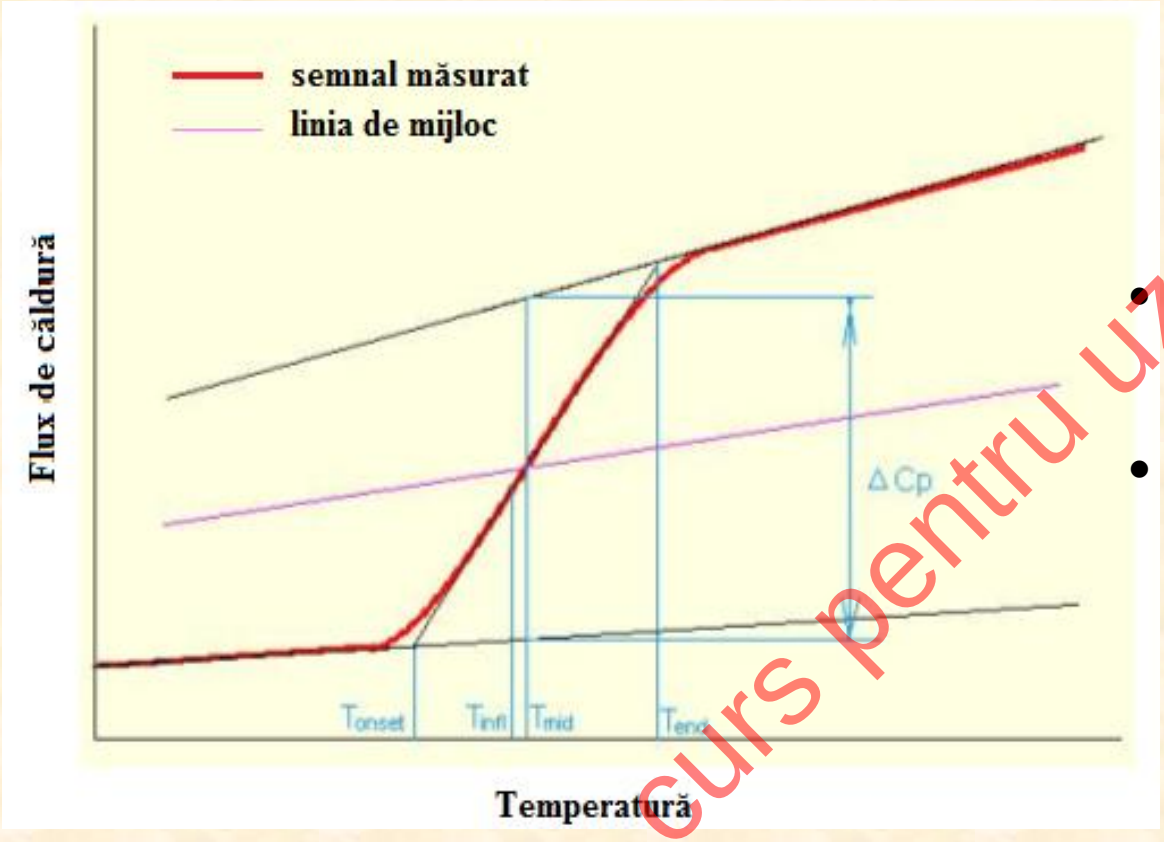
- Metoda bisectoarei: T_g este temperatura la care bisectorea unghiului dintre cele două tangente intersectează curba.
- Punctul de inflexiune: T_g este temperatura punctului de inflexiune al curbei DSC.
- ASTM D 3418: T_g este egal cu valoarea medie între T_1 și T_2.

Suport de curs pentru uzul studenților



Suport de curs pentru uzul studentilor

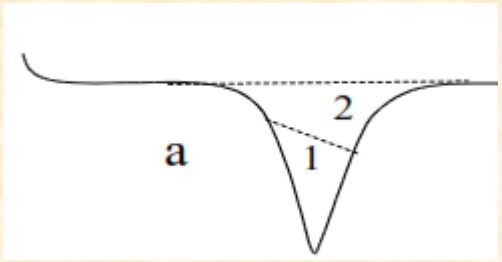
Determinării tranziției vitroase prin metoda punctului de inflexiune

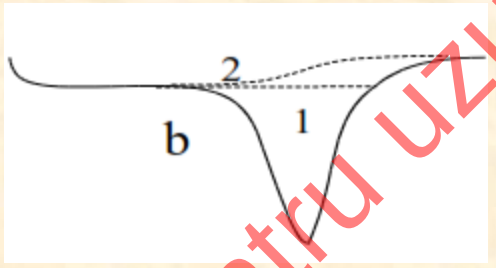


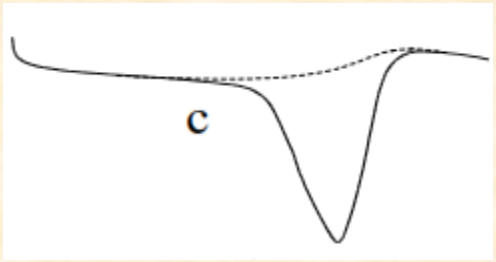
- T_{infl}: punctul de inflexiune a curbei măsurate;
- T_{onset}: intersecția tangentei liniei de bază din stânga cu tangenta punctului de inflexiune;
- T_{end}: intersecția tangentei liniei de bază din dreapta cu tangenta punctului de inflexiune;
- T_{mid}: intersecția curbei măsurate cu linia de mijloc între tangenta liniei de bază din stânga și tangenta liniei de bază din dreapta;

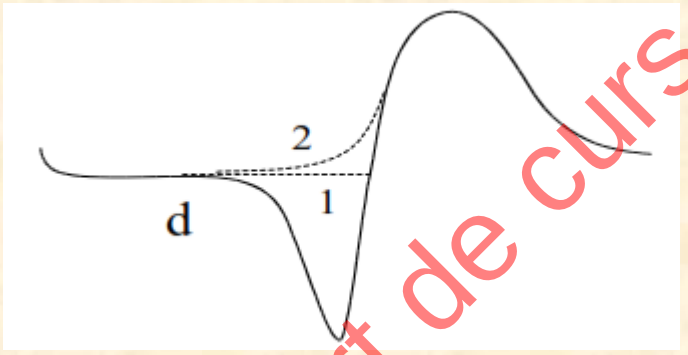
Suport de curs pentru uzul studentilor

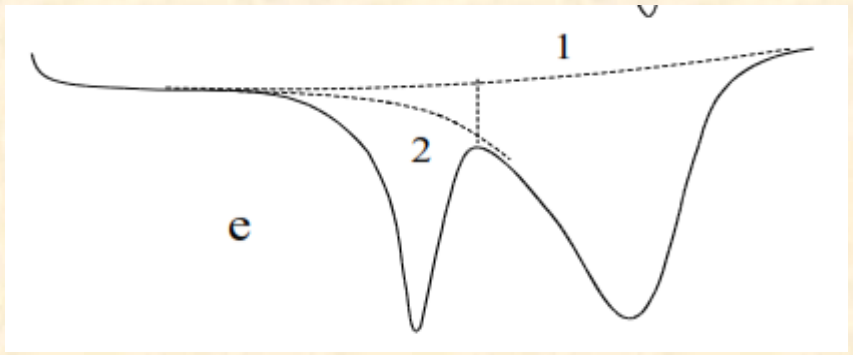
7.6.2 Modificarea entalpiei
Alegerea liniei de bază











Linii de bază

Suport de curs pentru uzul studentilor

Tip linie de bază	Descriere	Aplicație DSC
Liniară	linie dreaptă care unește cele două limite de evaluare pe curba măsurată	reacții, fără modificări bruste ale c_p
Tangențială stânga	tangenta extinsă a curbei de măsurate la limita de evaluare din stânga	integrarea unui vârf de topire pe o curbă cu descompunerea ulterioară a substanței
Tangențială dreapta	tangenta extinsă a curbei de măsurate la limita de evaluare din dreapta	topirea materialelor plastice semicristaline
Orizontală stânga	linia orizontală prin punctul de intersecție al curbei măsurate cu limita din stânga	descompunere
Orizontală dreapta	linia orizontală prin punctul de intersecție al curbei măsurate cu limita din dreapta	Reacții izoterme, topirea materialelor plastice, determinarea purității DSC.

Suport de curs pentru uzul studenților

Tip linie de bază	Descriere	Aplicație DSC
Splină / arc	linie de bază în formă de arc sau în formă de S se bazează pe tangențele din stânga și din dreapta	efecte suprapuse
Tangențială integrală	linie de bază în formă de arc sau în formă de S se bazează pe tangențele din stânga și din dreapta.	Probe cu diferite c_p în funcție de temperatură, ănainte sau după efectele termice.
Orizontală integrală	linie de bază în formă de S începe și se termină întotdeauna orizontal.	Probe la care capacitatea calorică se modifică mult (vaporizare, descompunere)
Linia zero	linia orizontală care intersectează ordonata la punctul zero.	modificări de entalpie

Suport de curs pentru uzul studenților

Aplicații în ingineria materialelor:

- Determinarea temperaturii de topire a aliajelor metalice și a capacității calorice;
- Determinarea punctului de transformare magnetică sau ale temperaturii transformărilor structural;
- Temperaturile de formare a fazelor intermetalice și energia exotermă;
- Temperaturile de oxidare și energia necesară oxidării;
- Determinarea stabilității termice a materialului;
- Determinarea comportamentului de topire a materialelor organice complexe, atât a temperaturii și entalpiei de topire, acestea putând fi folosite pentru a determina puritatea unui material.

Suport de curs pentru uzul studentilor

7.7. Factori ce pot influența curbele DSC

- viteza de încălzire;
- viteza de răcire – maximul exoterm se deplasează la valori mai scăzute;

- Masa probei – forma minimului endoterm se modifica odată cu creșterea masei probei analizate.

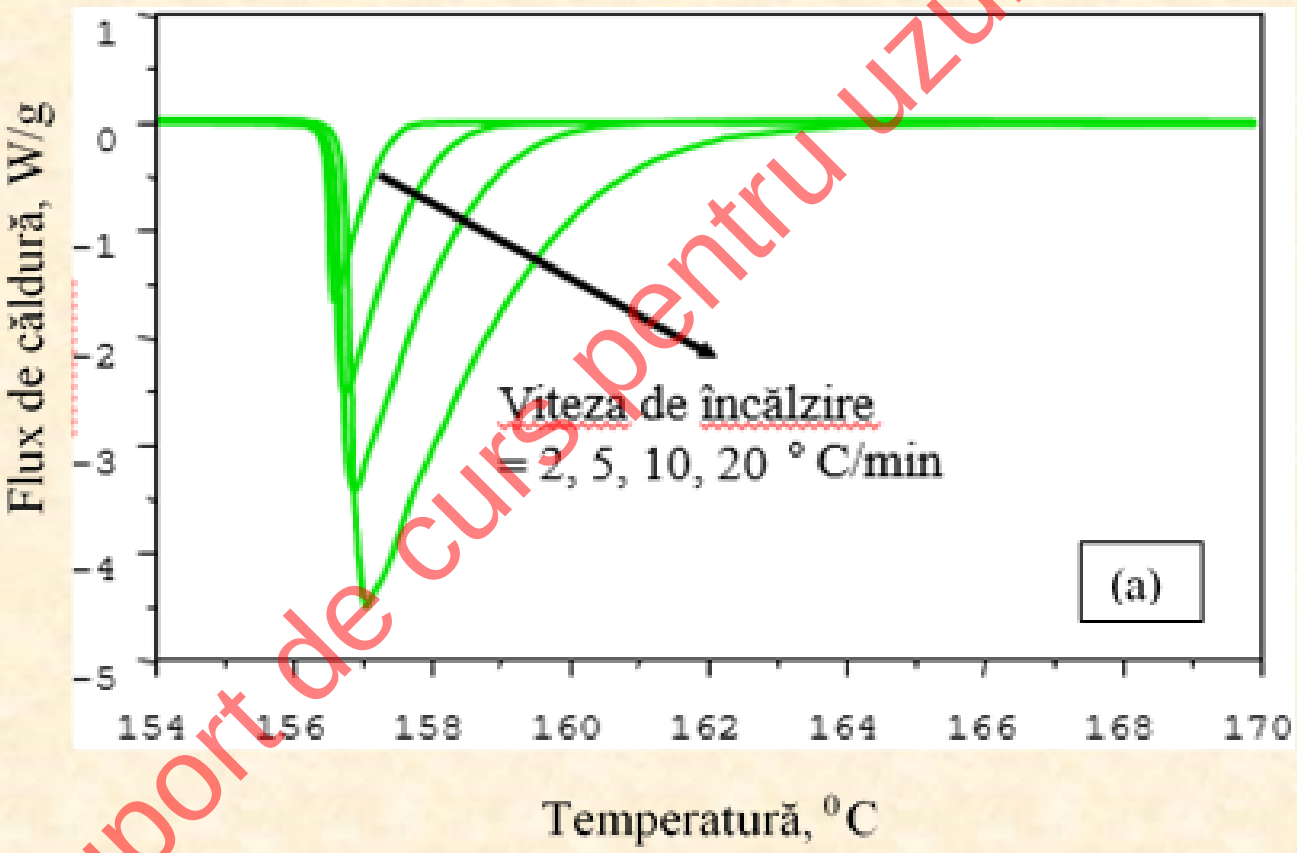
Suport de curs pentru uzul studentilor

Efectele vitezei de încălzire

Este cunoscut faptul că efectul calorimetric este puternic influențat de viteza de variație a temperaturii. Cu toate acestea, aspectul general al termogramelor DSC își păstrează forma caracteristică transformării în stare solidă analizată.

Suport de curs pentru uzul studentilor

Pentru a analiza efectele cauzate de variația diferiților parametri, câteva termograme sunt prezentate în figurile următoare. Pentru început, în figura alăturată este prezentat efectul vitezei de încălzire asupra temperaturii de topire a Indiumului.



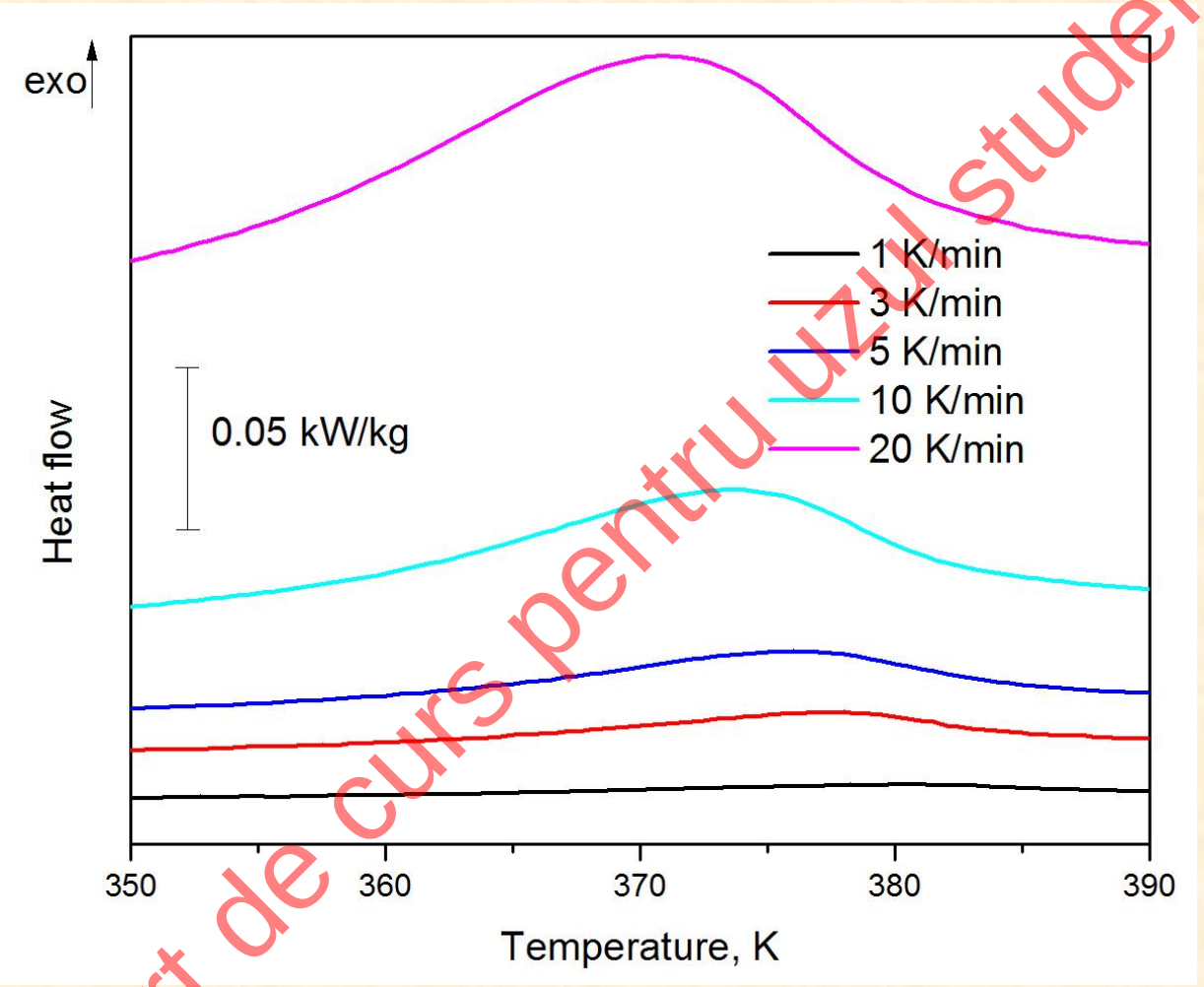
Efectul vitezei de încălzire asupra temperaturii de topire a Indiumului

Suport de curs pentru uzul studenților

Termograma prezentată arată că modificarea vitezei de încălzire cauzează un efect puternic asupra rezultatelor furnizate de calorimetria cu diferențială cu baleiaj. Cu toți ceilalți parametri rămânând constanți, înălțimea și lățimea minimului endoterm crește odată cu creșterea vitezei de încălzire. De asemenea, temperatura de topire se deplasează la valori mai ridicate iar aria minimului endoterm crește.

Suport de curs pentru uzul studentilor

Efectele vitezei de răcire



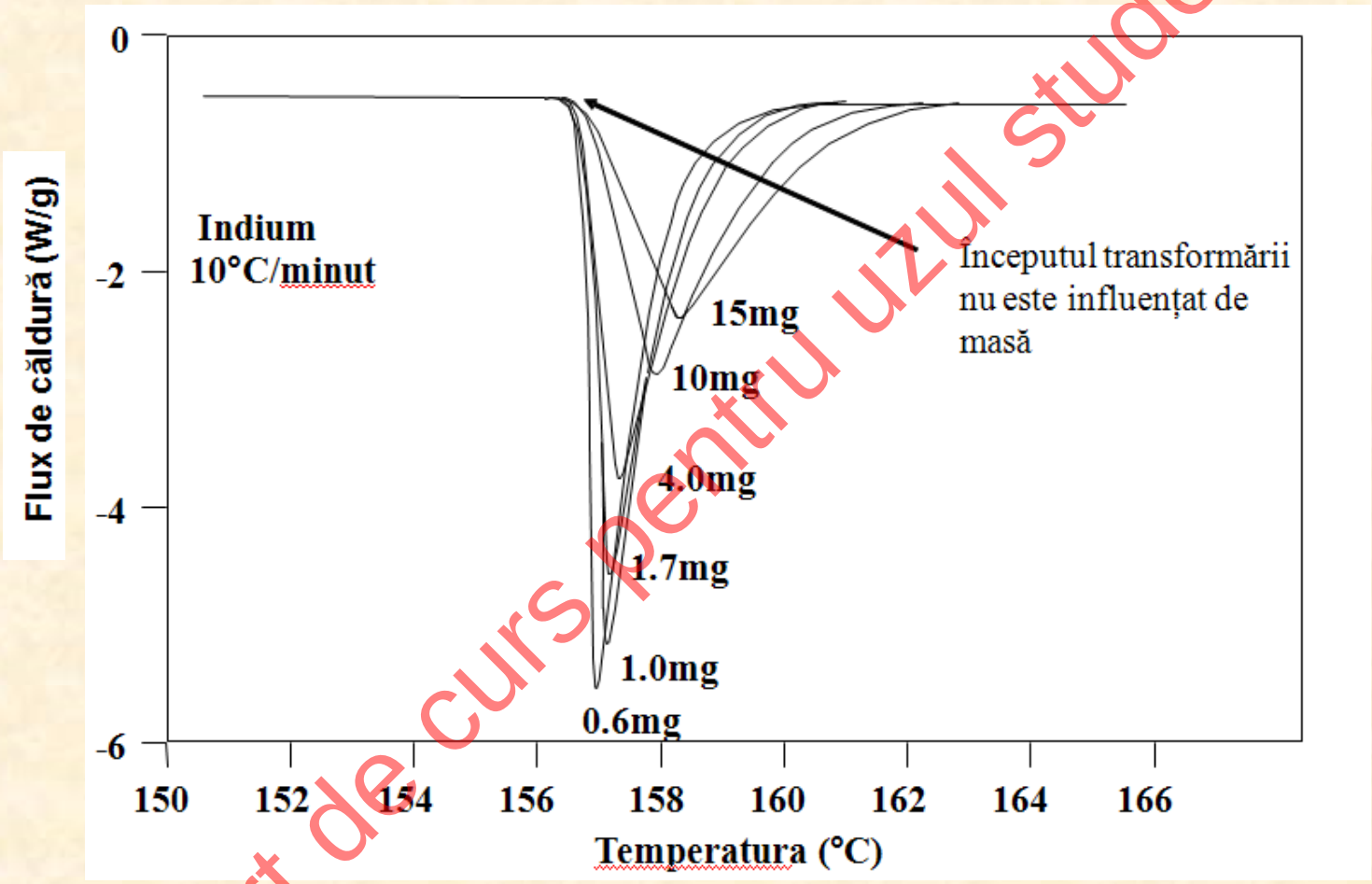
Efectul vitezei de răcire asupra transformării martensitice într-un AMF pe bază de Cu

Suport de curs pentru uzul studenților

În cazul răcirii cu cinci viteze diferite a unui aliaj CuZnAl cu memoria formei, se observă că odată cu creșterea vitezei de răcire maximul exoterm atribuit transformării martensitice se deplaseaza la valori mai scazute. De asemenea, intensitatea maximului exoterm crește în intensitate.

Suport de curs pentru uzul studentilor

Efectele masei probei



Variația fluxului de căldură cu temperatura obținută în timpul încălzirii a șase probe de In cu masa diferită

Suport de curs pentru uzul studentilor

Se poate observa că odată cu creșterea masei probei, minimul endoterm atribuit topirii materialului se deplasează la valori mai mari (la temperaturi mai ridicate). De asemenea, forma minimului endoterm se modifica odată cu creșterea masei probei analizate.

Suport de curs pentru uzul studentilor

8. Calibrarea DSC

- temperatura
- dependența de viteza de încălzire a temperaturii
- fluxul de căldură

Suport de curs pentru uzul studentilor

Calibrarea într-un punct versus calibrarea în mai multe puncte

- Calibrările într-un punct = măsurători folosind o singură substanță de referință (indiu) în intervalul de temperatură 100 și 200°C;
- Calibrările în mai multe puncte = măsurători folosind mai multe substanțe de referință cu puncte de topire în intervale de temperatură de interes;

Suport de curs pentru uzul studenților

Calibrările într-un punct

- O probă de indiu într-un creuzet standard din aluminiu este încălzită în aer de la 120 la 180 ° C la 10 K / min;
- Sunt recomandate treci ciluri de încălzire-răcire;
- Este evaluat peak-ul de topire în raport cu aria și temperatura de început de transformare;
- Dacă abaterea depășește limitele admise de eroare, parametrii instrumentului trebuie să fie reglați.

Suport de curs pentru uzul studentilor

Calibrările în mai multe puncte

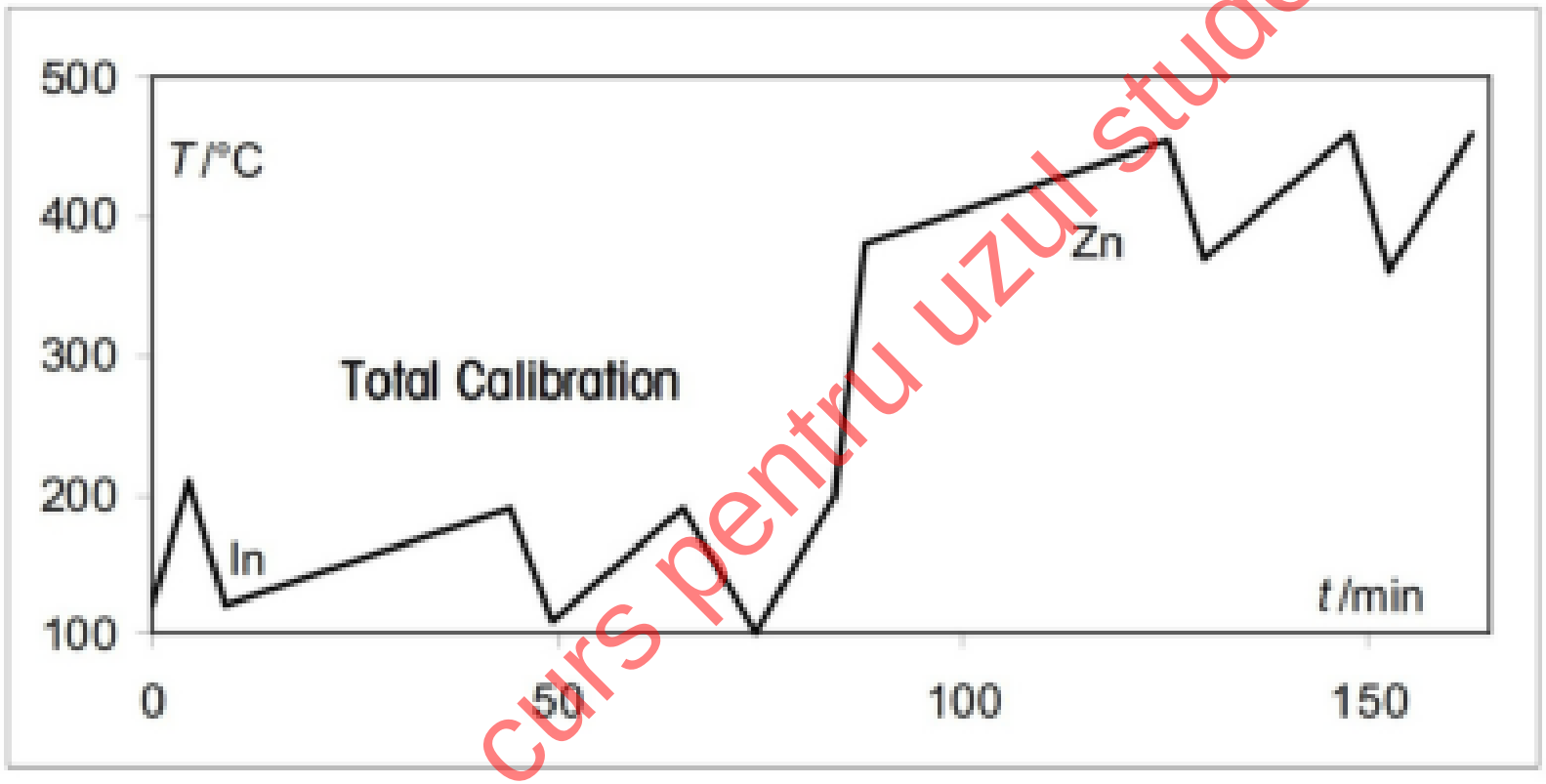
- precizie mai bună pe un interval mai larg de temperaturi;
- trei până la cinci puncte de calibrare uniform distribuite în intervalul de temperatură de interes pentru cea mai mare precizie;
- Peak-urile de topire măsurate sunt utilizate pentru a determina toți parametrii de interes.

Suport de curs pentru uzul studentilor

Calibrare multiplă a temperaturii

- metodă rapidă pentru a măsura până la aproximativ trei substanțe de referință diferite;
- acestea sunt prezente în creuzet, dar nu se ating unul de celălalt;
- de obicei sunt substanțe metalice de referință.

Suport de curs pentru uzul studentilor



Calibrările în mai multe puncte Matter Toledo

Suport de curs pentru uzul studentilor

Numărul de calibrări	1	2 sau 3	4 sau mai multe
Timp necesar	½ h	2 – 4 h	> 5 h
Intervalul de de temperatură cu o precizie foarte bună	100°C	200-300°C	> 400°C

Suport de curs pentru uzul studentilor

Calibrări unice

- cele mai precise ajustări.
- mai multe referințe sunt măsurate folosind un program de temperatură adecvat.

Suport de curs pentru uzul studentilor

Calibrare DSC: temperatură a sensibilității

folosesc două până la patru substanțe de referință cu calibrări simple care acoperă intervalul de temperatură de interes.

Suport de curs pentruuzul studentilor

Alte tehnici de analiză calorimetrică

Suport de curs pentru uzul studentilor

Avantaje ale analizei DSC

- timpul de analiză rapidă;
- pregătirea ușoară a probelor;
- aplicabilitatea atât la solide, cât și la lichide;
- o gamă largă de temperaturi;
- capacitate cantitativă excelentă

Suport de curs pentru uzul studentilor

Limitări ale analizei DSC

- Capacitatea de a analiza corect tranzițiile complexe;
- Prezența unei sensibilități suficiente;
- Prezența unei rezoluții adecvate;
- Nevoia de a realiza experimente complexe.

Suport de curs pentru uzul studentilor

Capacitatea de a analiza corect tranzițiile complexe

Exemple:

- relaxarea entalpică care are loc la tranziția vitroasă (tranziția vitroasă poate fi confundată cu o topire);
- cristalizarea structurilor cristaline amorfe sau metastabile înainte sau în timpul topirii;

Suport de curs pentru uzul studentilor

Prezența unei sensibilități suficiente

- Capacitatea DSC de a identifica **transformări slabe** depinde atât de perturbația pe termen scurt (secunde) în semnalul fluxului de căldură, cât și de variațiile pe termen lung (minute) ale formei liniei de bază a fluxului de căldură;

Suport de curs pentru uzul studentilor

Prezența unei rezoluții adecvate

- rezoluția ridicată (capacitatea de a separa tranzițiile care sunt la doar câteva grade distanță), necesită utilizarea unor probe mici și viteze de încălzire scăzute.
- odată cu reducerea dimensiunii probei și a vitezei de încălzire, dimensiunea semnalului fluxului de căldură scade.
- Rezultatele DSC convenționale sunt întotdeauna un compromis între sensibilitate și rezoluție

Suport de curs pentru uzul studentilor

Nevoia de experimente complexe

- identificarea și măsurarea anumitor parametri necesită mai multe experimente sau modificări ale celulei DSC standard;
- Apar erori mai mari, crește timpul experimental. Prin urmare, acestea nu sunt realizate în mod obișnuit de către utilizatorul mediu.

Suport de curs pentru uzul studentilor

Noi tehnici de analiză calorimetrică:

- Modulated DSC (MDSC)
- Fast Scanning Calorimetry (FSC)
- High Pressure DSC
- Micro calorimetrie
- Nano DSC

Suport de curs pentru uzul studentilor

Modulated DSC (MDSC)

- DSC modulat complex (MDSC) a fost introdus de Gill și colab. (1993) de la TA Instruments în 1993.
- MDSC: combinație de DSC convențional + modificări periodice ale temperaturii folosind același instrument.

Suport de curs pentru uzul studentilor

Avantaje:

- crește sensibilitatea;
- crește rezoluția;
- detectarea tranzițiilor slabe;
- separarea evenimentelor termice suprapuse.

Suport de curs pentru uzul studentilor

Programul de temperatură:

- Răcire controlată;
- Menținere izotermă în timpul modulației ;
- Încălzire controlată.

Suport de curs pentru uzul studentilor

- **DSC convențional**, regimul de temperatură "văzut" de probă și referință este încălzirea sau răcirea liniară cu viteze de la 100°C / minut la viteze la fel de lente ca 0°C / minut (izotermă).

$$\frac{dQ}{dt} = C_p \cdot \frac{dT}{dt} + f(T, t)$$

dQ/dt = fluxul total de căldură; Cp = căldura specifică a probei;
dT/dt = viteza de încălzire
f (T, t) este contribuția fluxului de căldură de la evenimente controlate cinetic.

Suport de curs pentru uzul studenților

MDSC aplică o viteză de încălzire modulată peste viteza medie de încălzire constantă;

Se prezintă informații despre:

- debitul total de căldură;
- capacitatea calorică.

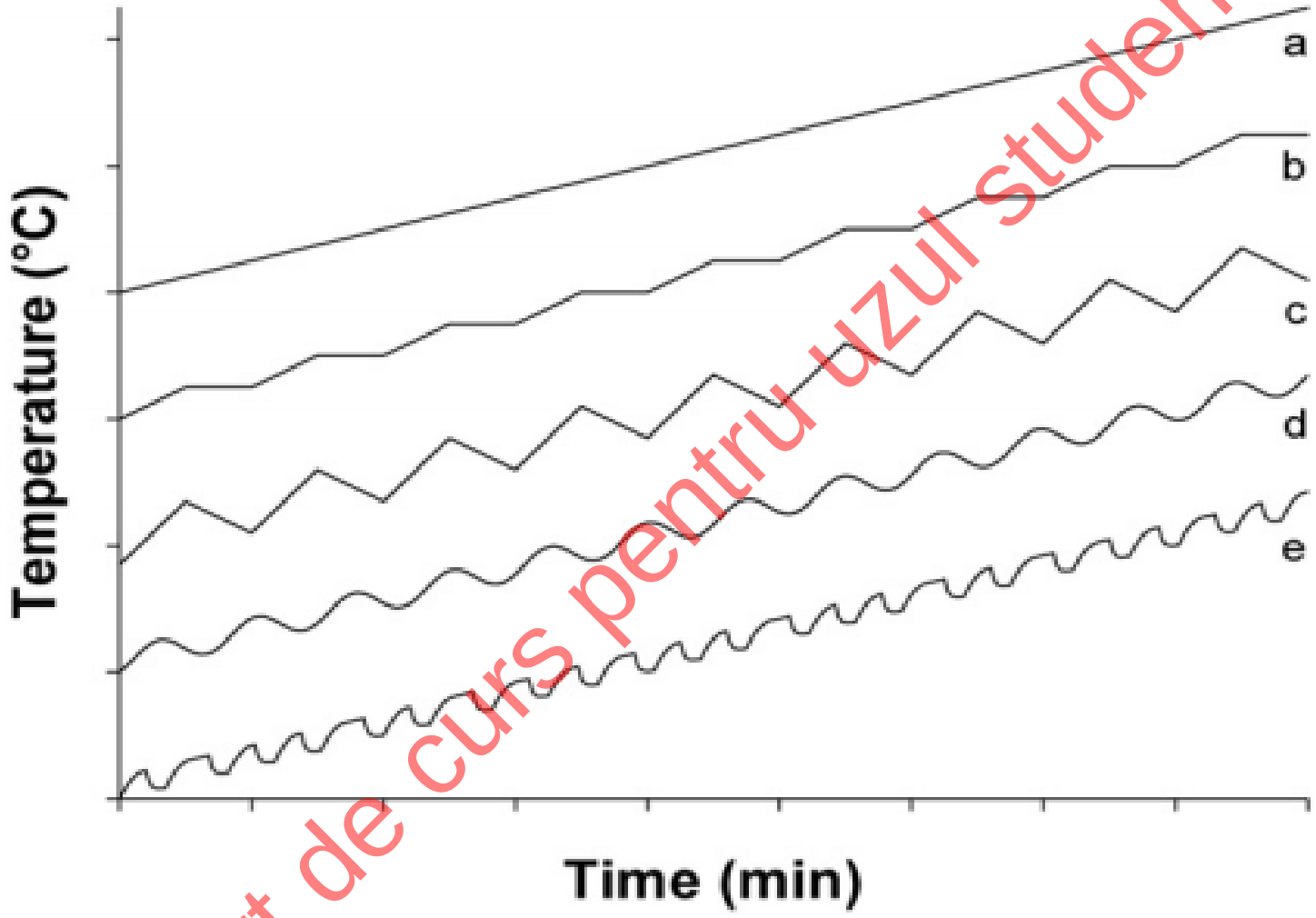
Suport de curs pentru uzul studentilor

Separarea fluxului de căldură:

- fluxul total de căldură,
- fluxul de căldură inversat
- fluxul de căldură fără inversare.

$$Q_{total} = Q_{reversing} + Q_{non-reversing}$$

Suport de curs pentru uzul studentilor



Ilustrarea unui profil tipic de temperatură a) ne-modulat, b) pas izoterm, c) dinte de ferăstrău simplu, d) sinusoidal și e) modulație stocastică.

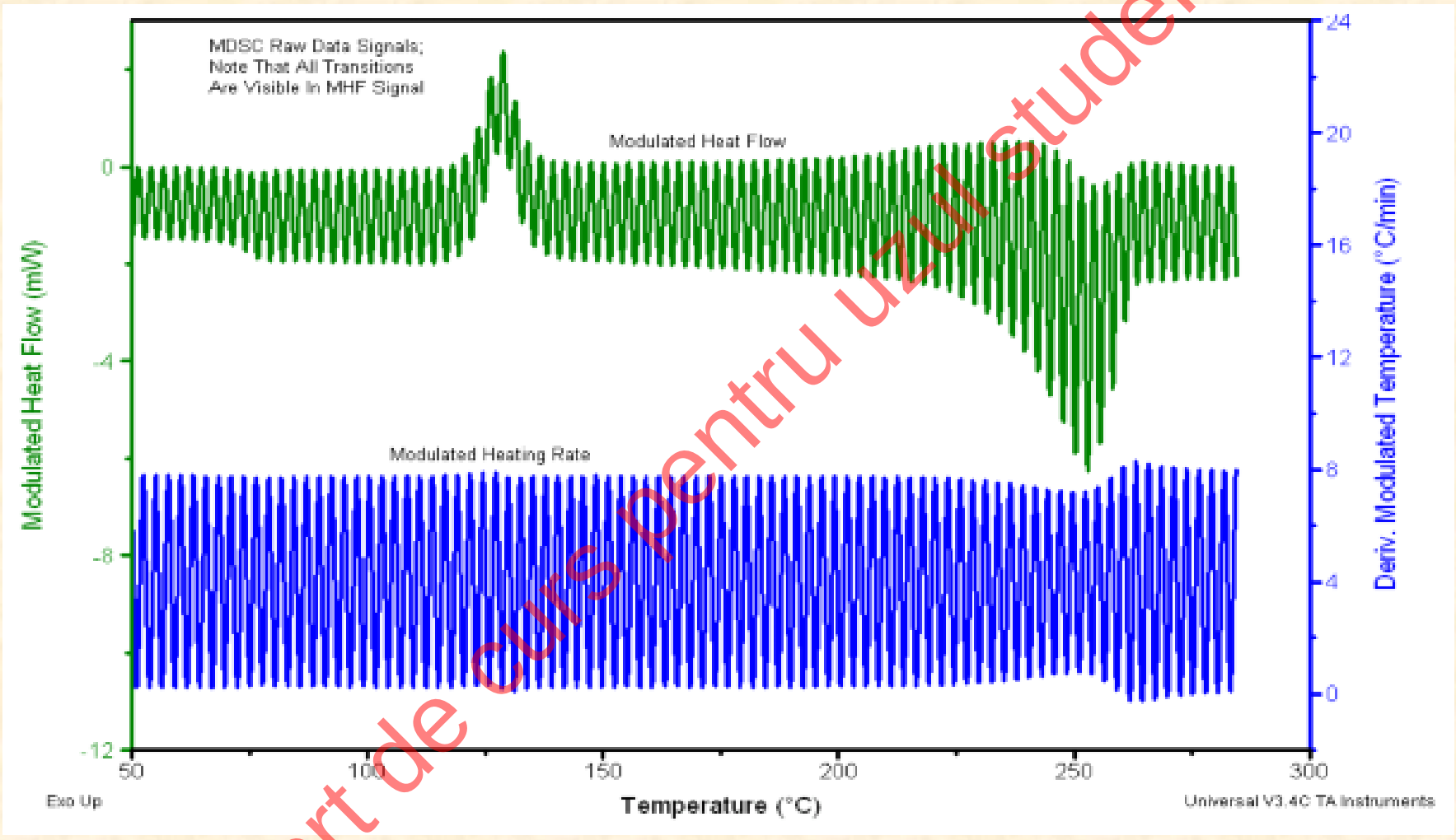
Suport de curs pentru uzul studentilor

Aplicații MDSC

- Materiale amorfe: separarea și identificarea evenimentului suprapus;
- Caracterizare polimorfă;
- Biofizică;

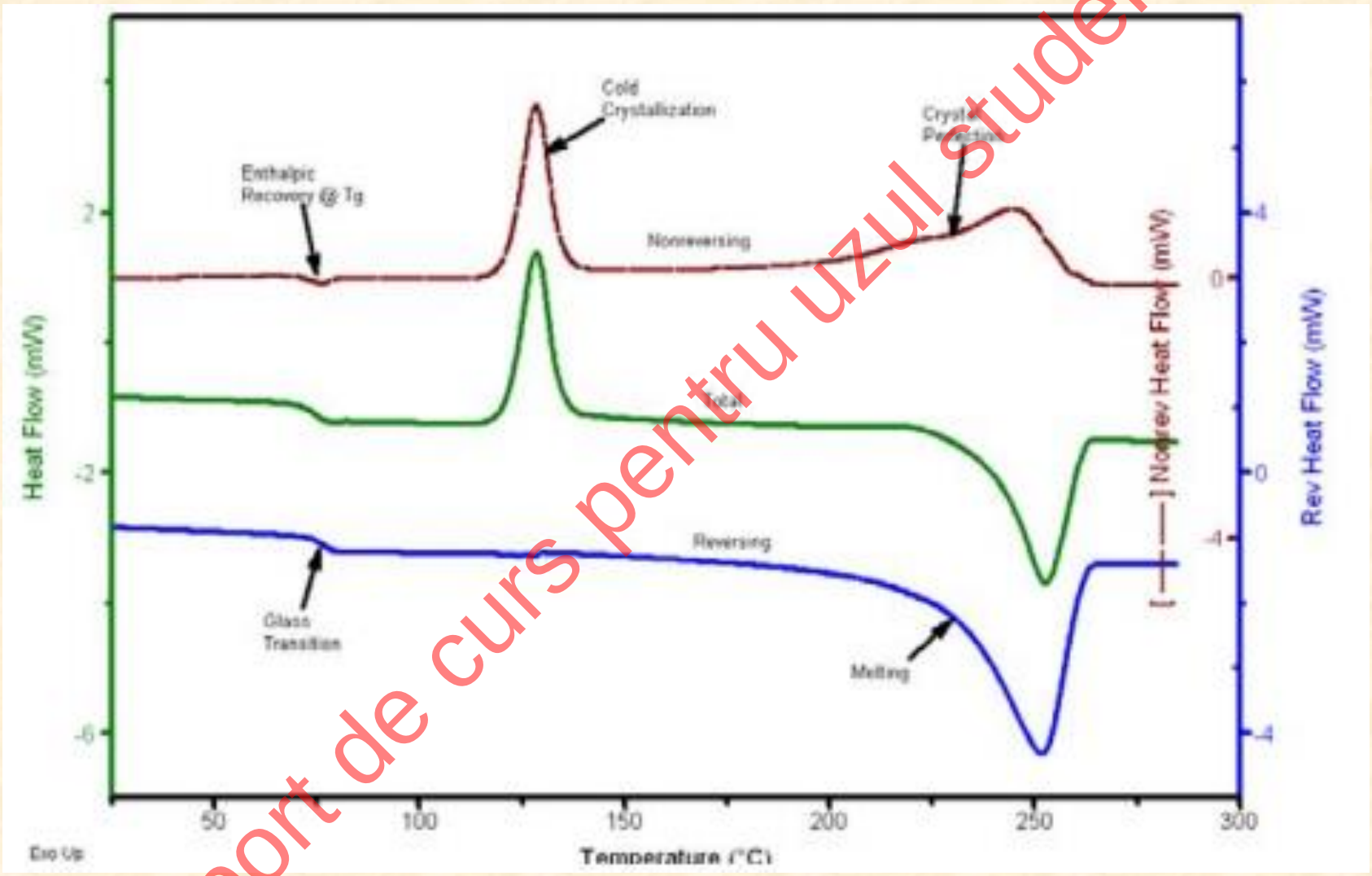
Suport de curs pentru uzul studentilor

PET



Suport de curs pentru uzul studentilor

PET



Suport de curs pentru uzul studentilor

Fast Scanning Calorimetry (FSC)

DSC convenționale moderne utilizează de obicei viteze de 0,1 K / min și 300 K / min;

FSC utilizează viteze cuprinse între 1 - 10 000 000 K/s;

Suport de curs pentru uzul studenților

Avantaje:

- permite o investigație mai detaliată a materialelor meta-stabile;
- Informații suplimentare despre cinetica cristalizării;
- Permite utilizarea probelor pe o scară de la 1 la 1000 mg;
- Sensibilitate mare;

Suport de curs pentru uzul studentilor

Flash DSC este complementar DSC convențional.





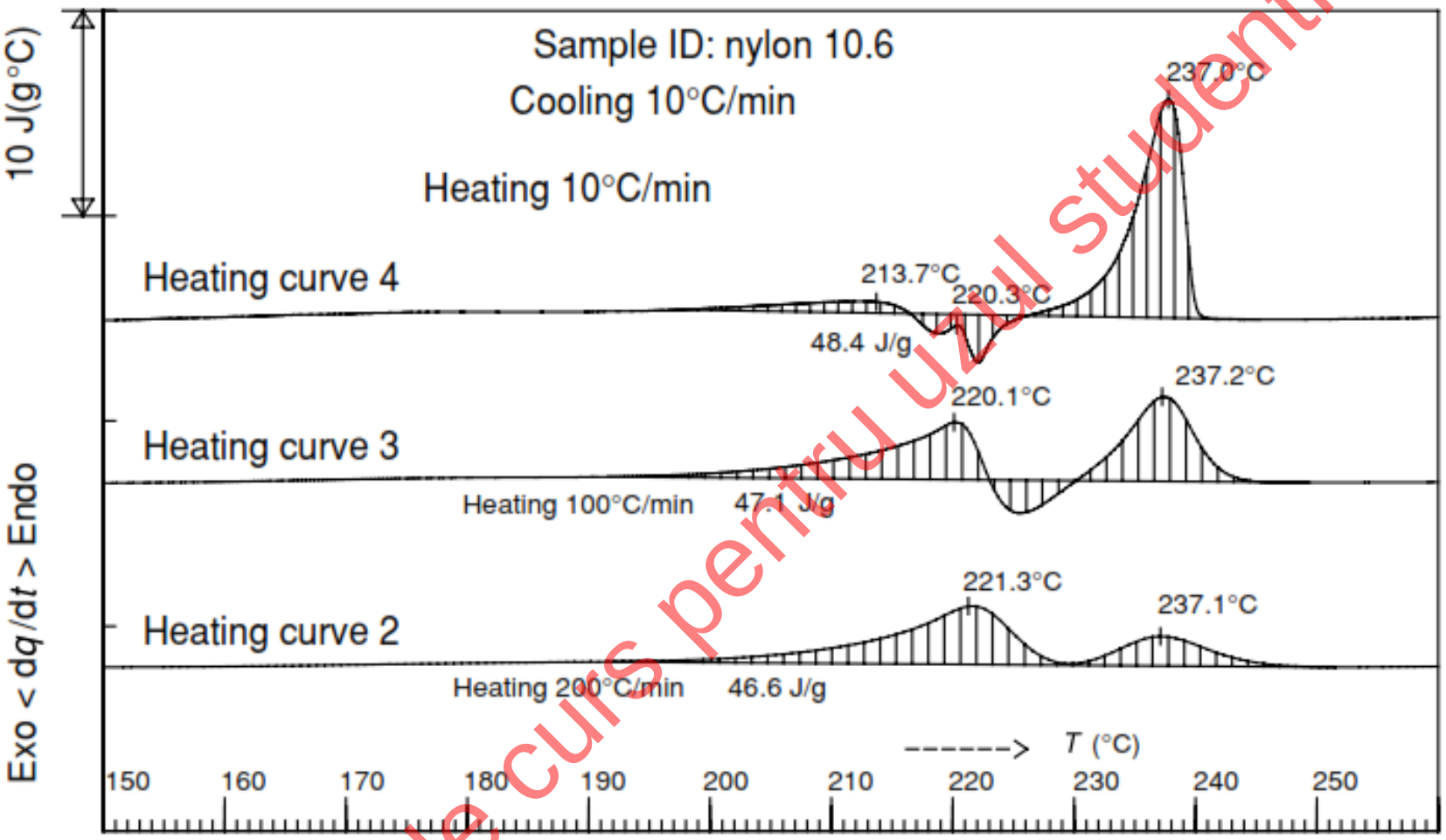
METTLER TOLEDO Flash DSC

Suport de curs pentru uzul studenților

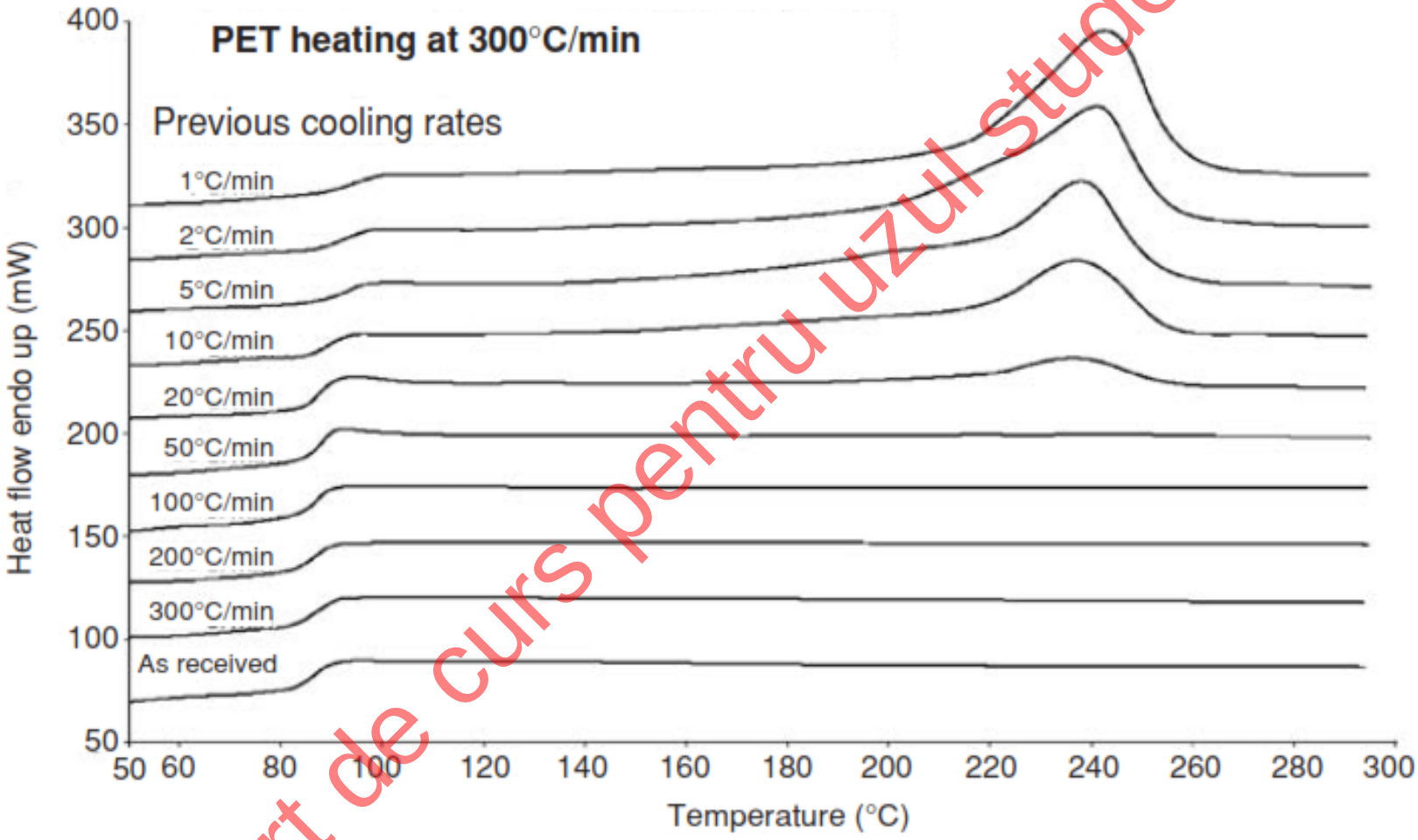
Aplicații:

- Investigarea reorganizării și formării structurilor la încălzire.
- Determinarea comportamentului probei originale prin suprimarea reorganizării sau difuziei la încălzire.
- Măsurarea cineticii cristalizării pe o gamă largă de rate de răcire
- Măsurarea cristalizării izoterme a lichidelor subrăcite sau supraîncălzite.
- Influența aditivilor asupra comportamentului de cristalizare cu un grad ridicat de supraîncălzire.
- Studierea formării sticlelor.
- Simularea proceselor tehnice de răcire la viteza de răcire corespunzătoare.

Suport de curs pentru uzul studentilor



Suport de curs pentru uzul studentilor



Suport de curs pentru uzul studentilor

- https://www.youtube.com/watch?v=57PzDZCTNhY

Suport de curs pentru uzul studentilor

High Pressure DSC

- Se măsoră probe în atmosfere definite cu precizie la presiuni de până la 10 MPa în funcție de temperatură sau timp.
- Recomandat pentru studierea influenței presiunii și a atmosferei asupra unei probe sau pentru separarea unui efect care se suprapune prin vaporizare

Suport de curs pentru uzul studentilor

Avanataje:

- Timp de analiză mai scurt
- Măsurători în condiții de proces;
- Interpretare mai bună;
- Măsurători în atmosfere speciale.

Suport de curs pentru uzul studentilor



Suport de curs pentru uzul studentilor

Utilizări:

Industrii chimice și farmaceutice și universități:

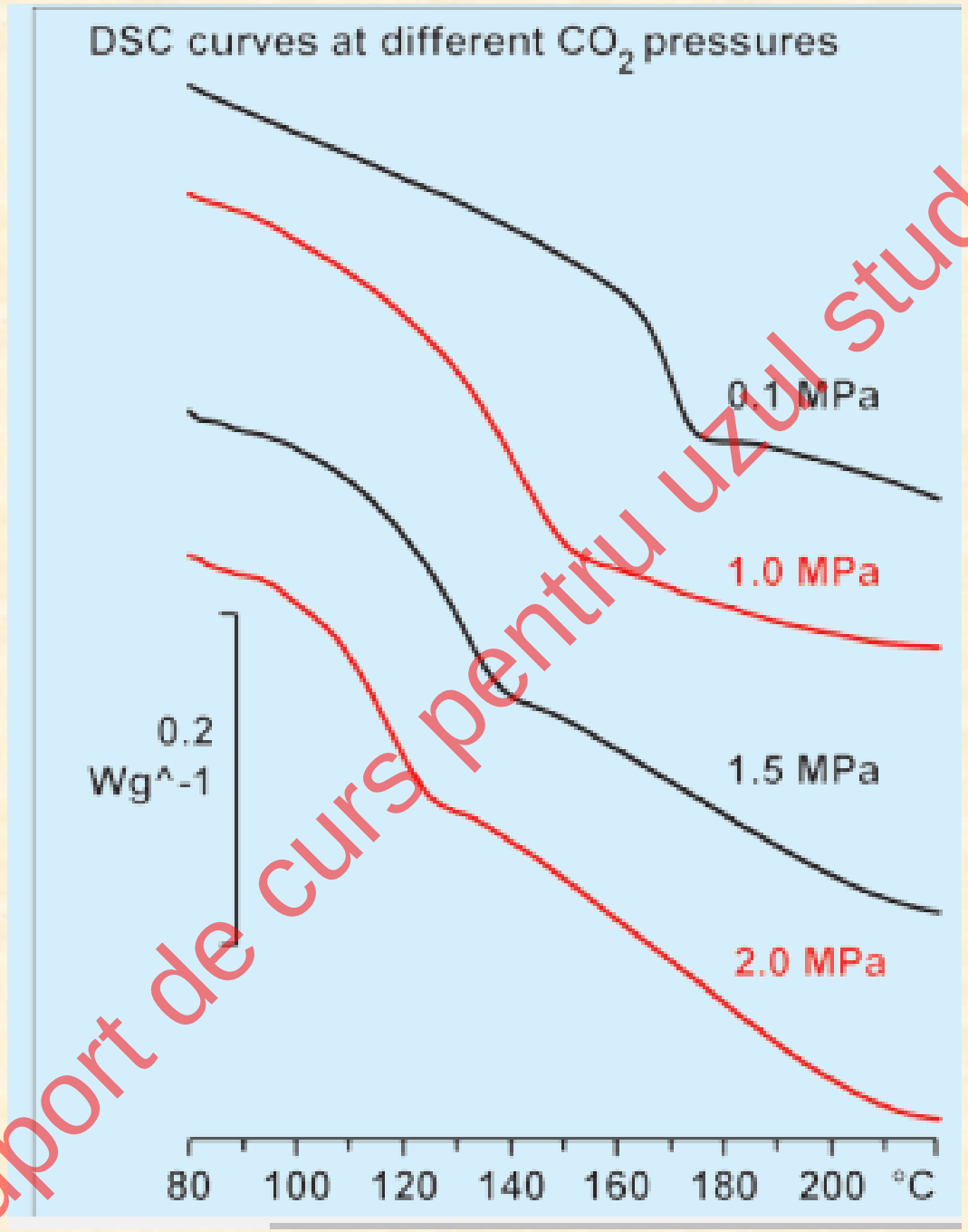
- Reacții cu gaze reactive
- Investigații de siguranță sub presiune
- Suprimarea vaporizării
- Separarea reacțiilor chimice și a proceselor de vaporizare care se suprapun la presiune normal
- Investigarea reacțiilor cu componente volatile
- Reacții eterogene
- Adsorbție și desorbție

Suport de curs pentru uzul studentilor

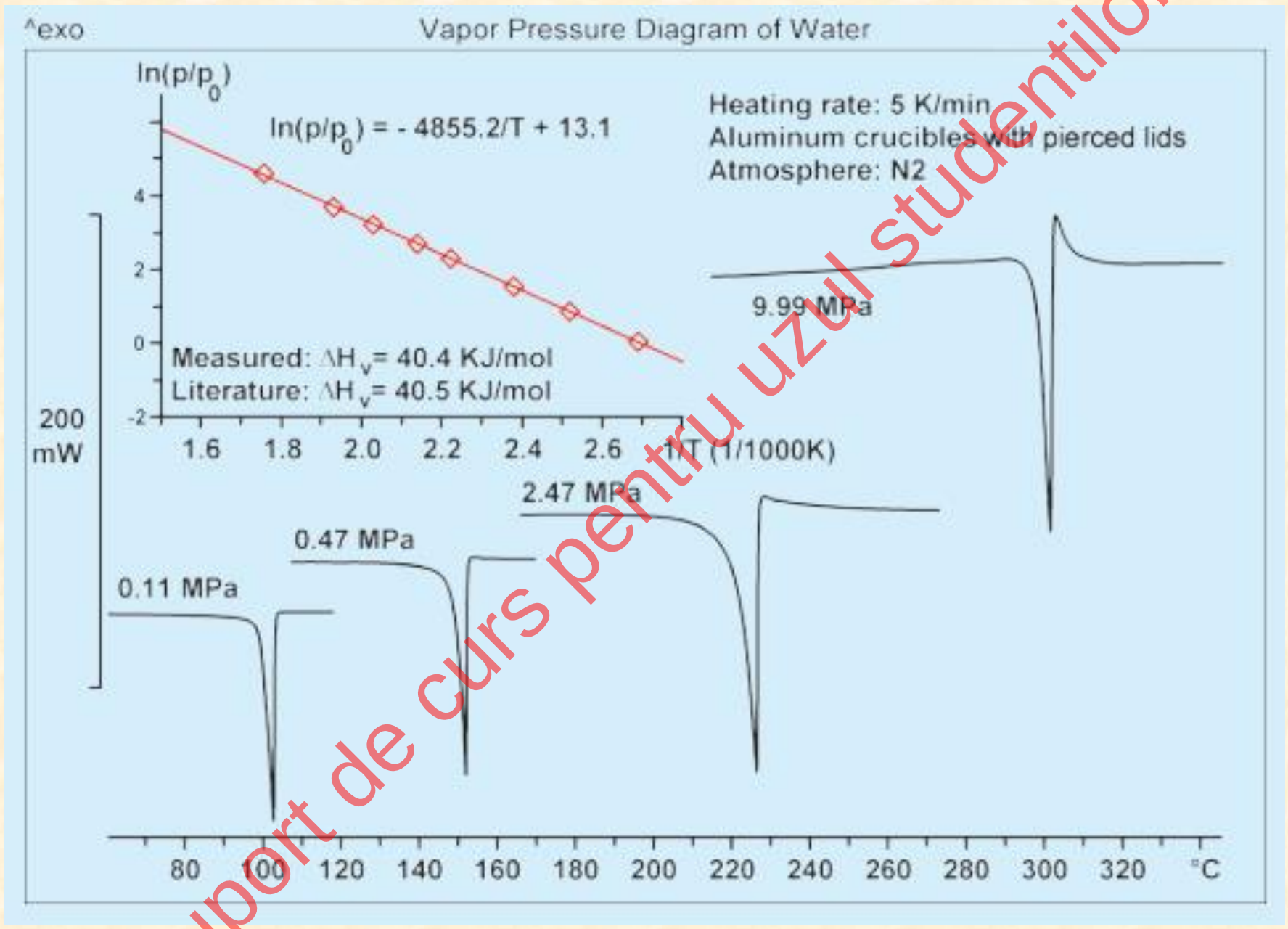
- Produse petrochimice;
- Materiale plastice;
- Vopsele / lacuri / adezivi
- Electronică
- Produse alimentare

Suport de curs pentru uzul studentilor

PVP



Suport de curs pentru uzul studentilor



Suport de curs pentru uzul studentilor

Nano - DSC

- măsurarea ultra-sensibilă a căldurii absorbite sau eliberate de bio-molecule (bio-polimeri) diluate în soluție pe măsură ce sunt încălzite sau răcite;

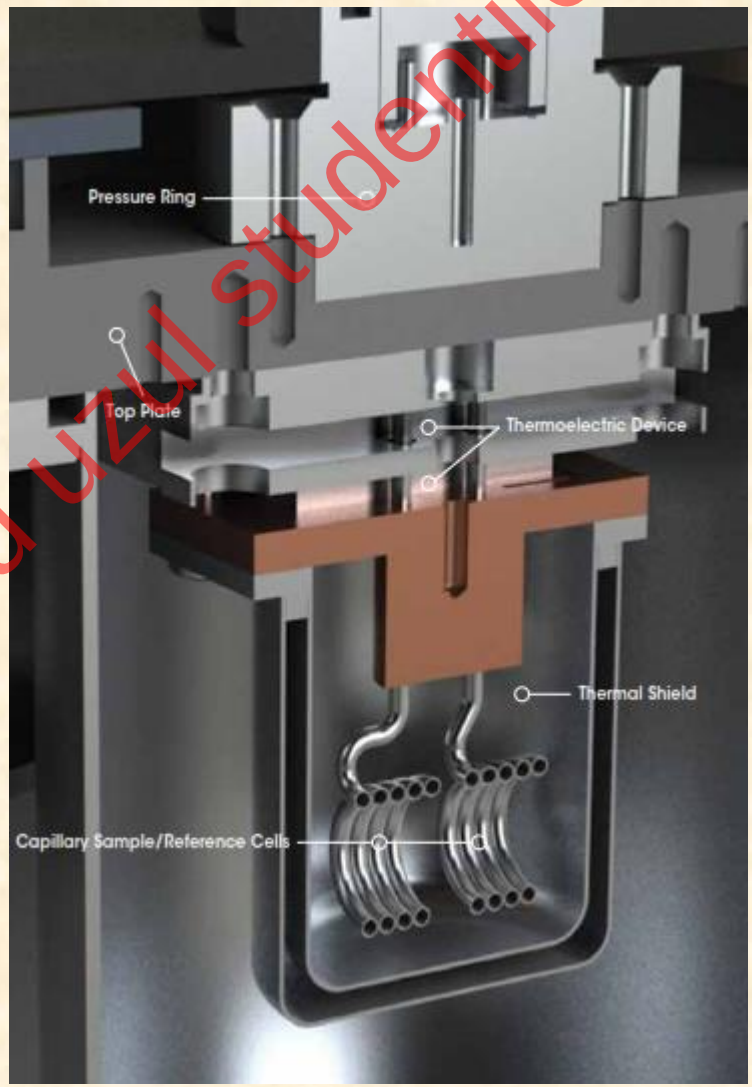
Suport de curs pentru uzul studentilor

Avantaje:

- Cea mai mare sensibilitate;
- Cea mai mare reproductibilitate a datelor;
- cel mai mic volum de celule de anliză;
- proiectarea celulelor de anliză pentru analiza probelor care tind să precipite;
- controlul precis al temperaturii;

Suport de curs pentru uzul studentilor





Suport de curs pentru uzul studentilor

Aplicații:

- Caracterizarea stabilității proteinelor;
- Stabilitatea biopolimerului (denaturarea proteinelor)
- Structura biopolimerului (organizarea domeniului)
- Bioinginerie (proteine mutante)

Suport de curs pentru uzul studentilor

- https://www.youtube.com/watch?v=VzyZAaHpT68

Suport de curs pentru uzul studentilor

Ultra-violet DSC (UV-DSC)

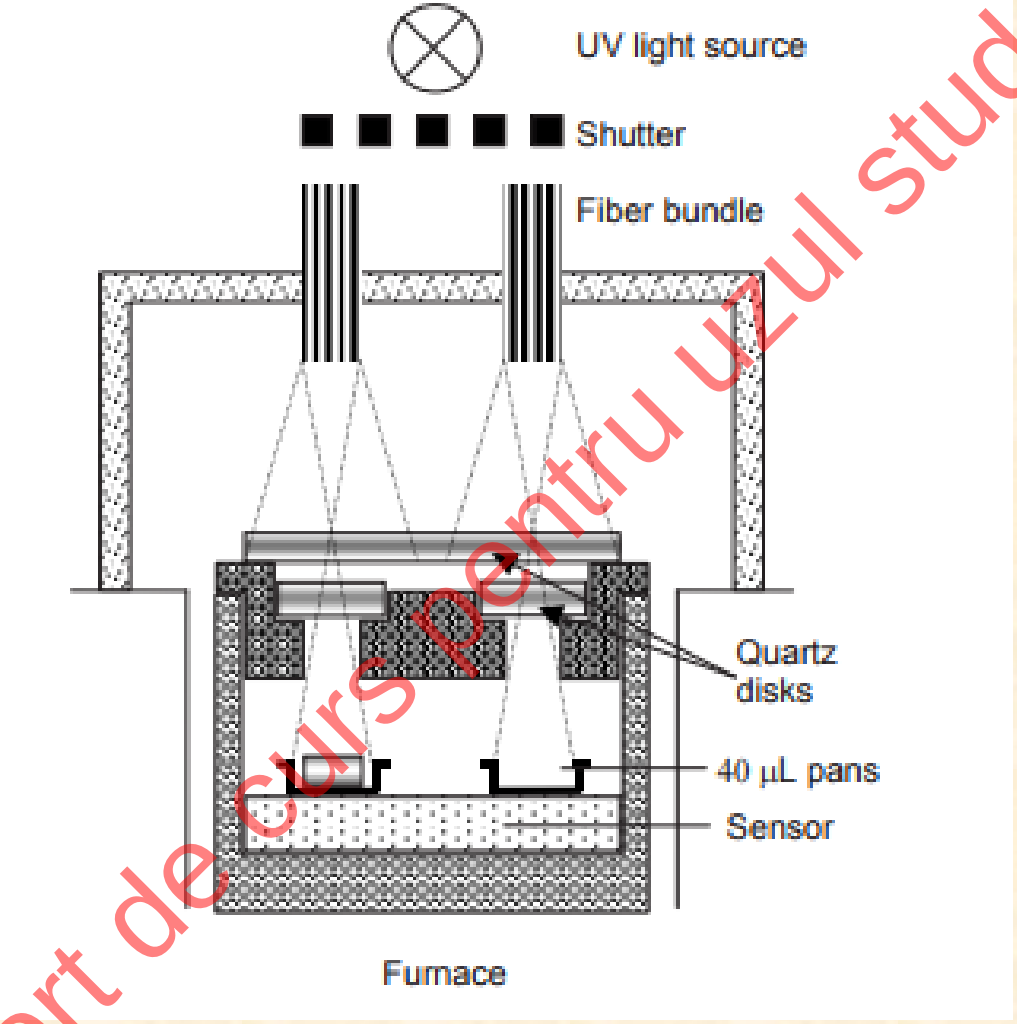
- instrument DSC adaptat care permite probeisă fie expusă la lumina UV.

Suport de curs pentru uzul studentilor

Aplicații:

- rășini dentare;
- ciment osos ortopedic;
- hidrogeluri;
- vopsele;
- acoperiri ;
- adezivi;
- determinarea efectelor asupra depozitării medicamentelor;
- modului în care coloranții sunt afectați de lumina soarelui

Suport de curs pentru uzul studentilor



Suport de curs pentru uzul studentilor