

فصل: روش‌های مشخصه‌یابی نانومواد

بخش ۳: روش‌های آنالیز حرارتی

نویسنده: محمد فرهادپور

مقدمه

آنالیز حرارتی عبارت است از اندازه‌گیری تغییری که در ویژگی‌های فیزیکی ماده پدید می‌آید، وقتی که دما با برنامه‌ای ویژه تغییر کند. اهمیت آنالیز حرارتی در بررسی رفتار مواد با افزایش دماست که به ویژه برای مواد اولیه و ترکیبات چند جزئی اهمیت فراوان دارد. این روش می‌تواند مکمل ارزیابی نهایی روش‌هایی همچون XRD و مطالعات میکروسکوپی (مثل TEM) باشد. هریک از رویدادهای حرارتی به کمک دستگاه‌های آنالیز حرارتی قابل اندازه‌گیری است. مثل تجزیه (با کاهش وزن نمونه)، ذوب (تبادل حرارتی نمونه با محیط اطراف)، تصعید، دگرگونی فازی، اکسایش و ... هر روش آنالیز حرارتی فقط در صورتی موثر است که نمونه مورد آزمایش، تغییر فیزیکی مورد نظر را در فرآیند گرمایش، از خود نشان دهد.

برای تقسیم بندی انواع روش‌های اصلی آنالیز حرارتی میتوان معیار را تغییرات فیزیکی در نظر گرفت. بر طبق این تقسیم بندی می‌توان چهار دسته اصلی برای روش‌های آنالیز حرارتی فرض کرد. این چهار دسته و زیرمجموعه-هایشان عبارتند از:

۱- تغییر وزن

• آنالیز توزین حرارتی (TGA¹)

¹ Thermo Gravimetric Analysis

- اندازه‌گیری تغییر وزن در فشار ثابت

- اندازه‌گیری تغییر وزن در دمای ثابت

۲- تغییر انرژی

- گرماسنجی افتراقی (DSC^۲)

- آنالیز حرارتی افتراقی (DTA^۳)

۳- تغییر ابعاد

- دیلاتومتری^۴

۴- خروج مواد فرار

- آنالیز گاز خروجی

در ادامه به معرفی چندتا از روش‌های مهم این دسته‌بندی می‌پردازیم.

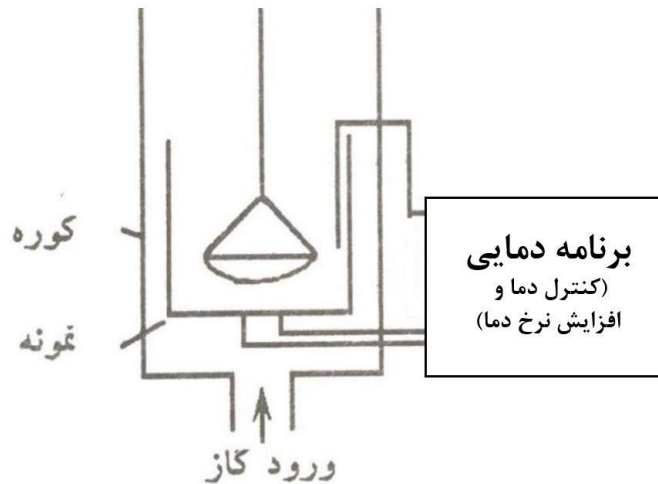
۱- آنالیز توزین حرارتی (TGA)

اساس کار این آنالیز، تغییر وزن نمونه در حین گرمایش است. در این آنالیز، نمونه توسط برنامه‌ریزی دستگاه با نرخ مشخصی با حضور گازهای متفاوتی مثل نیتروژن و اکسیژن گرم می‌شود. در شکل ۱ به صورت ساده یک تصویر شماتیک از اجزا اصلی این دستگاه رسم شده است. نمونه بر روی یک ترازو دقیق درون محفظه کوره قرار دارد. به صورت پیوسته به درون کوره گاز وارد و خارج می‌شود و برنامه دمایی نیز توسط دستگاه دقیقی کنترل و اعمال می‌شود.

² Differential Scanning Calorimetry

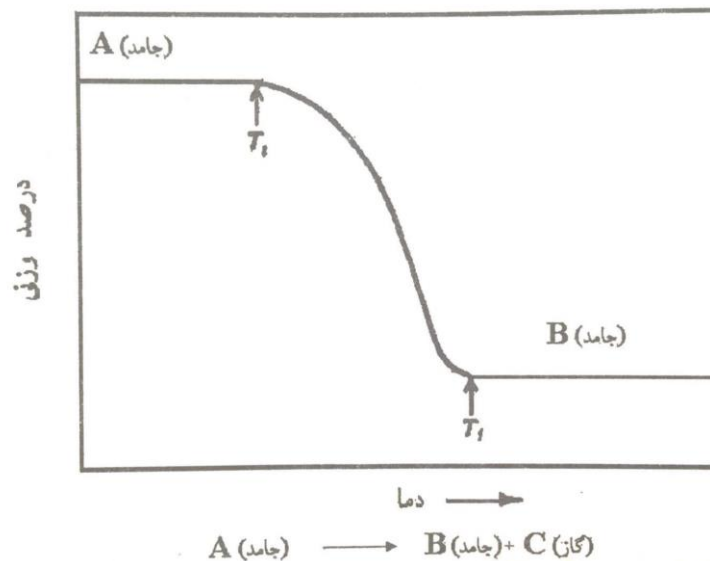
³ Differential Thermal Analysis

⁴ Dilatometry



شکل ۱: اجزا اصلی دستگاه TGA

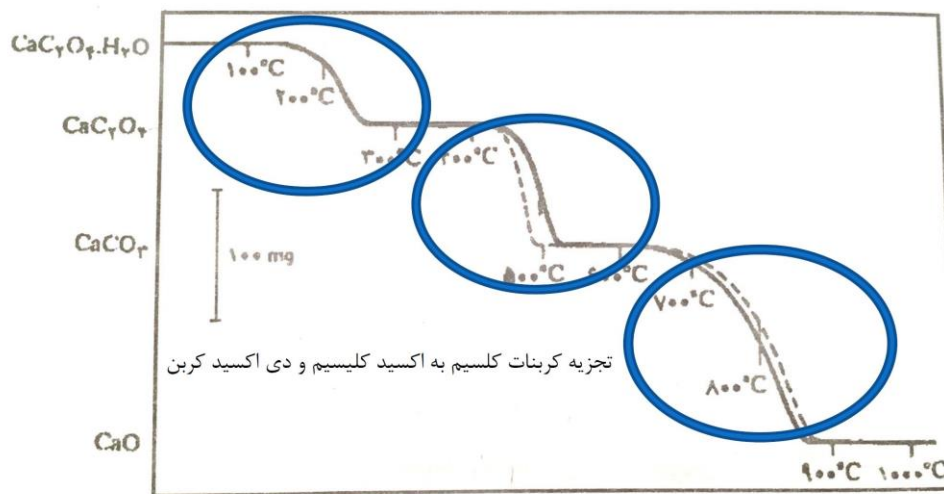
در یک حالت ساده، نتیجه این آزمایش مطابق شکل ۲ خواهد بود. در این نمونه، در اثر گرمادهی تجزیه حرارتی جامد اولیه به جامد ثانویه و مقداری گاز رخ داده است. با توجه به این نتیجه میتوان مقدار وزنی جامد اولیه و ثانویه و گاز تولیدی را بدست آورد و دماهای این تبدیل‌ها را نیز مشخص کرد.



شکل ۲: نتیجه آزمون TGA به صورت ساده

در یک حالت کمی پیچیده‌تر نتیجه حاصله میتواند به صورت شکل ۳ باشد. در این نمونه همانطور که مشاهده میشود ابتدا آب ساختاری تبخیر میشود و یک کاهش وزن اولیه دیده می‌شود. در ادامه تجزیه ساختار به کربنات

کلسیم رخ می‌دهد و تغییر وزن ثانویه‌ای رخ می‌دهد. در دماهای بیشتر کربنات کلسیم نیز به اکسید کلسیم و گاز دی‌اکسید کربن تجزیه می‌شود و کاهش وزن سوم رخ می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌کنید با این آنالیز میتوان دماهای این تغییرهای وزنی و میزان کاهش وزن هر کدام از ترکیبات را بدست آورد.

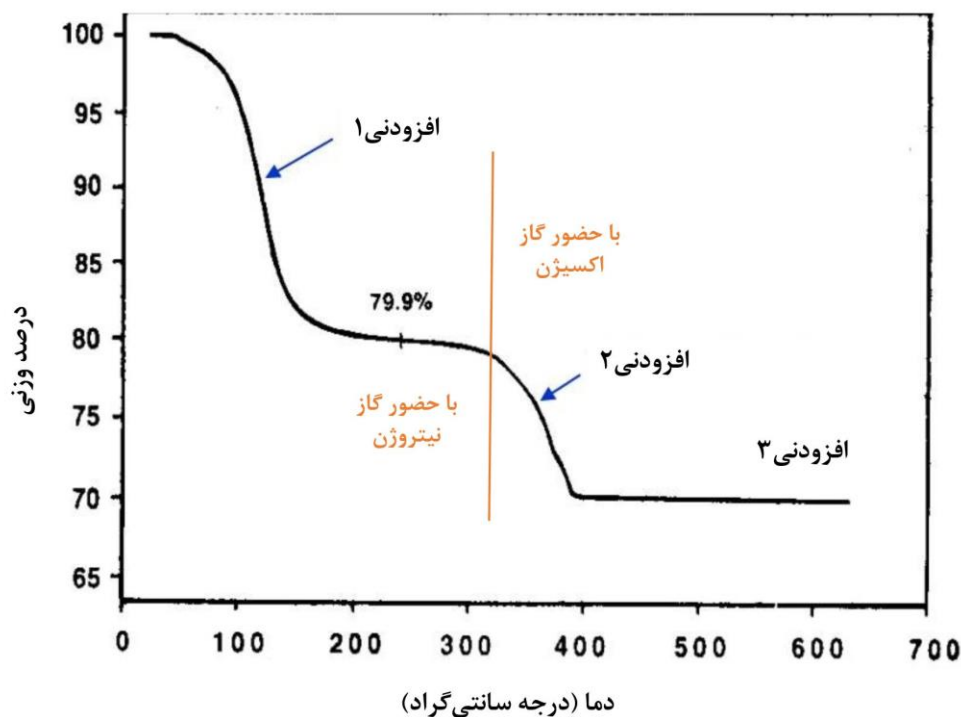


شکل ۳: نتیجه آزمون TGA نمونه کمی پیچیده‌تر

یکی دیگر از اطلاعاتی که از طریق تغییر گاز موجود در سیستم از نیتروژن به اکسیژن می‌توان بدست آورد، درصد وزنی اجزا آلی و معدنی است. این شیوه به خصوص برای کامپوزیت‌ها یا نانوکامپوزیت‌ها کاربرد دارد. در این حالت، ابتدا دما در حضور گاز نیتروژن که گاز خنثی است بالا می‌رود و سپس از گاز اکسیژن به جای گاز نیتروژن استفاده می‌شود. در این صورت با توجه به اینکه جز افزودنی به کامپوزیت / نانوکامپوزیت چه رفتاری داشته باشد، درصد وزنی آن مشخص می‌شود. افزودنی‌ها سه رفتار میتوانند داشته باشند. حالت اول اینکه در همان گاز نیتروژن که اول وارد می‌شود بسوزند (افزودنی ۱). حالت دوم اینکه در نیتروژن نسوزند ولی اکسیژن که وارد شد بسوزند (افزودنی ۲). حالت سوم هم اینکه نه در نیتروژن و نه در اکسیژن نسوزند (افزودنی ۳). البته منظور دماهای خیلی بالا نیست بلکه در دمای مشخص شده‌ای که نسبتاً کم است. در این صورت با دانستن نوع رفتار افزودنی می‌توان درصد وزنی هر کدام از آنها را بدست آورد. مطابق شکل ۴ مشاهده می‌شود که با کاهش وزن اولیه در حضور گاز

نیتروژن میتوان درصد وزنی افزودنی ۱ را مشخص کرد که حدود ۲۱ درصد وزنی است. در ادامه با حضور حضور اکسیژن به جای نیتروژن کاهش وزن دوم مشاهده می شود که نشان دهنده درصد وزنی افزودنی ۲ است که حدود ۸ درصد وزنی است. در ادامه مشاهده می شود که دیگر کاهش وزنی با افزایش دما نه با حضور گاز نیتروژن و نه با حضور گاز اکسیژن رخ نداده است که مربوط به افزودنی ۳ است که درصد وزنی حدود ۷۲ درصد دارد.

قابل ذکر است که شکل ۴ تنها برای بررسی افزودنی ها رسم شده است و قبل از رسم آن تغییرات وزنی زمینه (که در اینجا پلیمری بوده است) لحاظ و حذف شده است. در یک نمونه واقعی یکی از کاهش وزن ها که مقدار زیادی نیز هست مربوط به پلیمر زمینه خواهد بود.

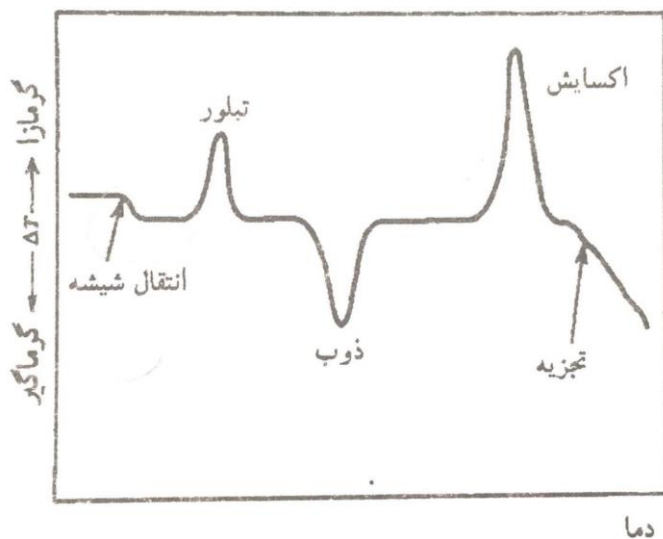


شکل ۴: آنالیز TGA برای مشخص کردن درصد وزنی افزودنی های مختلف

۲- آنالیز حرارتی افتراقی (DTA)

اساس این روش، اندازه‌گیری تفاوت دمای نمونه مجهول و یک نمونه شاهد در گرمایش با یک برنامه حرارتی یکسان است. در این روش اتمسفر کوره می‌تواند هوای معمولی، گاز خنثی و یا بدون هوا باشد. نمونه شاهد در این دستگاه باید هنگام گرمایش، تغییر فیزیکی و شیمیایی که سبب جذب یا رها شدن ناگهانی حرارت شود را از خود نشان ندهد و از نظر حرارتی خنثی باشد. نمونه شاهد معمولاً موادی مثل کاربید سیلیسیوم، گرافیت و اکسید آهن است.

اگر در نمونه مجهول هم در این آنالیز مشابه نمونه شاهد، پدیده‌ای که سبب جذب یا رها شدن ناگهانی دما شود رخ ندهد، تغییرات دمایی صفر خواهد بود. اگر نمونه مجهول به دلیل تغییر فیزیکی یک واکنش گرماگیر (جذب گرما) و یا یک واکنش گرماده (خروج گرما) دهد، به ترتیب یک پیک در بالا و یا یک پیک در پایین در نمودار ظاهر می‌شود. در شکل ۵ رویدادهای مختلفی که در این آنالیز می‌تواند مشاهده شود نمایش داده شده است.



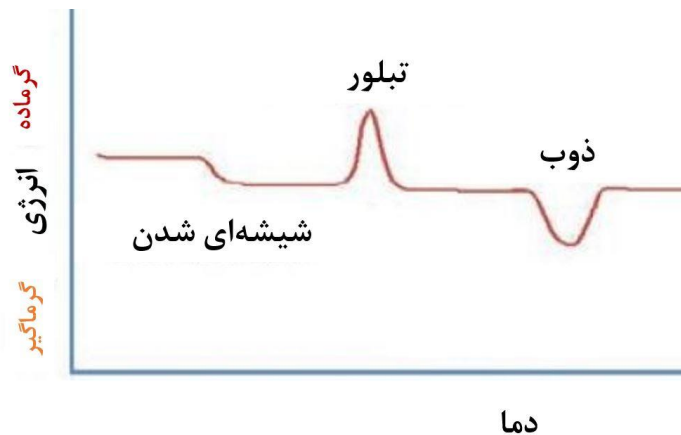
شکل ۵: پیک رویدادهای مختلف در DTA

مطابق شکل ۵ مشاهده می‌شود که محور عمودی اختلاف دما با نمونه شاهد است. افزایش آن به معنای گرماده بودن و کاهش آن به معنای گرماگیر بودن است. محور افقی نیز دما است که توسط سیستم با

نرخ مشخصی برای نمونه مجهول و شاهد افزایش می‌یابد. اولین پیک مربوط به دمای انتقال شیشه‌ای شدن (T_g^5) است. در این دما ماده از حالت تردی به حالت نرمی مایل می‌شود. مثلاً برای پلیمرها، در دمای شیشه‌ای شدن، اکثر زنجیره‌های پلیمری توانایی حرکت پیدا میکنند و نمونه پلیمری از یک جسم صلب سخت به یک نمونه قابل انعطاف‌تر تبدیل می‌شود. در ادامه با افزایش دما پیک‌های تبلور (گرماده)، ذوب (گرمگیر)، اکسایش (گرماده) و تجزیه می‌توانند مشاهده شوند. با این تست می‌توان دید آیا رویدادهای مذکور در نمونه انجام می‌شود و اگر انجام می‌شود دمای مربوط به آن چیست. از امکان انجام رویداد و دمای آن نیز میتوان نتایج بسیار زیادی را در کاربردهای مختلف گرفت.

۳- آنالیز گرماسنجی افتراقی (DSC)

در این آنالیز، نمونه مجهول و شاهد در دمای یکسان نگهداری می‌شوند و تفاوت انرژی لازم برای حفظ این یکسانی حرارتی بر حسب دما رسم می‌شود. در واقع در این آنالیز نمونه مجهول و شاهد مقدار گوناگونی انرژی می‌گیرند تا دمای آنها یکسان باقی بماند و مقدار این انرژی است که اندازه‌گیری و در نمودار رسم می‌شود. نمودار مرسوم می‌که از این تست حاصل می‌شود معمولاً مشابه شکل ۶ است.



شکل ۶: نتایج معمول حاصل از آنالیز DSC

⁵ Glass transition temperature

همانطور که مشاهده می‌شود DSC و DTA شباهت زیادی به یکدیگر دارند. ولی از جمله تفاوت‌های آنها میتوان به موارد زیر اشاره کرد:

- تفاوت در بررسی متغیرها در این دو تست، یکی تفاوت دمای نمونه‌ها و دیگری تفاوت در انرژی مورد نیاز برای یکسان‌سازی دما در دو نمونه
- در DSC در دماهای کمتری (تا حدود ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد) نسبت به DTA تست انجام می‌شود (به خاطر محدودیت گرمکن و حسگرها)
- DSC بیشتر مورد استفاده متخصصین شیمی (به ویژه برای بررسی پلیمرها) و DTA بیشتر مورد استفاده متخصصین سرامیک است.

از جمله اطلاعاتی که میتوان از تست‌های DTA و DSC گرفت می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

- تعیین دمای شیشه‌ای شدن، دمای تبلور و ذوب و میزان انرژی لازم برای هر کدام
- مقایسه این دماها (به ویژه دمای شیشه‌ای شدن) بین نمونه‌های مختلف و مقایسه سایر خواص مکانیکی، شیمیایی و فیزیکی نمونه‌ها به کمک آن
- تعیین ساختار موادی مثل پلیمرها و بعضی سرامیک‌ها
- تعیین گرما ویژه، نقطه کوری، خلوص مواد
- رسم نمودارهای تعادلی فاز
- مطالعه سرعت واکنش‌ها و ...

۴- دیلاتومتری

در این آنالیز تغییر طول نمونه بر حسب دما رسم می‌شود و بیشتر برای تعیین انبساط حرارتی مواد مورد استفاده قرار می‌گیرد. تغییر طول به نیروهای بین اتمی یا قدرت پیوند اتم‌ها بستگی دارد. در مواد با پیوند مولکولی مانند پلیمرها تغییر طول زیاد است و در مواد فلزی با پیوند فلزی تغییر طول کمتر است و در مواد سرامیکی با پیوند یونی و کووالانت تغییر ابعاد از همه کمتر است. برای محاسبه ضریب انبساط حرارتی طولی میتوان از رابطه $\Delta L = L_0 \alpha \Delta T$ استفاده کرد که در آن تغییر طول بر حسب طول اولیه L_0 ، ضریب انبساط حرارتی طولی α و تغییر دما ΔT بیان می‌شود. این مقدار برای سرامیک‌ها، فلزات و پلیمرها در جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱

$0.2-10 * 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}$	سرامیک‌ها
$15-30 * 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}$	فلزات
$100-200 * 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}$	پلیمرها

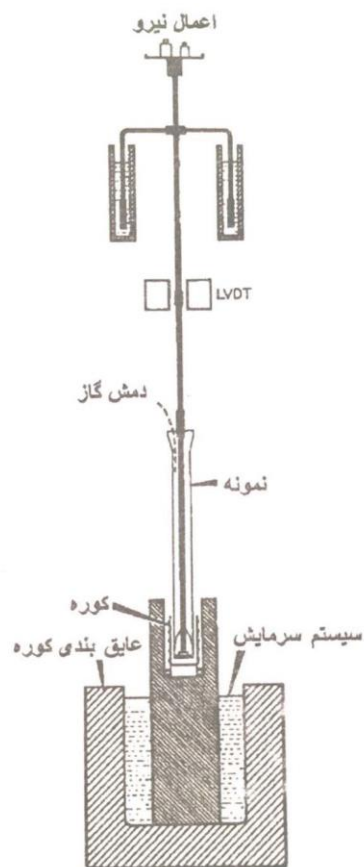
در این آنالیز، نمونه مجهول بر روی یک پایه سرامیکی قرار می‌گیرد، ترموکوپل زیر نمونه قرار می‌گیرد و دما را کنترل و تعیین می‌کند. با افزایش دما و تغییر طول نمونه مجهول، تغییر طول به جریان الکتریکی تبدیل می‌شود و به وسیله سیستم محاسبه‌گر درونی دستگاه نمودار و اطلاعات مورد نیاز استخراج می‌شود. با استفاده از دیلاتومتر میتوان اطلاعات زیر را استخراج کرد:

- تعیین ضریب انبساط حرارتی مواد (ضروری برای صنایع نسوز و کاشی و ...)
- مطالعات ساختاری (تبلور و دگرگونی فازی همراه با تغییر ناگهانی در ضریب انبساط حرارتی)
- مطالعات دمای پخت (زینترینگ) سرامیک‌ها

۵- آنالیز حرارتی مکانیکی (TMA)

در این آنالیز، توسط یک میله به یک نمونه مجهول تنش اعمال می‌شود و باعث تغییر شکل آن با دما می‌شود. تنش روی نمونه می‌تواند فشاری، خمشی و یا پیچشی باشد و دستگاه تغییر حرکت میله نسبت به نمونه مجهول را اندازه‌گیری می‌کند.

با استفاده از این آنالیز می‌توان رفتار مکانیکی ماده‌ای مجهول را با تغییر دما بررسی کرد. شکل شماتیک این آنالیز در شکل ۷ نشان داده شده است.

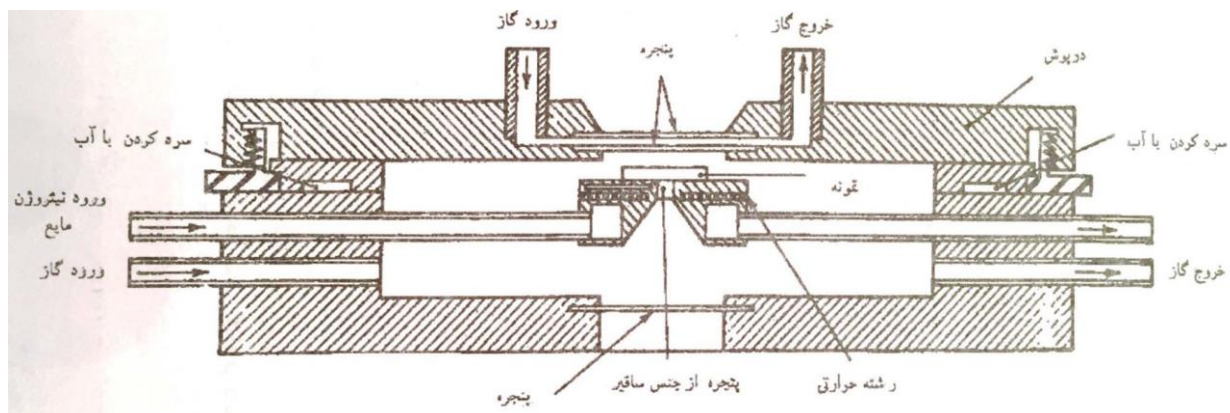


شکل ۷: شکل شماتیک آنالیز TMA

۶- میکروسکوپ حرارتی

در این میکروسکوپ‌ها، کوره کوچکی بر روی میز میکروسکوپ سوار است و تغییر ظاهری نمونه با افزایش دما بررسی می‌شود. در این میکروسکوپ‌ها، تغییرات با عدسی چشمی یا دوربین ویدیویی قابل مشاهده است. از آن می‌توان به عنوان یک روش تکمیلی برای آنالیز مواد نام برد که می‌تواند پدیده‌هایی مانند زینتر، ذوب و تصعید را مطالعه کند.

شکل شماتیک این میکروسکوپ در شکل ۸ آورده شده است.



شکل ۸: تصویر شماتیک میکروسکوپ حرارتی

منبع

[1]. Leng, Yang. *Materials characterization: introduction to microscopic and spectroscopic methods*. John Wiley & Sons, 2009.

۲- روش‌های شناسایی و آنالیز مواد، دکتر گلستانی فرد، بهره ور، صلاحی. (انتشارات دانشگاه علم و صنعت)