

Τ.Ε.Ι. ΣΤΕΡΕΑΣ ΕΛΛΑΔΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΤΕ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ

«ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ»

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΑΣΚΗΣΗ 4:

*“ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΔΙΑΤΑΞΗΣ
ΘΕΡΜΟΒΑΡΥΤΙΚΗΣ-ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ”*

Α.ΚΑΝΑΠΙΤΣΑΣ

Καθηγητής

ΛΑΜΙΑ 2013

Θεωρητικό μέρος

Θερμικές μέθοδοι

Ένας γενικά αποδεκτός όρος της **θερμικής ανάλυσης** είναι ο ακόλουθος: είναι μία ομάδα τεχνικών με τις οποίες μετρείται κάποια φυσική ιδιότητα μιας ουσίας ή των προϊόντων αντίδρασης της ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, όταν η τελευταία μεταβάλλεται κατά ένα προγραμματισμένο τρόπο. Υπάρχουν περισσότερες από δώδεκα θερμικές μέθοδοι, οι οποίες διαφέρουν μεταξύ τους ως προς τις παραμέτρους που μετράνε και τον τρόπο προγραμματισμού της θερμοκρασίας. Οι μέθοδοι αυτές χρησιμοποιούνται ευρύτατα τόσο στον ποιοτικό έλεγχο, όσο και σε ερευνητικές εφαρμογές σε βιομηχανικά προϊόντα, όπως πολυμερή φάρμακα, ορυκτά, μέταλλα και κράματα. Οι τρεις (3) από τις δώδεκα μεθόδους αυτές, οι οποίες παρέχουν κυρίως χημικές και όχι φυσικές πληροφορίες για τα εξεταζόμενα δείγματα. Αυτές είναι οι εξής: **θερμοσταθμική ανάλυση (TG)**, **η διαφορική θερμική ανάλυση (DTA)** και **η διαφορική σάρωση θερμιδομετρίας (DSC)**.

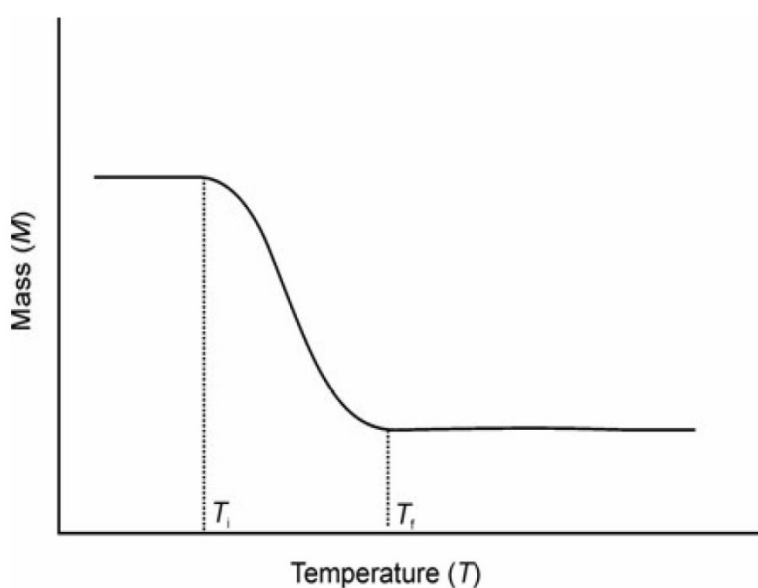
Οι θερμικές μέθοδοι ανάλυσης παρακολουθούν τις διαφορές σε ένα δείγμα καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται, ή διαφορές στην θερμοκρασία ανάμεσα σε ένα δείγμα και σε ένα πρότυπο σαν συνάρτηση προστιθέμενης θερμότητας. Αυτές οι μέθοδοι συνήθως εφαρμόζονται στα στερεά για να χαρακτηρίσουν τα υλικά. Οι θερμικές μέθοδοι είναι οι εξής: η θερμοσταθμική ανάλυση (TG), η διαφορική θερμική ανάλυση (DTA) και η διαφορική σάρωση θερμιδομετρίας (DSC)

- **Θερμοσταθμική ανάλυση (TG):** είναι η μέτρηση της μάζας ενός δείγματος καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία σε ελεγχόμενο περιβάλλον. Αυτή η μέθοδος είναι χρήσιμη για να καθορίσει την καθαρότητα, το νερό τον άνθρακα και την οργανική περιεκτικότητα του υλικού και για την μελέτη της αντίδρασης της διάσπασης. Οι μετρήσεις των υλικών χρησιμοποιούνται πρωταρχικά για να καθορίσουν την σύνθεση των υλικών και να προβλέψουν την θερμική σταθερότητα σε θερμοκρασίες έως και 1000 °C. Αυτή η τεχνική μπορεί να χαρακτηρίσει υλικά τα οποία παρουσιάζουν απώλεια ή ωφέλεια βάρους λόγω της διάσπασης, οξείδωσης ή της αφυδάτωσης.
- **Διαφορική θερμική ανάλυση (DTA):** Η θερμική ανάλυση χρησιμοποιεί μία αναφορά. Το δείγμα και το υλικό αναφοράς (δείγμα υλικού) θερμαίνονται σε έναν φούρνο. Η διαφορές των θερμοκρασιών του δείγματος και του υλικού αναφοράς καταγράφονται κατά την διάρκεια των κύκλων θέρμανσης και ψύξης.

- Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (differential scanning calorimetry) είναι μια θερμική τεχνική, στην οποία μετρείται η διαφορά ροής θερμότητας προς μία ουσία και προς μια ουσία αναφοράς, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας του δείγματος, όταν οι δύο ουσίες υπόκεινται σε ένα ελεγχόμενο πρόγραμμα θερμοκρασίας. Η βασική διαφορά μεταξύ της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης και της διαφορικής θερμικής ανάλυσης είναι ότι η πρώτη αποτελεί μια θερμιδομετρική μέθοδο, στην οποία μετρούνται διαφορές στην ενέργεια. Αντίθετα στη διαφορική θερμική ανάλυση καταγράφονται διαφορές στην θερμοκρασία. Τα προγράμματα θερμοκρασίας για τις δύο μεθόδους είναι παρόμοια.^[1]

Θεωρία TGA

Η θερμοβαρυντική ανάλυση (TGA) είναι η μέθοδος που χρησιμοποιείται περισσότερο. Αυτό βασίζεται στην μέτρηση της μείωσης της μάζας του υλικού σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας. Στην θερμοβαρυντική ανάλυση αποκτάται ένα συνεχές γράφημα της αλλαγής της μάζας κατά την θερμοκρασία όταν το υλικό θερμαίνεται με έναν ενιαίο συντελεστή ή διατηρείται σε σταθερή θερμοκρασία. Ένα διάγραμμα αλλαγής της μάζας με την θερμοκρασία αναφέρεται σαν μια θερμοβαρυντική καμπύλη (TG curve). Για την θερμοβαρυντική καμπύλη, συνήθως σχεδιάζουμε την μάζα (m) να μειώνεται προς τα κάτω στον άξονα y (τεταγμένη) και την θερμοκρασία (T) να αυξάνει στα δεξιά του άξονα x (τετμημένη) όπως φαίνεται και στην εικόνα 1. Μερικές φορές μπορεί να σχεδιάσουμε τον χρόνο (t) αντί της θερμοκρασίας (T). Η θερμοβαρυντική καμπύλη βοηθάει στη αποκάλυψη της καθαρότητας των αναλυτικών δειγμάτων και στον καθορισμό του τρόπου μετατροπής τους σε συγκεκριμένο εύρος θερμοκρασίας.

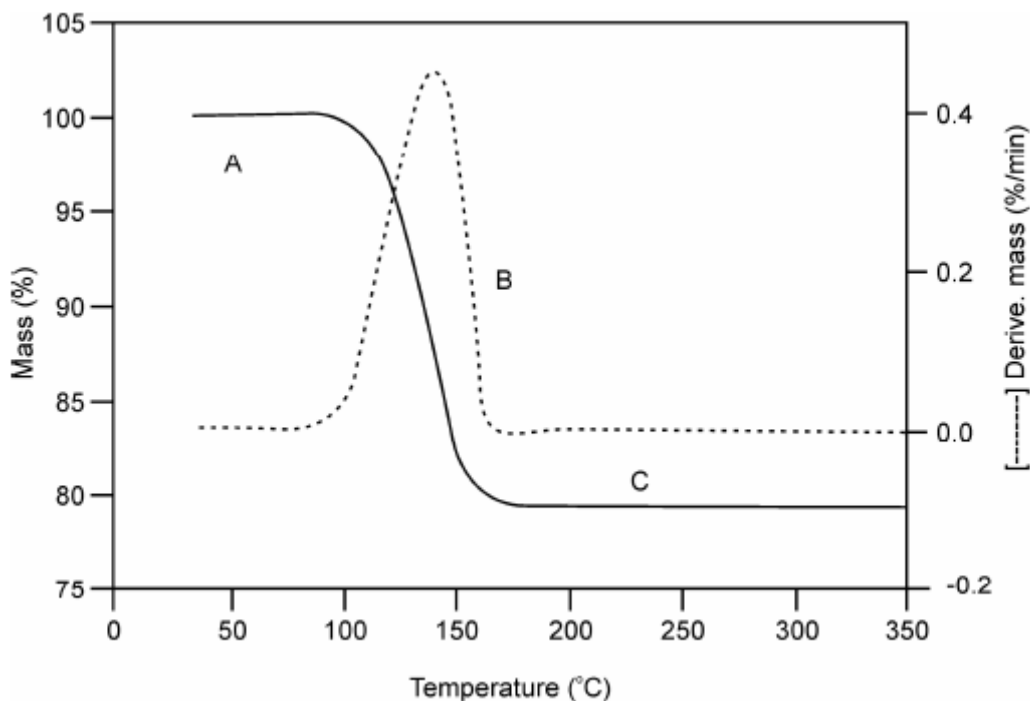


Εικόνα 1: Διάγραμμα μείωσης μάζας συναρτήσει χρόνου

Στην θερμοβαρυτική ανάλυση, ο όρος “θερμοκρασία αποσύνθεσης” είναι ένας πλήρως εσφαλμένος χαρακτηρισμός. Σε μία θερμοβαρυτική καμπύλη του μονού σταδίου αποσύνθεσης υπάρχουν δύο χαρακτηριστικές θερμοκρασίες, η αρχική T_i και η τελική θερμοκρασία T_f όπως φαίνεται στην εικόνα 1. Η αρχική θερμοκρασία καθορίζεται σαν την χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία μπορεί να ανιχνευτεί από την θερμική εξισορρόπηση η πρώτη αλλαγή της μάζας σε ειδικές περιπτώσεις και η τελική θερμοκρασία καθορίζεται σαν την θερμοκρασία στην οποία η αποσύνθεση του υλικού ολοκληρώνεται. Παρόλο που η αρχική θερμοκρασία δεν έχει θεμελιώδης σημασία, μπορεί να είναι ένα χρήσιμο χαρακτηριστικό της θερμοβαρυτικής καμπύλης και προτείνεται ο όρος «διαδικαστική θερμοκρασία αποσύνθεσης». Η διαφορά της τελικής θερμοκρασίας με την αρχική T_f-T_i ορίζεται σαν το διάστημα αντίδρασης. Σε μία δυναμική θερμοβαρυτική ανάλυση ένα δείγμα υπόκειται σε συνεχείς αυξήσεις της θερμοκρασίας συνήθως γραμμικά με τον χρόνο ενώ στην ισοθερμική ή στατική θερμοβαρυτική ανάλυση το δείγμα διατηρείται σε μια σταθερή θερμοκρασία για μια χρονική περίοδο κατά την διάρκεια της οποίας παρατηρείται αλλαγή μάζας.

Οργανολογία TGA

Το όργανο που θα χρησιμοποιηθεί στην θερμοβαρυτική ανάλυση (TG) ονομάζεται θερμοζυγός (thermo-balance). Αυτό περιέχεται από βασικά στοιχεία για να παρέχει την ευελιξία που είναι απαραίτητη για την παραγωγή των χρήσιμων αναλυτικών δεδομένων στην μορφή της καμπύλης της θερμοβαρυτικής ανάλυσης (TGA) όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.



Εικόνα 2: Καμπύλη TG

Βασικά στοιχεία ενός τυπικού θερμοζυγού τα οποία αναλύονται παρακάτω είναι:

- Ο ζυγός που είναι ευαίσθητος και πολύ αναλυτικός
- Ο φούρνος που είναι το περιβάλλον το οποίο θερμαίνει το υλικό
- Σύστημα καθαρισμού με διαβίβαση αερίου που εξασφαλίζει αδρανή ή δραστική ατμόσφαιρα.
- Ο μικροϋπολογιστής/ μικροεπεξεργαστής για τον έλεγχο του οργάνου και για την συλλογή και την παρουσίαση των δεδομένων.

Εικόνα 3: Block διάγραμμα θερμοζυγού

Πρακτικό μέρος

Συσκευή TGA

Στις παρακάτω μετρήσεις που έχουν γίνει χρησιμοποιήθηκε όργανο της εταιρίας Bahr που φαίνεται στην παρακάτω εικόνα. Το ειδικό χαρακτηριστικό της συσκευής αυτής είναι κυριολεκτικά το πώς είναι τοποθετημένο το σύστημα ζύγισης. Αυτή η θέση δείχνει το πλεονέκτημα της σε δυναμική ατμόσφαιρα αερίου. Ο ζυγός έχει υψηλή ευαισθησία και μια σταθερή συμπεριφορά εξαιτίας του δυναμικού φορτίου του αερίου.

Ο χώρος του δείγματος έχει ομογενές προφίλ θερμοκρασίας και ο όγκος είναι πολύ μικρός ίσος με 40cm³. Έτσι δίνεται η δυνατότητα για γρήγορη εναλλαγή αερίου

δημιουργώντας μια υψηλή συγκέντρωση, η οποία είναι η βέλτιστη για περαιτέρω ανάλυση με FTIR και με MS. Η θερμοκρασία μετριέται με ένα θερμοζεύγος το οποίο είναι τοποθετημένο στο χωνευτήριο του δείγματος.

Το εύρος θερμοκρασίας του φούρνου είναι -160°C μέχρι -700°C και 20°C μέχρι 1500°C και είναι σχεδιασμένο για μέγιστη θέρμανση με $100\text{K}/\text{min}$. Ο χρόνος ψύξης των 15 λεπτών (1500°C μέχρι 100°C) προκαλεί μία υψηλή παραγωγή δείγματος.

Όλα τα ηλεκτρονικά του μέρη λειτουργούν ψηφιακά και με έναν δικό του επεξεργαστή για να ελέγχει και να ρυθμίζει τον φούρνο, την καταμέτρηση των δεδομένων που καταγράφονται, τον εφοδιασμό με αέριο, και το σύστημα του σωλήνα και τις συσκευές ασφαλείας. Το επαγγελματικό λογισμικό των 32bit ονομάζεται WinTA 9.0 και τρέχει σε Windows® 98, ME 2000, NT4.0 και XP. Σε νεότερες εκδόσεις το πρόγραμμα δεν έχει δοκιμαστεί. Αλλά θα τρέχει και σε νεότερες εκδόσεις σε λειτουργία συμβατότητας. ^[5]



Εικόνα 4: Συσκευή TGA Analysis

Μετρήσεις Υλικών

Προετοιμασία συσκευής πριν την μέτρηση (προετοιμασία εξοπλισμού)

Πριν αρχίσει η οποιαδήποτε μέτρηση με την συσκευή θα πρέπει να είναι σίγουρος ο χρήστης πως όλα έχουν γίνει σωστά και ότι η συσκευή είναι συνδεδεμένη με το ρεύμα, με το σύστημα τροφοδοσίας του με νερό για να γίνεται πιο εύκολα η ψύξη του φούρνου και με την φιάλη με το άζωτο σε αέρια μορφή που είναι υπεύθυνο για την δημιουργία της ατμόσφαιρας του φούρνου. Επιπλέον θα πρέπει να είναι συνδεδεμένο με τον ηλεκτρονικό υπολογιστή μέσω σειριακής σύνδεσης RS232 για να μπορεί να επικοινωνεί ο υπολογιστής με την συσκευή εικόνα 21.



Εικόνα 5: Πίσω μέρος με τα σημεία που συνδέεται ο φούρνος με τις περιφερειακές συσκευές του.

Στην παρακάτω εικόνα φαίνεται η φιάλη αερίου με συμπιεσμένο άζωτο. Το κίτρινο σωληνάκι είναι αυτό που διοχετεύει το αέριο μέσα στον φούρνο και έτσι υπάρχει η κατάλληλη ατμόσφαιρα για να έχουμε υψηλές θερμοκρασίες αλλά να μην έχουμε καύση του υλικού. Στη φιάλη (εικόνα 22) υπάρχουν και δύο (2) μετρητές που ο ένας δείχνει την πίεση που έχει η φιάλη και ο άλλος μετρητής δείχνει την ποσότητα που έχει απομείνει ακόμα στην φιάλη.



Εικόνα 6: Φιάλη αερίου με συμπιεσμένο άζωτο σε αέρια μορφή.

Στην συνέχεια τοποθετούμε στην υποδοχή του μικροζυγού τον κεραμικό υποδοχέα για το δείγμα για να μετρηθεί το βάρος του ώστε στη συνέχεια να γίνει ο μηδενισμός του βάρους και να μην λαμβάνεται υπόψη παρά μόνο το βάρος του δείγματος. Στο κάτω μέρος της συσκευής υπάρχει και ένα αλφάδι που είναι αυτό που μας δείχνει αν έχουμε ευθυγραμμίσει την συσκευή κανονικά και σωστά ή όχι. Επιπλέον όπως φαίνεται και στην εικόνα 23 υπάρχει και μία οθόνη στην άκρη της συσκευής που μας δίνει πληροφορίες σχετικά με την θερμοκρασία του δείγματος και του φούρνου, το βάρος του δείγματος, το ποσοστό του αζώτου που έχει διοχετευτεί στον φούρνο και τον χρόνο ολοκλήρωσης μιας μέτρησης ή ανάλυσης αν είναι κάποια ενεργή την στιγμή που κοιτάμε την οθόνη.

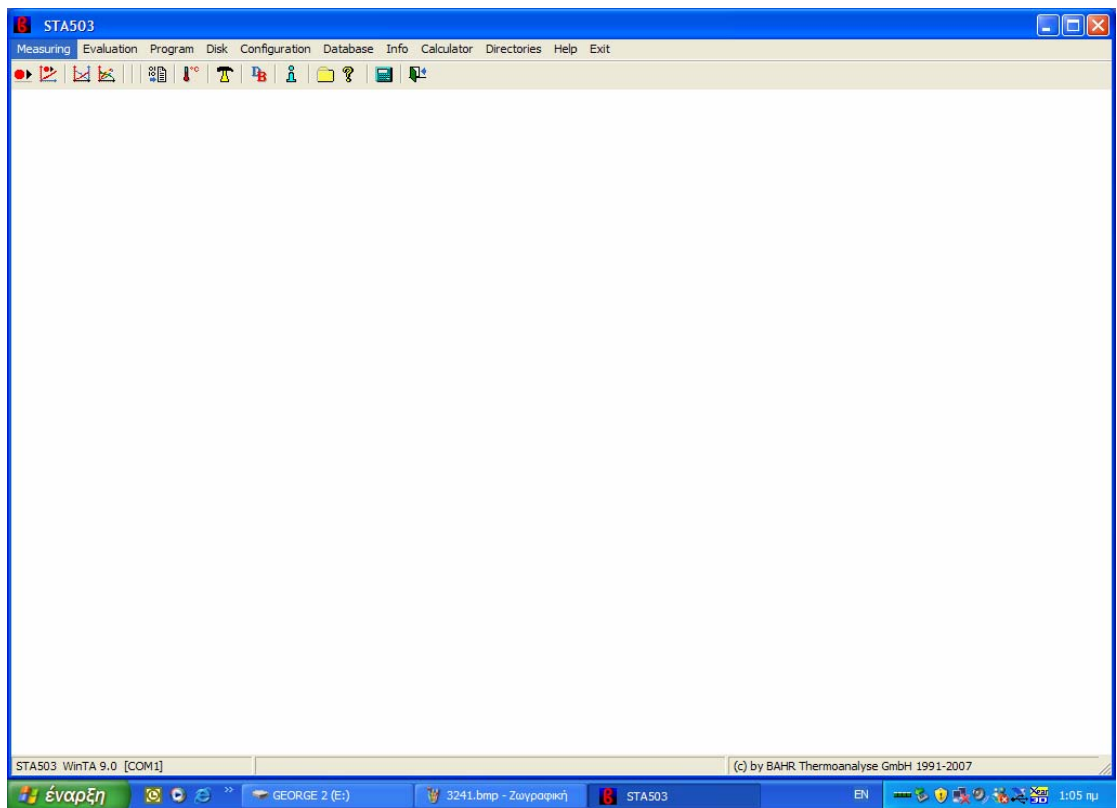


Εικόνα 7: Προετοιμασία του ζυγού για να γίνει ο μηδενισμός.

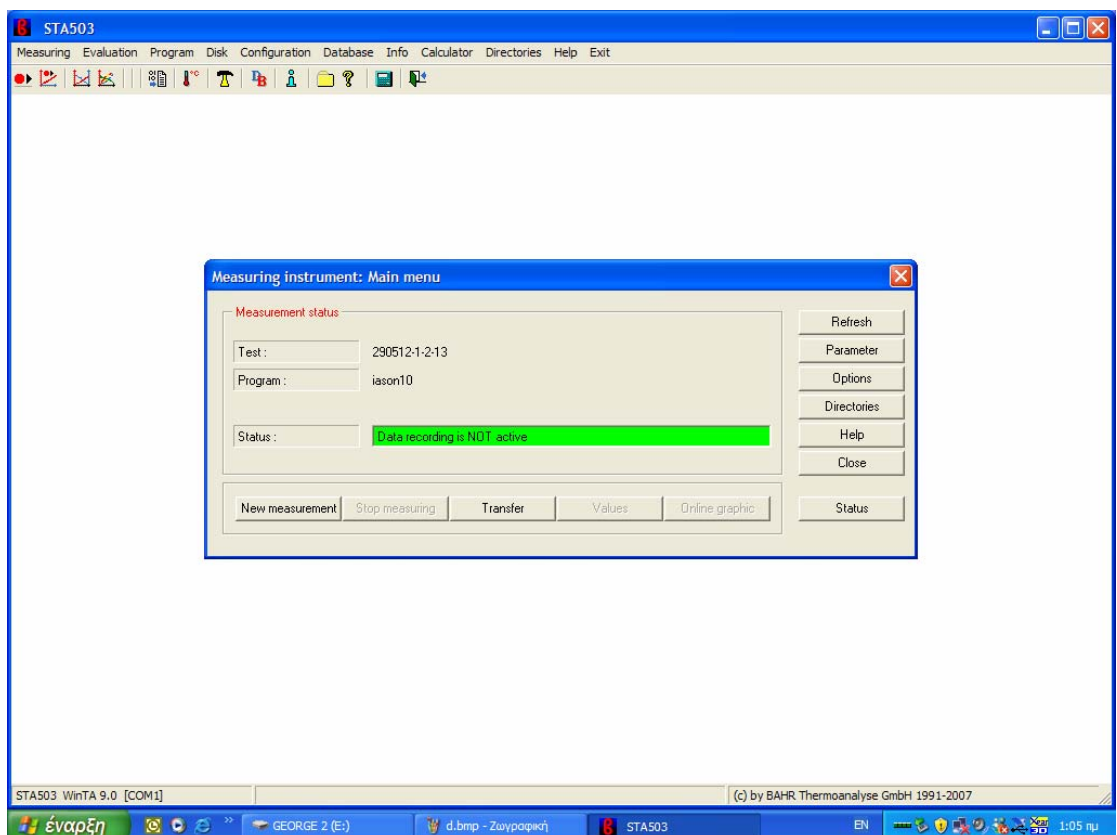
Γενική διαδικασία μέτρησης

Παρακάτω γίνεται περιγραφή της διαδικασίας που ακολουθείται για να γίνει μια μέτρηση με επιτυχία. Όταν προετοιμαστεί η συσκευή μας με τον τρόπο που αναφέρθηκε παραπάνω ελέγχουμε την συσκευή αν είναι κανονικά συνδεδεμένη με τα συστήματα ψύξης όπως είναι η μπουκάλα με το συμπιεσμένο άζωτο και το νερό. Επιπλέον ελέγχουμε και την σύνδεση με τον υπολογιστή. Στον υπολογιστή συνδέεται σειριακά στην θύρα RS-232 και ο έλεγχος της συσκευής γίνεται με πρόγραμμα που είναι εγκατεστημένο στον υπολογιστή. Το πρόγραμμα λέγεται STA503 και την εγκατάσταση την αναλαμβάνει ο τεχνικός που θα εγκαταστήσει και την συσκευή αν δεν γνωρίζει ο χρήστης να την κάνει.

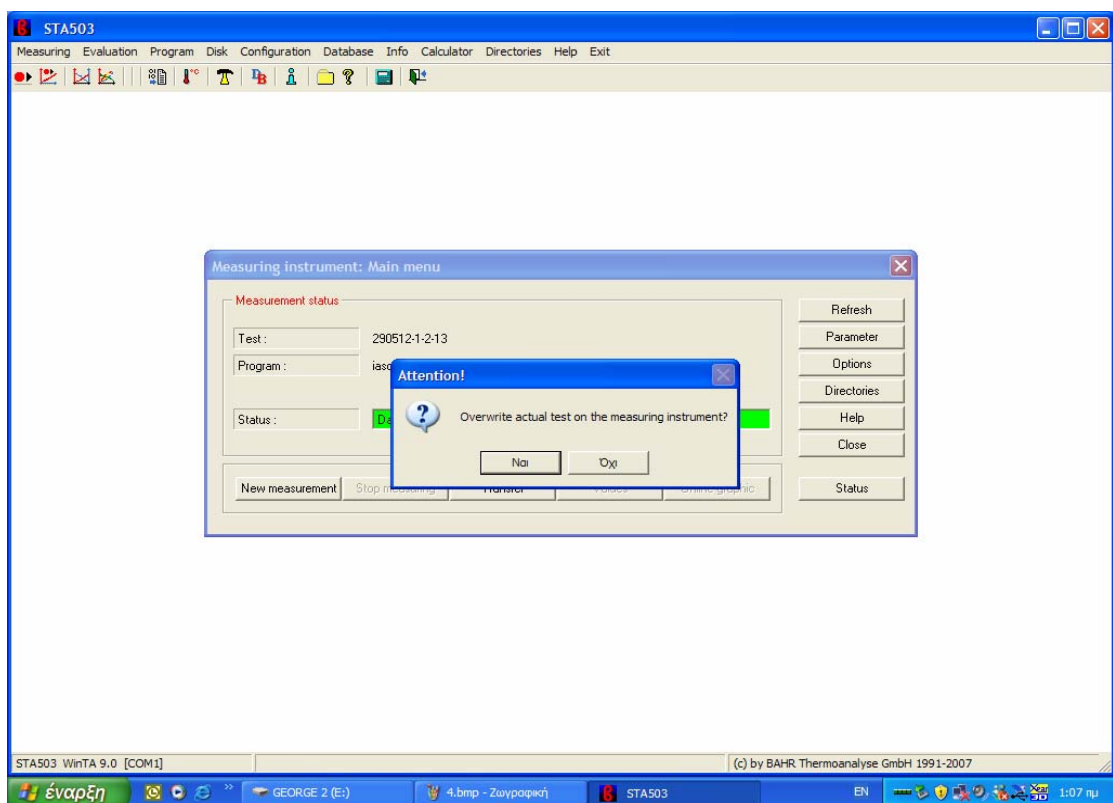
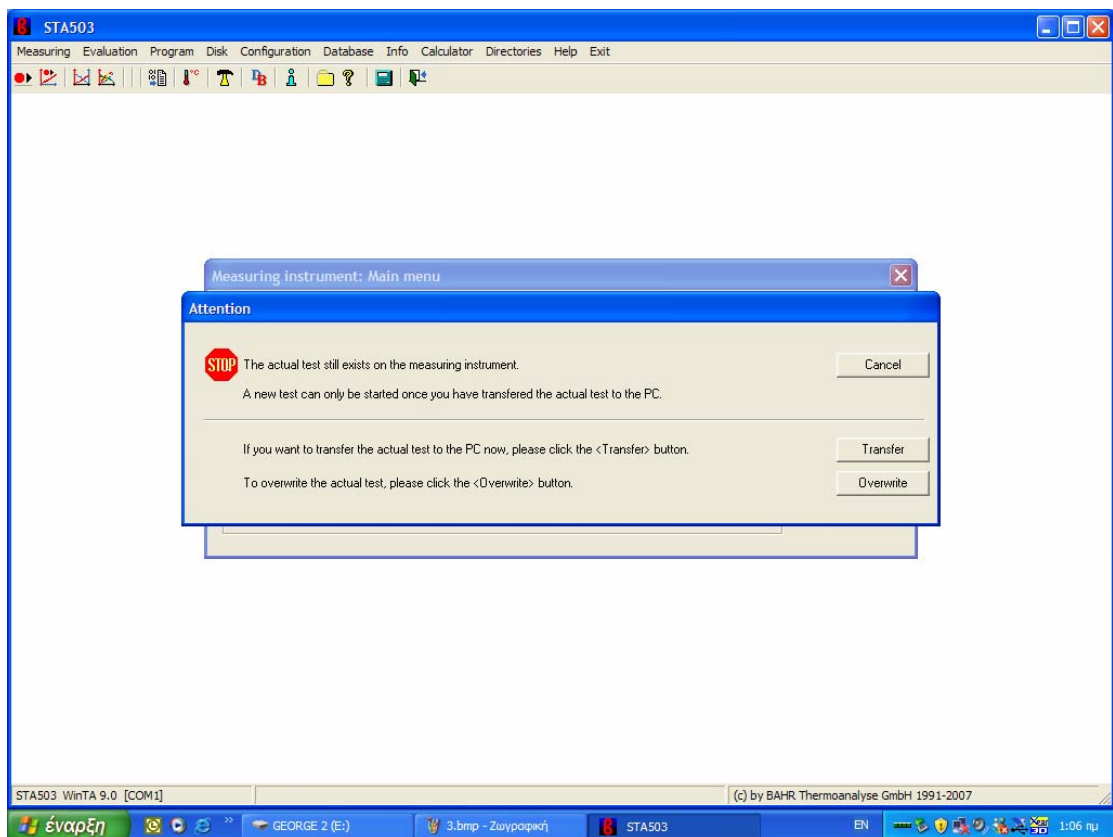
Για να ξεκινήσει η μέτρηση πρώτα θα πρέπει να τρέξουμε το πρόγραμμα από τον υπολογιστή και ακολουθούνται τα παρακάτω βήματα.



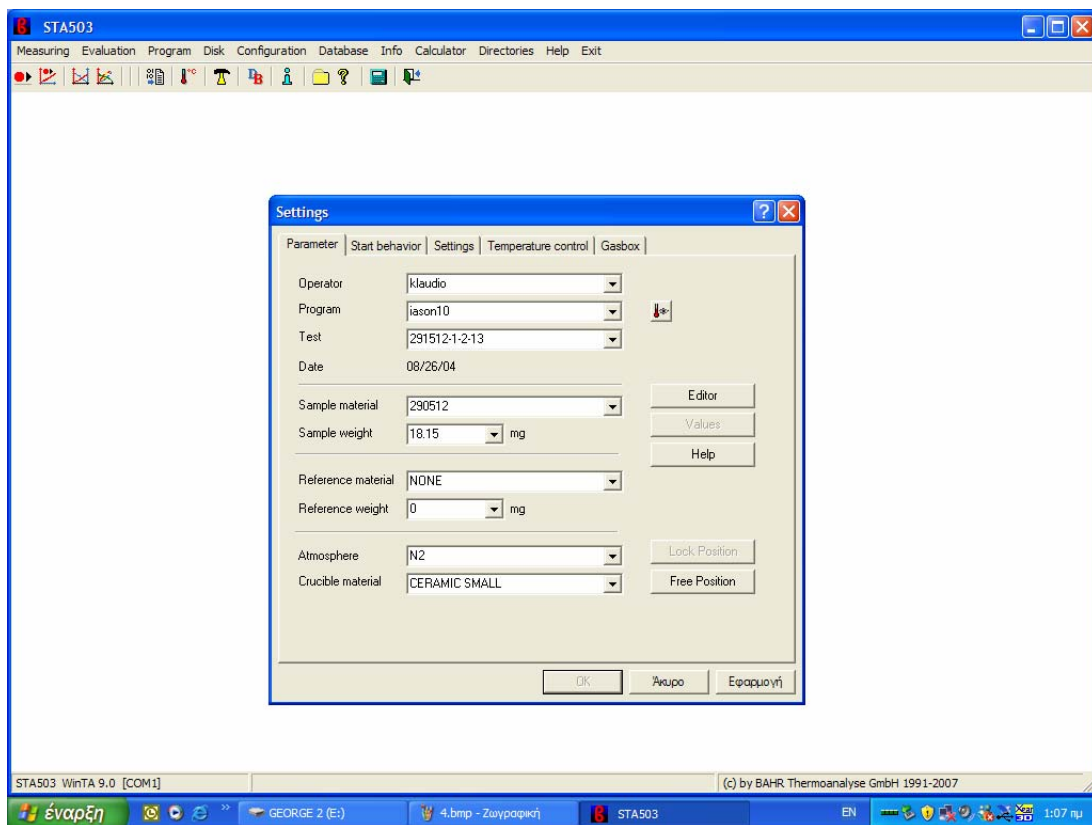
Ανοίγοντας το πρόγραμμα βλέπουμε το παραπάνω παράθυρο. Αυτό είναι η αρχή του προγράμματος και είναι αυτό που έχει όλες τις επιλογές που χρειάζονται για να γίνει η θερμοβαρυντική ανάλυση. Πατώντας την επιλογή measuring βλέπουμε το παρακάτω παράθυρο.



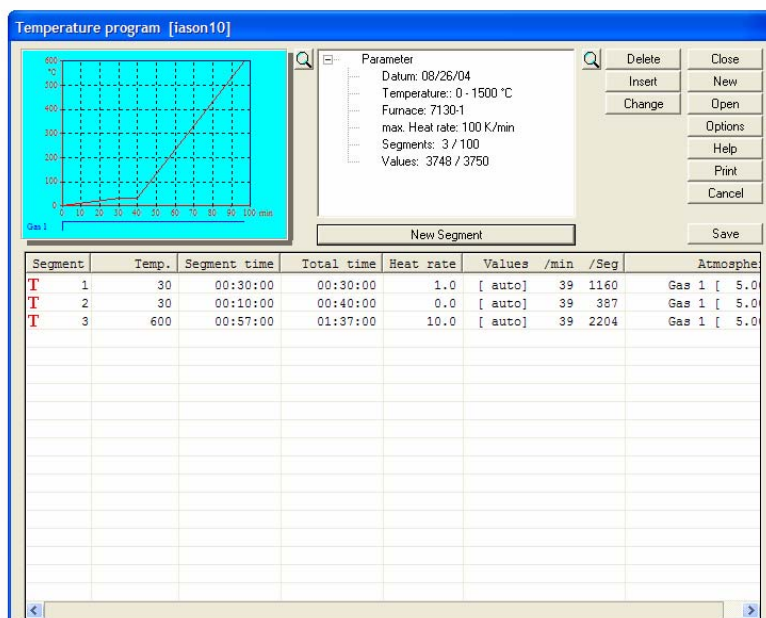
Απλά επιλέγουμε το New measurement και βλέπουμε τα παρακάτω παράθυρα. Το μήνυμα αυτό εμφανίζεται αν είχε γίνει μια προηγούμενη μέτρηση και πιθανόν να μην έχει αποθηκευτεί.



Στη συνέχεια θα εμφανιστεί το παρακάτω παράθυρο άσχετα με το αν έχει γίνει κάποια μέτρηση ή όχι.

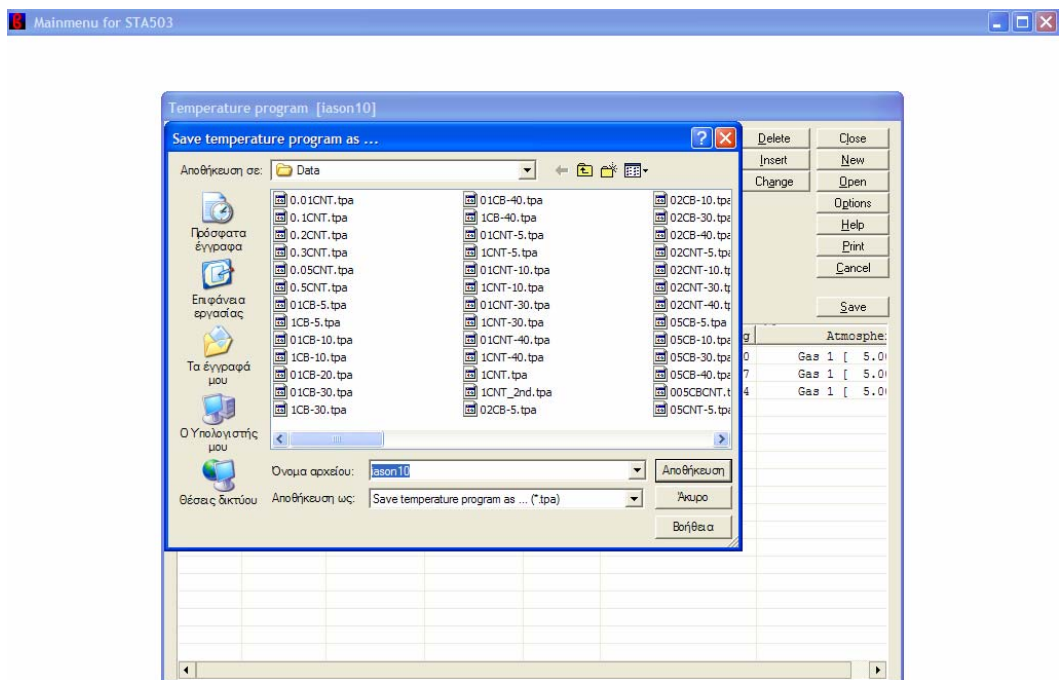


Σε αυτό το σημείο είναι που ορίζουμε την θερμοκρασία του φούρνου του οργάνου. Ορίζεται ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας ανά ένα λεπτό και η μέγιστη θερμοκρασία που θα πάρει ο φούρνος. Στη συνέχεια γίνεται αποθήκευση του και εφαρμογή του προγράμματος θερμοκρασίας.

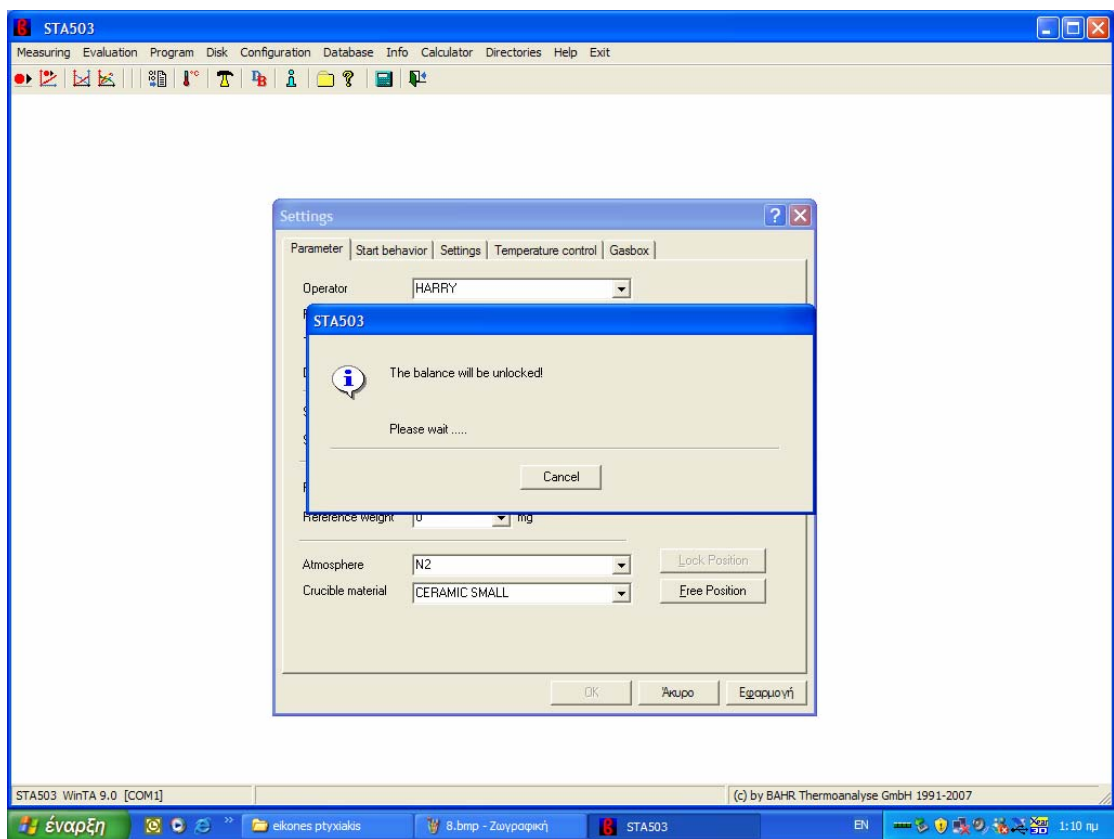


Στο παρακάτω παράθυρο γίνεται η αποθήκευση και πολλές φορές μπορούμε να φορτώσουμε κάποιο πρόγραμμα το οποίο είχε αποθηκευτεί παλαιότερα και να

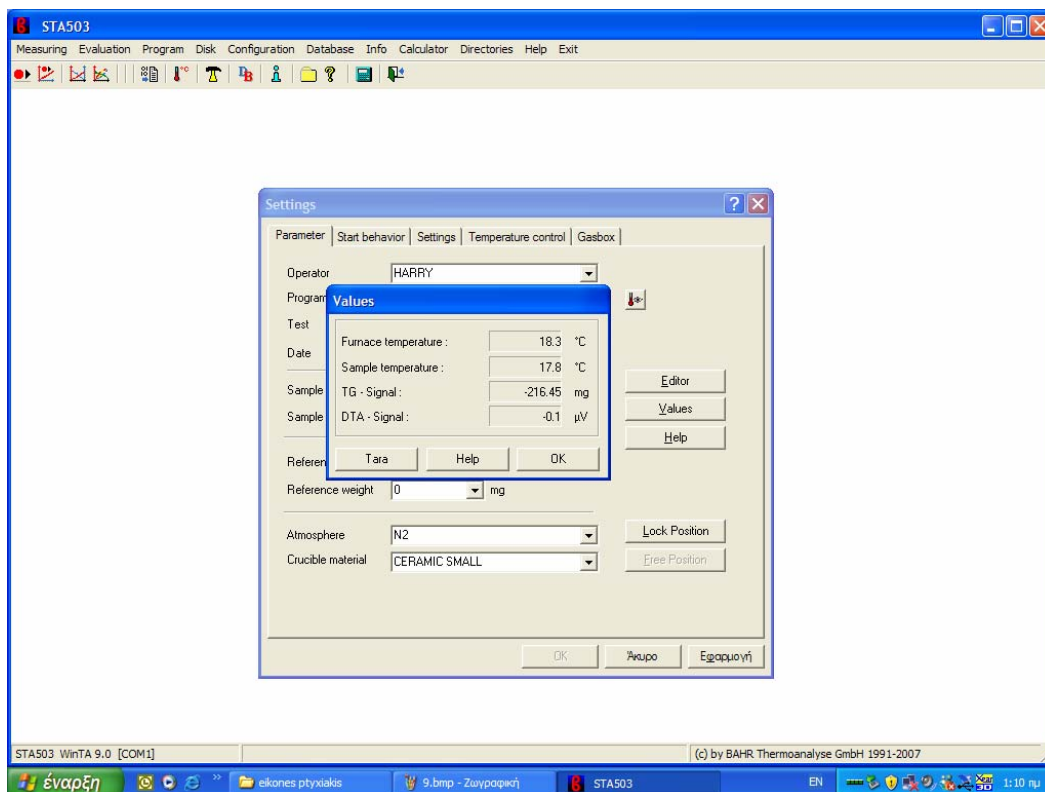
χρησιμοποιηθεί για να γίνει ανάλυση άλλου υλικού με το ίδιο πρόγραμμα θερμοκρασίας.



Τοποθετούμε την κεραμική υποδοχή του δείγματος στον μικροζυγό και κλείνουμε τον φούρνο (εικόνα 23). Έπειτα απελευθερώνουμε την ζυγαριά και μετά και γίνεται προετοιμασία για μηδενισμό της ζυγαριάς.

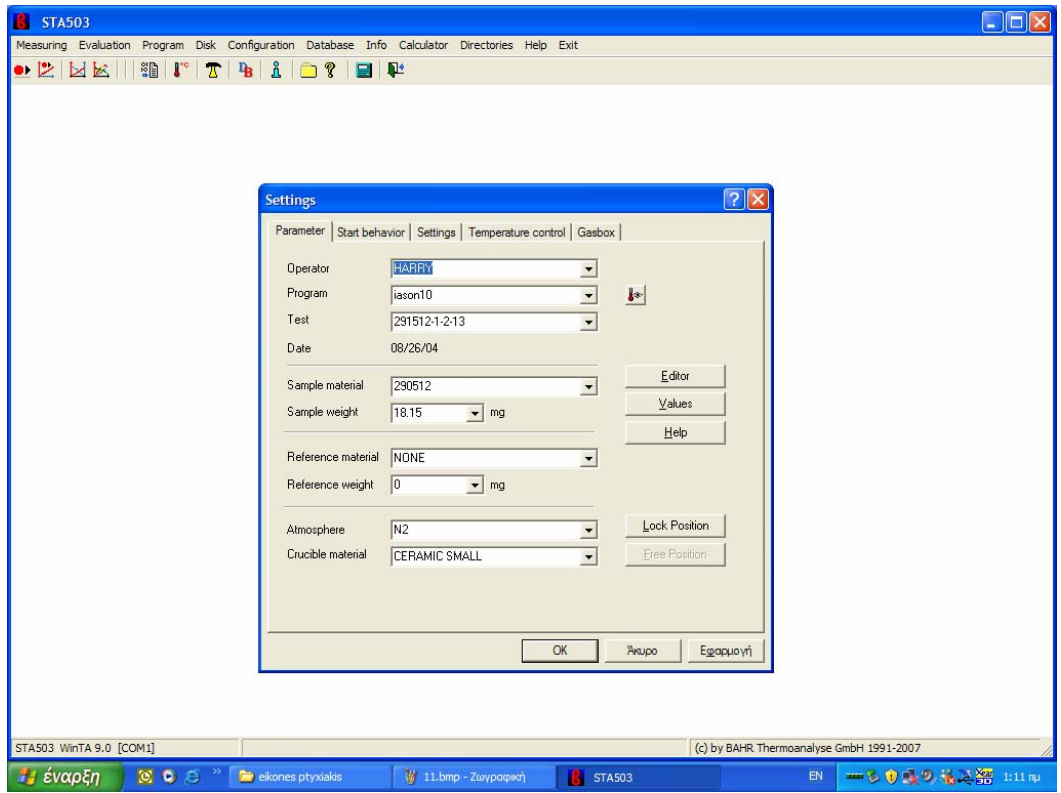


Μετά πατάμε την επιλογή Values και μετά το Tara για να μηδενιστεί η ζυγαριά και όταν μηδενιστεί απλά κλείνουμε το παράθυρο.



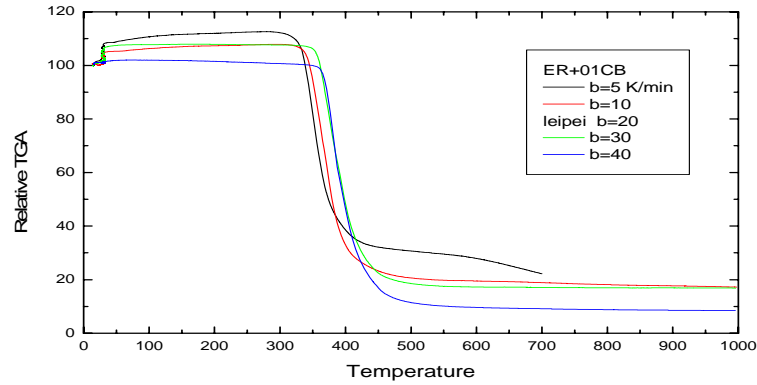
Σε αυτό το σημείο ο χρήστης τοποθετεί το δείγμα που έχει στον ζυγό αφού πρώτα έχει κλειδώσει την ζυγαριά και κλείνει τον φούρνο. Έπειτα ζυγίζεται το δείγμα και αναγράφεται η τιμή του στις κατάλληλες θέσεις που λέγονται Sample weight. Στη συνέχεια αναγράφουμε το όνομα του δείγματος και πατάμε εφαρμογή και ok και εκτελείται η μέτρηση και απλά αναμένεται να τελειώσει η μέτρηση για να πάρει κάποιος τα αποτελέσματα. Παρακάτω φαίνεται και η οθόνη της συσκευής που μας δίνει πληροφορίες για το τι γίνεται στην συσκευή.





ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΘΕΡΜΟΒΑΡΥΤΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

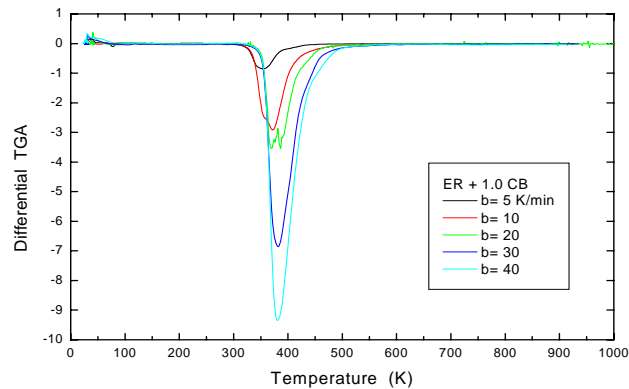
(σχετική απώλεια μάζας με την θερμοκρασία) για διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης



Εποξειδική Ρητίνη με εγκλείσματα 0.1% Carbon Black σε ρυθμούς θέρμανσης 5, 10, 30 και 40 °C/min

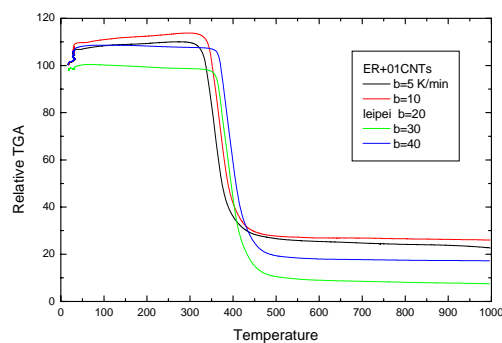
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΔΙΑΦΟΡΙΚΗΣ ΘΕΡΜΟΒΑΡΥΤΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

(ρυθμός απώλειας μάζας dm/dt με την θερμοκρασία)
για διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης



Εποξειδική Ρητίνη με εγκλείσματα 1% Carbon Black σε ρυθμούς θέρμανσης, 10, 20, 30 και 40 °C/min

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΣΧΕΤΙΚΗΣ ΘΕΡΜΟΒΑΡΥΤΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ



Εποξειδική Ρητίνη με εγκλείσματα 1% Carbon Black σε ρυθμούς θέρμανσης, 10, 20, 30 και 40 °C/min

Βιβλιογραφία

1. Αρχές Ενόργανης ανάλυσης Πέμπτη Έκδοση, Douglas A. Skoog,
2. Thermal Analysis Fundamentals and application to polymer science, second edition, T. Hatakeyama , John Wiley & Sons Ltd, Buffins Lane Chichester England, 1999
3. Thermogravimetric analysis (TGA) A Beginner's Guide
4. Θερμική Ανάλυση Θεωρία- Οργανολογία- Εφαρμογές, Μ. Λάλια-Καντούρη, Σ. Λιοδάκης, Γ. Παπανικολάου, Επιστημονικές Εκδόσεις Παρισιανού, Αθήνα (2006)
5. Στοιχεία για την συσκευή Bahr STA503
<http://www.speciation.net/Database/Instruments/BAeHRTermoanalyse-GmbH/ThermalBalance-TGA-503-;i1839>
6. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών , Διπλωματική Εργασία του Κωστάκη Μαρίνου με θέμα: Πειραματική Μελέτη της Θερμομηχανικής συμπεριφοράς Πολυμερικών Νανοσύνθετων Υλικών, Αθήνα 2009
7. <http://www.certh.gr/FD63EA8E.el.aspx>