

**ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA ELEKTROTECHNICKÁ**

Katedra technologií a měření

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Termické analýzy – optimalizace měřicích podmínek

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

Fakulta elektrotechnická

Akademický rok: 2016/2017

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Iméno a příjmení: **Bc. Jaroslav LEJSEK**
Osobní číslo: **E15N0025P**
Študijní program: **N2612 Elektrotechnika a informatika**
Študijní obor: **Komerční elektrotechnika**
Název tématu: **Termické analýzy - optimalizace měřicích podmínek**
Zadávající katedra: **Katedra technologií a měření**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Zpracujte přehledné rozdělení strukturálních analýz dle vybraných hledisek.
2. Popište vliv rychlosti ohřevu, velikosti navážky, atmosféry, materiálu kelímků apod. na výsledky měření.
3. Zoptimalizujte měřicí režim aparatury SDT Q600 pro analýzu vybrané kabelové izolace (např. XLPE, PEVA)
4. Na základě dostupné literatury interpretujte získané termogramy.

Rozsah grafických prací: podle doporučení vedoucího
Rozsah kvalifikační práce: 40 - 60 stran
Forma zpracování diplomové práce: tištěná/elektronická
Seznam odborné literatury:


1. WENDLANDT, W.W. Thermal Analysis. 3rd edition. USA : John Wiley & Sons Ltd., 1985. 814 s.
2. MENTLÍK, V.; PIHERA, J.; POLANSKÝ, R.; PROSR, P.; TRNKA, P. Diagnostika elektrických zařízení. 1. vyd. Praha : BEN - technická literatura, 2008. 439 s. ISBN 978-80-7300-232-9.
3. Elektronické informační zdroje (databáze SCIENCE DIRECT, Scopus, Interscience-Wiley apod.)

Vedoucí diplomové práce: Doc. Ing. Radek Polanský, Ph.D.
Katedra technologií a měření

Datum zadání diplomové práce: 14. října 2016
Termín odevzdání diplomové práce: 19. května 2017


Doc. Ing. Jiří Hammerbauer, Ph.D.
děkan




Doc. Ing. Aleš Hamáček, Ph.D.
vedoucí katedry

V Plzni dne 14. října 2016

Abstrakt

Tato práce se zabývá zkoumáním rozkladu kabelové izolace z důvodu tepelného namáhání a následnou optimalizací prováděného měření. První část diplomové práce je věnována popisu jednotlivých druhů strukturálních analýz. Následující kapitoly jsou věnovány vlivům měřicích podmínek na výsledné termogramy a zajištěním vhodných komponentů pro experiment. V závěru jsou pak popsány výsledky měření a je zde provedeno zhodnocení měření.

Klíčová slova

termická analýza; XPLE; diferenční skenovací kalorimetrie; termogravimetrie; teplotní program; vzduch; dusík

Abstrakt

This thesis is focused on the research of cable isolation decomposition due to thermal stress and the subsequent optimization of measurements. First of all, the individual types of structural analysis are described. The following chapters deal with the influence of the measuring conditions on thermograms and the providing of appropriate components for the experiment. Finally, the measurement results are described and the measurement evaluation is made.

Klíčová slova

Thermal analysis; XPLE; Differential scanning calorimetry; Thermogravimetric analysis;; Nitrogen; Oxygen

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně, s použitím odborné literatury a pramenů uvedených v seznamu, který je součástí této diplomové práce.

Dále prohlašuji, že veškerý software, použitý při řešení této diplomové práce, je legální.

.....

podpis

V Plzni dne 19. 5. 2017

Jaroslav Lejsek

Poděkování

Na tomto místě bych rád poděkoval vedoucímu diplomové práce Doc. Ing. Radkovi Polanskému, Ph.D. za cenné rady a odborné vedení. Zároveň děkuji Ing. Pavlu Prosovi, Ph.D. za odbornou asistenci při experimentech. V neposlední řadě bych chtěl poděkovat KET FEL ZČU za poskytnutí zázemí k vypracování diplomové práce.

Tato práce byla podpořena grantem Studentské grantové soutěže ZČU č. SGS-2015-022 „Technologické a materiálové systémy v elektrotechnice“.

Obsah

OBSAH	7
SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK	9
ÚVOD	10
1. STRUKTURÁLNÍ ANALÝZY	11
1.1 DIFERENČNÍ TERMICKÁ ANALÝZA.....	12
1.1.1 Konstrukční řešení DTA.....	12
1.1.2 Termogram.....	13
1.2 DIFERENČNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE.....	14
1.3 POROVNÁNÍ DTA, DSC.....	16
1.4 TERMOGRAVIMETRIE (TG).....	16
1.4.1 Konstrukční uspořádání TG.....	17
1.5 DILATOMETRIE.....	18
1.6 TERMOMECHANICKÁ ANALÝZA (TMA).....	19
1.7 TERMOLUMINISCENCE (TL).....	20
1.8 DIELEKTRICKÁ TERMICKÁ ANALÝZA (DETA).....	21
2. VLIV MĚŘICÍCH PODMÍNEK NA VÝSLEDKY TERMICKÝCH ANALÝZ	22
2.1 ATMOSFÉRA V PEČI.....	22
2.2 VELIKOST NAVÁŽKY.....	24
2.3 RYCHLOST OHŘEVU.....	25
2.4 TERMOVÁHY.....	26
2.5 MATERIÁL KELÍMKU.....	27
2.6 RYCHLOST PROUDĚNÍ VÝPLACHOVÉHO PLYNU.....	28
3. ZAJIŠTĚNÍ VHODNÝCH KOMPONENTŮ PRO EXPERIMENT	29
3.1 PŘÍSTROJ SDT Q600.....	29
3.2 VÝBĚR VHODNÉHO MATERIÁLU.....	30
3.3 VÝBĚR VHODNÉHO KELÍMKU.....	31
3.4 VÝBĚR VHODNÝCH PARAMETRŮ MĚŘENÍ.....	32
3.5 ÚPRAVA VZORKŮ.....	33
4. OPTIMALIZACE MĚŘICÍHO SYSTÉMU	34
4.1 TG-DSC ANALÝZA.....	34
4.2 TG-DSC TERMOGRAM OBSAHUJÍCÍ DEFORMAČNÍ JEV.....	36
4.3 TG-DSC ANALÝZA VE VZDUCHOVÉ ATMOSFÉRE.....	38
4.3.1 Vliv hmotnosti na rozklad XLPE za teplotního růstu 5 °C za minutu.....	38
4.3.2 Vliv hmotnosti na rozklad XLPE za teplotního růstu 10 °C za minutu.....	40
4.3.3 Vliv hmotnosti na rozklad XLPE za teplotního růstu 20 °C za minutu.....	42
4.4 TG-DSC ANALÝZA V DUSÍKOVÉ ATMOSFÉRE.....	45
4.4.1 Vliv hmotnosti na rozklad XLPE za teplotního růstu 5 °C za minutu.....	46
4.4.2 Vliv hmotnosti na rozklad XLPE za teplotního růstu 10 °C za minutu.....	47
4.4.3 Vliv hmotnosti na rozklad XLPE za teplotního růstu 20 °C za minutu.....	48
4.5 VLIV TEPLOTNÍHO PROGRAMU NA ROZKLAD XLPE O STEJNÉ HMOTNOSTI.....	49
ZÁVĚR	50
SEZNAM LITERATURY A INFORMAČNÍCH ZDROJŮ	51
SEZNAM PŘÍLOH	53
PŘÍLOHY	54

PŘÍLOHA 1: CHARAKTERISTIKY TEPLOTNÍHO RŮSTU 5 °C ZA MINUTU ZA POUŽITÍ VZDUCHOVÉ ATMOSFÉRY	54
PŘÍLOHA 2: CHARAKTERISTIKY TEPLOTNÍHO RŮSTU 10 °C ZA MINUTU ZA POUŽITÍ VZDUCHOVÉ ATMOSFÉRY....	55
PŘÍLOHA 3: CHARAKTERISTIKY TEPLOTNÍHO RŮSTU 20 °C ZA MINUTU ZA POUŽITÍ VZDUCHOVÉ ATMOSFÉRY....	57
PŘÍLOHA 4: CHARAKTERISTIKY TEPLOTNÍHO RŮSTU 5 °C ZA MINUTU ZA POUŽITÍ DUSÍKOVÉ ATMOSFÉRY	58
PŘÍLOHA 5: CHARAKTERISTIKY TEPLOTNÍHO RŮSTU 10 °C ZA MINUTU ZA POUŽITÍ DUSÍKOVÉ ATMOSFÉRY	60
PŘÍLOHA 6: CHARAKTERISTIKY TEPLOTNÍHO RŮSTU 20 °C ZA MINUTU ZA POUŽITÍ DUSÍKOVÉ ATMOSFÉRY	61

Seznam symbolů a zkratk

Seznam symbolů:

Symbol	Název veličiny	rozměr
T	teplota	[°C]
T _g	teplota skelného přechodu	[°C]
ΔT	teplotní rozdíl	[°C]
m	hmotnost	[g]
P	výkon	[W]
ε	absolutní permitivita	[F.m ⁻¹]
tg δ	ztrátový činitel	[-]
p	tlak	[Pa]
t	čas	[s]
f	frekvence	[Hz]
V	objem	[m ³]

Seznam zkratk:

DTA	diferenční termická analýza
TG	termogravimetrie
DSC	diferenční skenovací kalorimetrie
TMA	termomechanická analýza
TL	termoluminiscence
PE	polyethylen
XLPE	síťovaný polyethylen
RICE	regionální inovační centrum elektrotechniky
UV	ultrafialové záření

Úvod

Při současném dynamickém trendu ve vědních oborech, kdy dochází k výrazným průlomům skoro každým dnem, se stále více odborných prací věnuje detailnějšímu pohledu do již zkoumaných materiálů. A to hned z několika důvodů. Je totiž možné, že materiály mohou mít výhodné vlastnosti i v jiných vědních oborech, než v kterých se v současnosti využívají. Dalším dobrým důvodem zkoumání těchto materiálů je i optimalizace měřicího procesu, při kterém dochází k přesnému popsání chemických a fyzikálních reakcí v materiálu a k zefektivnění měření.

Jedním z nejčastěji používaných plastů v elektrotechnice je síťovaný polyetylén, ve zkratce XLPE. Většina kabelových izolací má minimálně jeden plášť tvořený tímto materiálem. Právě časté užití v elektroinstalacích, fyzikální vlastnosti a výhodná cena otevírají možnosti dalšímu výzkumu tohoto plastu.

Vliv teploty na materiál je jedním z nejdůležitějších zkoumaných parametrů. Termické analýzy nabízejí pohled do dějů v síťovaném polyethyleny. Proto je důležité si popsat jednotlivé metody měření i samostatné měřené parametry, které jsou výsledkem daných experimentů.

Pomocí kombinace dvou metod se dozvíme, jak na rozklad XLPE působí hmotnost měřeného vzorku, typ atmosféry v pícce a zvolený teplotní program. To umožňuje vybrat vhodné parametry pro testování, zda síťovaný polyetylén splňuje požadované vlastnosti.

Hlavní cíl této práce je popsání a zhodnocení různých metod termických analýz a také objasnění vlivu měřicích podmínek na výsledky jednotlivých experimentů. Dalším důležitým krokem bylo zajištění vhodných komponentů pro měření, jako nejdůležitější se může zdát výsledný experiment s popisem všech naměřených hodnot.

1. Strukturální analýzy

Od objevení ohně se lidstvo pokouší zjistit, jak se různé materiály budou chovat v případě, že je budeme postupně zahřívat. I některá historická období jsou pojmenována podle materiálu, který si člověk dokázal podmanit. Někdy kolem 8000 př.n.l. se poprvé projevují náznaky opracování kovu a to přímo zahříváním a nalitím do předem připravené formy [1].

Zlomovým okamžikem je ale doba bronzová. Slitina dvou kovů, mědi a cínu, dává základ celému novému vědnímu oboru, metalurgii. V příštích několika stoletích rozhoduje znalost metalurgie o výsledcích válek i objevování nových kontinentů. Snaha o přesné popsání fyzikálních a chemických vlivů na materiály vedla k bližšímu zkoumání nových vědních oborů, a to strukturálních analýz. Tyto analýzy obsahují souhrn metod zkoumající materiály. Jako jsou například mechanické testy, tepelné zatěžování, ozařování apod. Jedním z nedůležitějších faktorů strukturálních analýz je vliv teploty na zkoumaný materiál. To dalo podnět pro vznik nového vědního podoboru, termické analýze [1,2,3].

Zkoumání vlivů teplot, a to jak zahřívání, tak ochlazování, nám ukazuje pohled do struktury materiálu. Můžeme tedy nahlédnout a přesně popsat změny v objemu, hmotnosti či nárůstu tepelného toku. Tyto změny se projeví při určité teplotě. Tento vědní obor je relativně mladý a největší skok přináší rok 1920, kdy byly objeveny polymery [2].

Termické analýzy obsahují souhrn metod, které nám nabízejí pohled do struktury materiálu, během určeného teplotního programu. Každé měření zkoumá jinou veličinu a používáme ji v jiných podmínkách [3]. Následující kapitoly budou věnovány rozdělení termických analýz. Důvodem je vytvoření přehledu o použití současných technik v odborné literatuře.

1.1 Diferenční termická analýza

Základním principem diferenční termické analýzy (DTA) je srovnání chemických a fyzikálních vlivů na zkoumané materiály. Na správné provedení testu potřebujeme vzorek a tzv. teplotně interní standard [3, 4].

DTA zahrnuje ohřev či ochlazování vzorku a interního standardu za stejných podmínek. V průběhu experimentu zapisujeme každý teplotní rozdíl (ΔT) mezi referenčním a měřeným vzorkem [3, 4, 5]. Po celou dobu experimentu lze porovnáním teplot rozpoznat, zda ve vzorku probíhá reakce exotermní ($\Delta T > 0$), či reakci endotermní ($\Delta T < 0$) [3, 5].

DTA může být použita pro studium tepelných vlastností, které nevedou ke změně entalpie. Základní křivka by pak měla vykazovat základní přechodové děje v materiálu [4]. Tato křivka je pak umístěna v tzv. termogramu, který je popsán v kapitole 1.1.2.

Materiál, který bude použit jako interní standard, musí splňovat následující požadavky [5, 6]:

1. nesmí nastat žádné termální jevy v pracovním rozsahu,
2. testovaný vzorek nesmí reagovat s materiálem držáku,
3. tepelná vodivost a kapacita musí být přibližně stejná jako u měřeného materiálu.

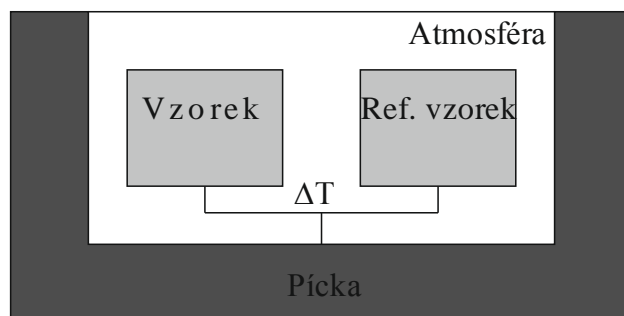
Nejrozšířenějšími materiály, které se používají, jako interní standardy, jsou Al_2O_3 , SiC a tzv. carborundum (pevná látka skládající se z karbidu křemíku) [5].

1.1.1 Konstrukční řešení DTA

Každý přístroj, který je uzpůsoben měření diferenční termické analýzy musí obsahovat [3, 4]:

- pec,
- teplotní program,
- záznamový systém,
- držák vzorků.

Na obrázku 1.1 je vidět celkový pohled na měřicí zařízení DTA. Základním požadavkem měřicí soustavy je pec, která musí poskytnout stabilní a dostatečně velkou ohřívací zónu. Materiál, z kterého je píčka vyrobena, musí vyhovovat teplotnímu rozsahu prováděného experimentu [3, 4].



Obr. 1.1 Konstruktivní uspořádání píčky pro DTA (překresleno na základě [4,5])

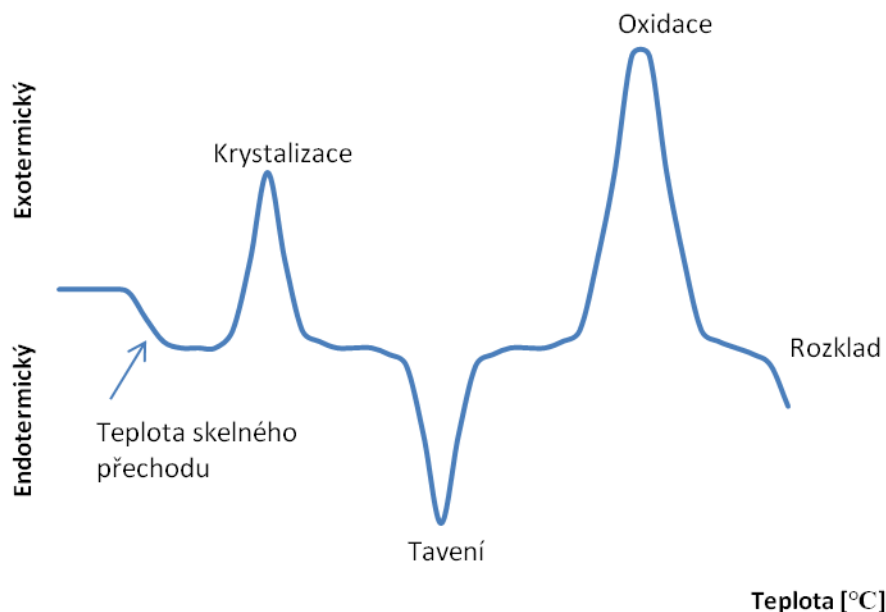
Pro správné fungování přístroje je nutné propojení mezi teplotním programem, záznamovým systémem a termočládky. Záznamový systém je většinou tvořen počítačem a programem, který je schopen zaznamenávat DTA křivku. Materiál na výrobu termočládků se vybírá podle teplotního rozsahu (viz tabulka 1.1). Čládky se většinou tvarují do podoby kruhových disků. [3,4].

Tab. 1.1: Materiály na výrobu termočládků podle teplotního rozsahu [1, 9].

Teplotní rozsah [°C]	Materiál
-150 až 250	Měď, konstantan
500 až 1200	Platina
1200 až 3000	Grafit, karbid tantalu

1.1.2 Termogram

Při pohledu na výsledný termogram můžeme vypočítat tři základní stavy, ve kterých se křivka může nacházet. Pokud ve vzorku nedochází k žádné reakci, na termogramu bude křivka na nulové ose. Pokud dojde k exotermní či endotermní reakci, výsledná křivka vykreslí vrchol reakce [3]. Na obr. 1.2 je použita tzv. *exo up* orientace termogramu (tedy exotermní reakce v horní polovině grafu)



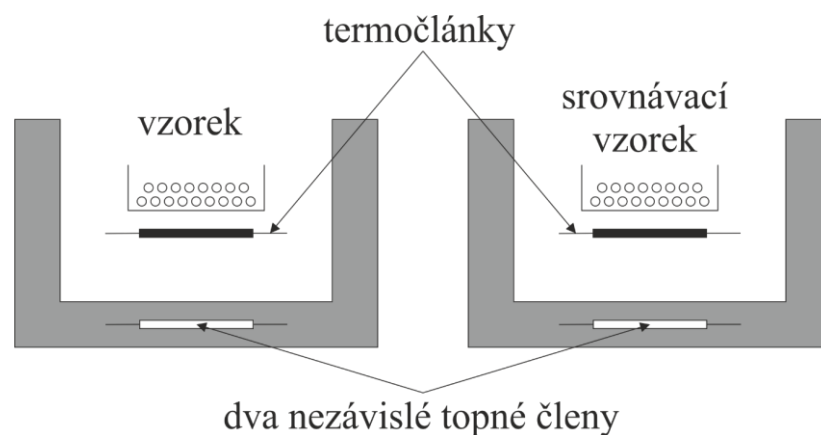
Obr. 1.2 DTA křivka se základními chemickými reakcemi v materiálu (překresleno [3,22])

Na obr. 1.1 jsou viděny lokální extrémy, které představují základní typy reakcí, které se u plastů projevují. Jako příklad si rozebereme krystalizaci. Jedná se exotermický děj, což dokazuje pík v horní části grafu. Tento pík vyjadřuje energii, která je vyzářena z materiálu. Pokud by křivka kopírovala nulovou hodnotu, nedochází k žádným změnám oproti internímu standardu.

1.2 Diferenční skenovací kalorimetrie

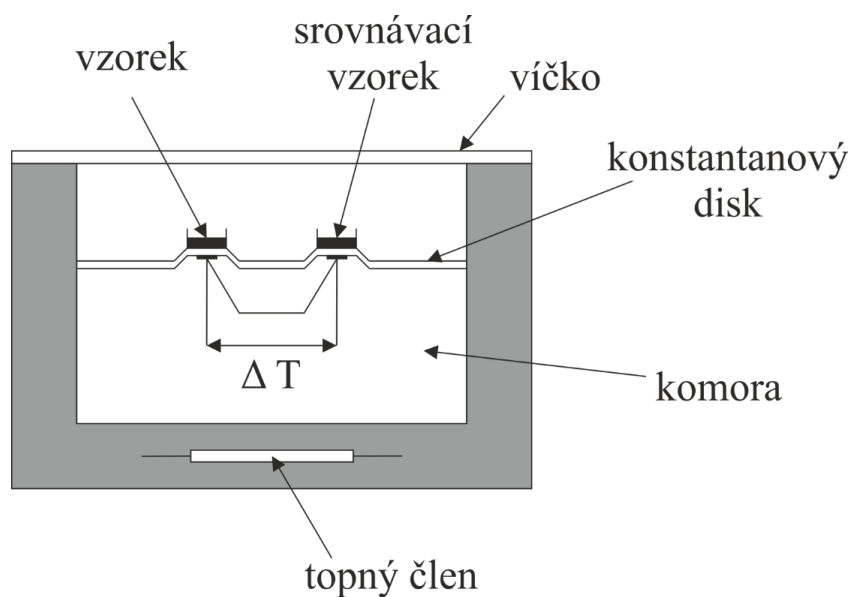
Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) je technika umožňující měření tepelného toku ve vzorku [7]. Porovnáváním tepelného toku u měřeného a teplotně interního vzorku, které se nacházejí v identickém prostředí a jsou zahřívány (či chlazeny) stejnou rychlostí, dostáváme představu o chemických a fyzikálních změnách dějících se v materiálu [4].

V běžném provozu jsou využívány dvě konstrukční řešení DSC systémů. Technika s oddělenými pecemi, která je znázorněna na obrázku 1.3, umožňuje dosažení vysokých rychlostí ohřevu i chlazení [3]. Teploty standardu a měřeného vzorku jsou snímány senzory a musí být v každém okamžiku stejné. Dále je měřen elektrický příkon dodávaný pecím. Pokud známe hodnotu příkonu, lze spočítat entalpii nebo změnu tepelné kapacity vzorku, oproti referenčnímu materiálu [4].



Obr. 1.3 DSC systém s oddělenými pískami (překresleno na základě [3])

Druhou metodou je takzvaný heat-flux DSC. V tomto případě je využívána jen jedna pírka, kde jsou oba vzorky ohřívány a měřeny najednou. Při postupném ohřevu dochází ke změně teploty vzorku oproti vzorku referenčnímu. Měření probíhá pomocí dvou termočlánků, které jsou namontovány na dno konstantanového disku [3]. Termoelektrické senzory, které jsou připojené v sérii, vyhodnocují změnu tepelného toku. Zapojení tedy umožňuje v přímé úměře výpočet tepelných ztrát vytvořených referenčním a měřeným vzorkem. Kalorimetr heat-flux DSC měří rozdíl teplot vzorků jako funkci času i teploty, a to z důvodu lineárně zvyšujícího se ohřevu [8].



Obr. 1.4 Heat-flux DSC systém (překresleno na základě [3])

1.3 Porovnání DTA, DSC

Všechny postupy mají stejný pohled na problematiku, jen v sobě skrývají různé výhody a nevýhody použití. Složitost se ale skrývá ve skutečnosti, že DSC v sobě obsahuje minimálně další tři techniky měření (viz kapitola 1.4.). Hlavními rozdíly mezi technikami jsou:

- 1) DSC přístroj je schopen rovnou zapisovat změnu energie z dodávaného příkonu, oproti tomu DTA měří rozdíl teplot ΔT , a proto přístroj musí být schopen převést změnu na entalpii nebo entropii [3, 8].
- 2) Nano-DTA je schopen zkoumat tepelné přechody kolem 1000 K/s [10].

Velkým posunem v těchto metodách je především výzkum v nanotechnologiích a v mikro-elektro-mechanických systémech. Drastické zlepšení se týká měření teplot a výkonů pomocí MEMS technologie. Výrobci jsou schopni vyrobit tenké senzory s nízkou tepelnou kapacitou a vysokou tepelnou resistencí [10].

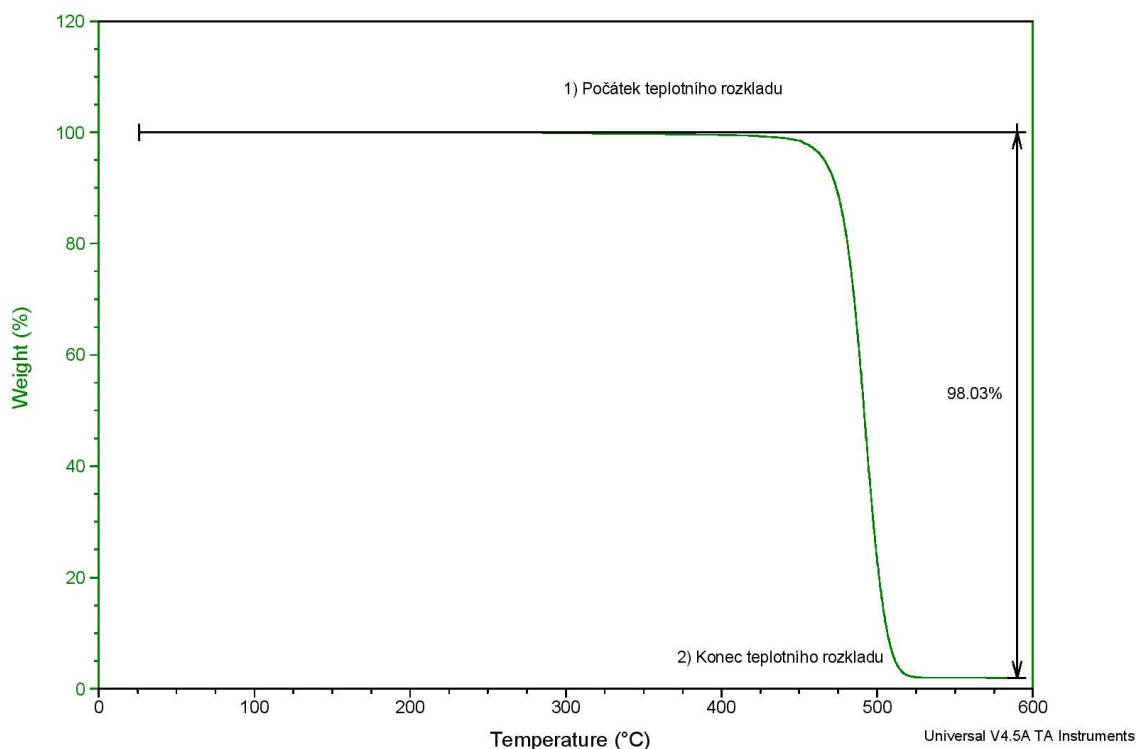
Integrace těchto senzorů umožňuje další výhody ve strukturálních analýzách, jako jsou samostatná kalibrace, zvětšená senzitivita a zpětnovazební spojení s kontrolním přístrojem [10].

V moderní diagnostice se tedy stále více objevuje pojem nanokalorimetrie nebo čipová kalorimetrie. Díky těmto metodám se očekává rychlý pokrok v rozvoji tepelných analýz.

1.4 Termogravimetrie (TG)

Termogravimetrie zkoumá změnu hmotnosti látky, při tepelném zatěžování nastaveným teplotním programem [11]. Mezi hlavními úkoly TG jsou, měření tepelné stability, neboli stárnutí vzorku, rozkladu a reaktivity. To má využití při stanovení obsahu vlhkosti, oxidu uhelnatého a jiných látek v materiálu [4].

Tato technika se používá již od 15. století v alchymistických laboratořích, kde pomocí jednoduchých vah byly porovnávány hmotnosti dvou vzorků, a to zahřátého a nezahřátého [3].



Obr. 1.5 TG analýza rozkladu XLPE

Na základě výsledného termogramu si můžeme popsat základní proměnné, které touto technikou můžeme získat. Bod zobrazuje začátek teplotního rozkladu, zatímco bod 2 zobrazuje jeho konec. Na obr. 1.5 je zobrazen ideální případ TG analýzy. V bodě (1) dochází ve vzorku k chemické reakci a k následné ztrátě hmotnosti. Nové metody TG dokážou poznat jakoukoliv změnu v testovém objektu a vyjádřit ji v procentuálním úbytku od počátečního stavu, v tomto případě bylo rozloženo 98,03 % původní hmotnosti. Jeho hmotnost již dále neklesá ani při zvyšující se teplotě. [3, 4]

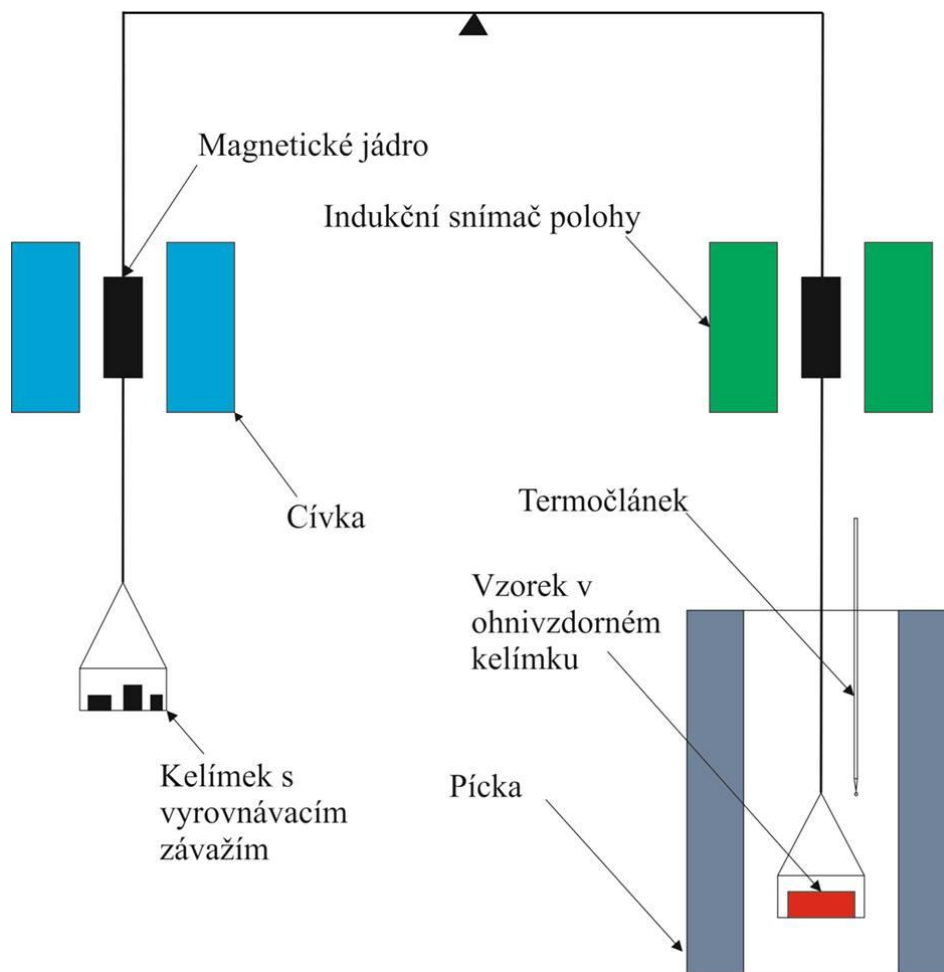
1.4.1 Konstrukční uspořádání TG

Termováhy se v současnosti většinou vyrábějí v dvojím uspořádání. A to buď v horizontálním, či vertikálním tvaru [3]. Toto rozestavení je určeno výrobcem či uživatelem podle potřeb uživatele přístroje [12].

Přístroje užívané v TG, ale musí v každém případě obsahovat [1]:

- mikrováhy, které jsou schopny detekovat i zapisovat malé úbytky hmotnosti,
- tepelná pec s krytem, která dokáže ohřívat v celém teplotním rozsahu pokusu,
- elektrické obvody, které regulují ohřev,
- záznamový systém,
- pneumatický systém, který se stará o proplachování pece.

Celkové konstrukční řešení TG systému je vidět na obr. 1.6.



Obr. 1.6 Konstrukční uspořádání TG systému (překresleno na základě [9])

1.5 Dilatometrie

Dilatometrie se převážně užívá k měření objemu materiálu a jeho funkční závislosti na teplotě. K měření objemu používáme skleněné kapilární dilatometry, které obsahují plnicí médium. Nejčastěji používaným médiem byla rtuť, ale v současnosti se již nevyužívá. Je to zejména z důvodu neobjevení nových plnicích materiálů, a proto je tato metoda nahrazována efektivnějším TMA (viz kap. 1.7) [9].

Nicméně, tato metoda má stále své využití. V současné době se objevuje nový směr v dilatometrii a to je studium malých práškových výlisků. Tato metoda umožňuje měření jako funkci času, přičemž můžeme ovládat relativní vlhkost a teplotu. Díky tomu, je možné studovat rekrystalizaci a další objemové změny ve vzorku [13].

1.6 Termomechanická analýza (TMA)

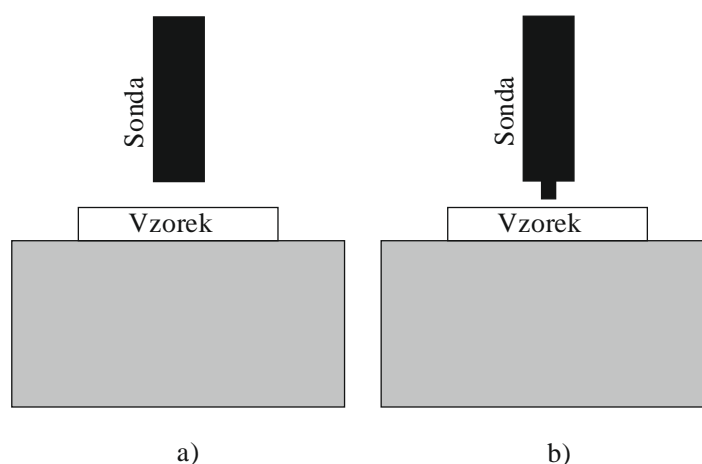
Termomechanická analýza má asi nejbližší k metodě DSC. Obě techniky umožňují přesné určení teploty, při které dochází ke změně stavu v biopolymerních systémech. DSC i TMA tedy studují změnu stavu materiálu jako funkci teploty, ale obě metody se od sebe výrazně liší [14].

Jak je již psáno v kapitole 1.4, DSC měří energii nutnou pro změnu fyzikálních vlastností ve vzorku [4], zatímco TMA měří zejména změny v rozměrech vzorku. Analýzou naměřených dat můžeme vyčíst následující parametry [15]:

- modul pružnosti,
- změnu v rozměrech vzorku,
- teplotu skelného přechodu,
- smrštění nekystalických materiálů,
- pnutí v látce apod.
-

Měření mechanických vlastností v termomechanické analýze se liší podle použité sondy, ty se liší hlavně svým tvarem a můžeme je rozdělit na sondy [3]:

- expanzní,
- penetrační,
- pro třibodový ohyb,
- tahové atd.



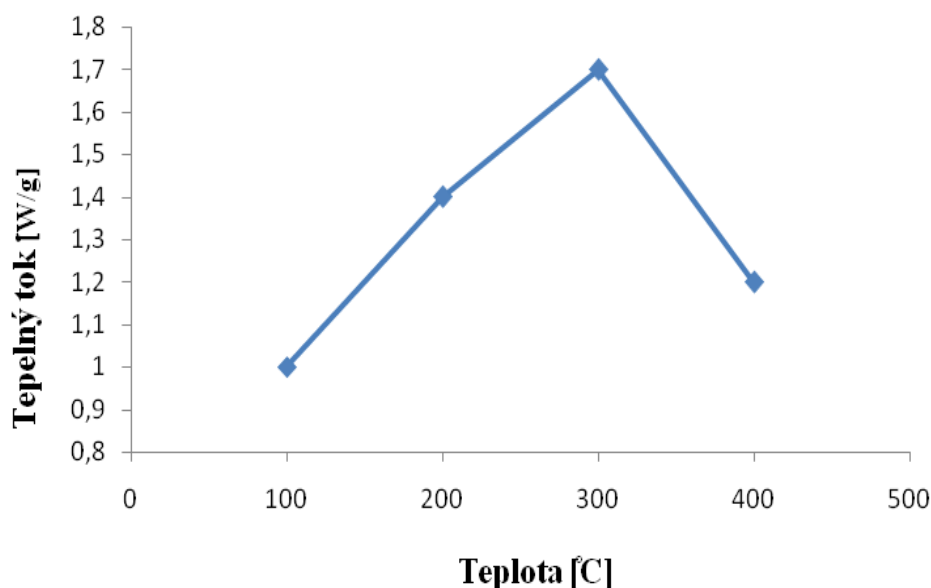
Obr. 1.7 Měřicí sondy TMA a) expanzní, b) penetrační (překresleno na základě [4])

Jako příklad jsou na obrázku 1.7 uvedeny nejčastěji používané sondy. Pomocí penetrační sondy se analyzuje teplota skelného přechodu (T_g). Expanzní sonda slouží k výpočtu tepelné roztažnosti vzorku [3].

1.7 Termoluminiscence (TL)

TL dozimetrie je založena na schopnosti některých látek absorbovat ionizující záření a při zahřátí uvolňovat vstřebané záření ve formě světla. Ozařování je prováděno pomocí UV, rentgenového a gama záření. Další možností, jak ozařovat pokusný objekt a vyvolat luminiscenci, je ostřelování elektrickým paprskem [12, 16].

TL detektory jsou schopny zachytit ionizující záření a energii vydanou z materiálu. Z tohoto důvodu se nepoužívají jen v termických analýzách, ale i ve zdravotnictví, ochraně osob a v monitorování životního prostředí [16].



Obr. 1.8 TL diagram pro žíhané materiály ZLB (překresleno na základě [16])

Při dopadu záření na povrch vzorku, dochází k uvolňování elektronů. Elektrony se poté nacházejí v metastabilním stavu a dále rekombinují s volnými kationty, tzv. pastmi, Tyto pasti se nacházejí blízko vodivostního pásu. Pohlcené elektrony zůstávají lapeny v pasti po delší časové období a mohou být převedeny do pásma vodivosti pomocí termální energie. Poté, co dojde k migraci do vodivostního pásu, elektrony s dírami rekombinují a uvolňují elektromagnetické záření ve viditelném světelném spektru. Množství světelné energie uvolněné při zahřívání má přímý vztah s expozicí ionizujícího záření dopadajícího na měřený materiál [12, 16].

1.8 Dielektrická termická analýza (DETA)

Dielektrická termální analýza je jedna z dalších důležitých termoanalytických technik. Zabývá se měřením dvou důležitých elektrických vlastností, kapacity a vodivosti jako funkcí času, teploty a frekvence. Kapacitní charakter materiálu je schopen ukládat náboj. Oproti tomu vodivostní charakter se snaží o přenos elektrického náboje. Elektrické pole v materiálu vytváří polarizaci [2, 8]. Výslednými parametry jsou permitivita (ϵ) a ztrátový činitel ($\text{tg } \delta$) [2, 8].

2. Vliv měřicích podmínek na výsledky termických analýz

Při pohledu na termické analýzy jako na celek můžeme vypořádat velké rozdíly ve způsobu měření každé techniky, výsledkem jsou různé fyzikální veličiny atd. Pokud se ale podíváme na jednotlivé metody zblízka, ne vždy se výsledky přesně shodují. Je nutné si uvědomit, že každá metoda se dá ovlivnit podmínkami měření.

V současnosti je snaha o zavedení optimálních podmínek měření pro každý konkrétní materiál. Tedy o přesné stanovení základních parametrů a podmínek, při kterých bude vzorek měřen. Pokud dodržíme tato pravidla, můžeme následně porovnávat materiály vyrobené na dvou koncích planety [3].

Tato práce se věnuje měření na přístroji SDTQ-600, který umožňuje měření úbytku hmotnosti (TG) a změny tepelného toku (DSC) v průběhu ohřevu vzorku [17]. Spojením těchto dvou technik, se výsledky měření dají ovlivnit především těmito faktory [9, 12]:

- atmosférou v peci,
- velikostí navážky,
- rychlostí ohřevu,
- materiálem kelímku,
- citlivostí termováhy atd.

Následující kapitoly budou věnovány změně výsledku měření vlivem měřicích podmínek. Tyto vlivy jsou následně otestovány v praktické části diplomové práce.

2.1 Atmosféra v peci

Jedním z nejdůležitějších parametrů ovlivňující měření je atmosféra v peci. Ta je závislá na několika faktorech [3, 5, 12]:

- tlaku v peci,
- typu proplachového plynu,
- typu reakce,
- vlastnostech typu atmosféry.

Jelikož jsou tyto faktory snadno ovlivnitelné, věnuje se tomuto tématu mnoho studií. Jedna z prvních prací byla od pana Saito, který testoval materiály s použitím různých proplachovacích plynů (O_2 , N_2 , SO_2 , H) [18].

Je nutné si uvědomit, že vzorek, který je zahříván a případně rozkládán, není v teplotní rovnováze s okolní atmosférou. U plynů, které vycházející z materiálu, dochází k rychlému dosažení teplotní rovnováhy. Neděje se tak skokově, proto je možné, že v pícce je v některých oblastech studenější (či teplejší) atmosféra. To má jednoznačný důsledek na difuzi plynu opouštějící kelímek [18]. Tento jev byl prokázán při zahřívání pentahydrátu síranu mědnatého [19].

Pokud tedy atmosféra obsahuje plyn vypouštěný ze vzorku, může dojít k nárůstu počáteční a koncové teploty. Při zahřívání uhličitanu vápenatého, s použitím dvou různých proplachovacích plynů (N_2 , CO_2), dostáváme dvě různé teploty rozkladu [18].

Je nutné si uvědomit, že některé materiály se při tepelném zahřívání mohou rychle vypařovat. Je tedy možné, že v některých případech ani nedojde k začátku chemické reakce a vzorek je již vypařen. To nastává především při měření v atmosférickém tlaku, kde nám výpary mohou ovlivnit tvar výsledné křivky. Zejména při začátku hoření a vypouštění CO_2 je křivka významně ovlivněna. Pokud by se podařilo odstranit redukční plyn, křivka by opět začala stoupat. Druhou možností je zvýšit tlak, aby nedocházelo k uvolňování CO_2 . Tato technika se využívá především u zkoumání olejů do transformátorů [20]. Abychom dokázaly zvýšit tlak, potřebujeme aparaturu, která to umožňuje. Jeden z příkladů, kde se používá tlaková DSC, je popsán v článku [20].

Při dosažení atmosférického tlaku se atmosféra začne chovat dvěma způsoby, staticky a dynamicky. Dynamická atmosféra nám přináší hned několik výhod [5]:

- snižuje kondenzaci reakčních produktů na chladných částech váhového mechanismu,
- vyplavuje korozivní nečistoty,
- významně snižuje druhotné reakce,
- působí jako chladivo balančního systému.

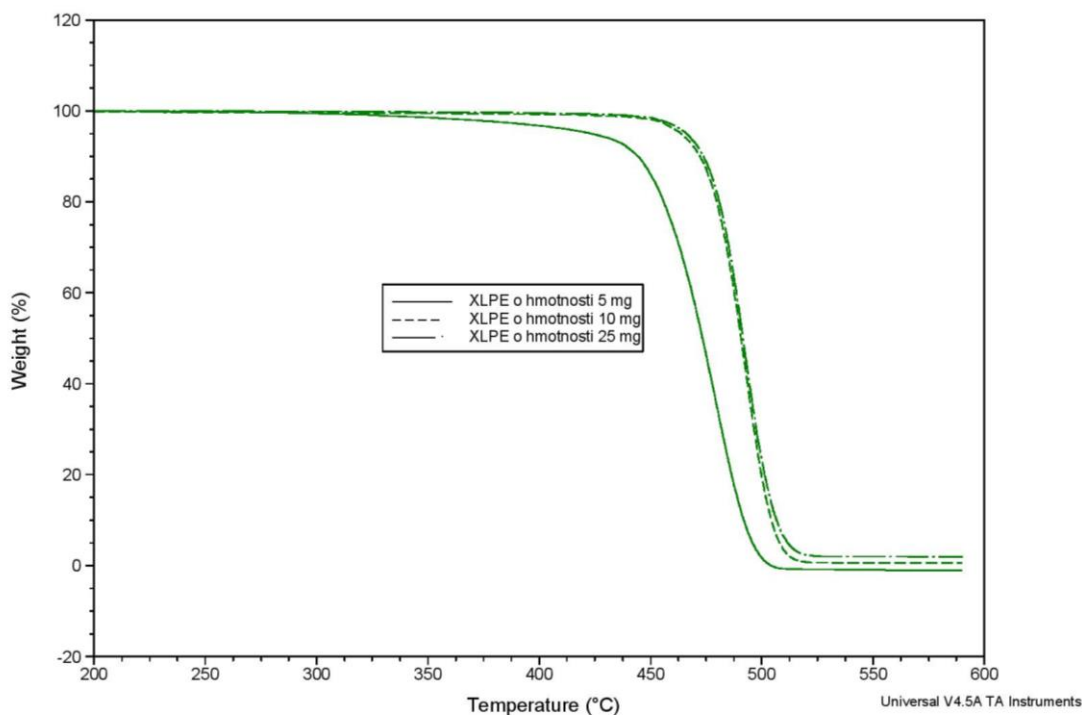
2.2 Velikost navážky

Pod pojmem velikost navážky se skrývají dvě základní veličiny, a to objem a hmotnost vzorku. Oba faktory mají velký vliv na rozklad vzorku při ohřevu. Pokud bude špatně zvolená hmotnost, může dojít k potlačení analyzované reakce [3, 18].

Hmotnost může ovlivnit výsledné měření hned několika způsoby [3]:

- 1) Při vyšší hmotnosti lze pozorovat vyšší odchylky teploty vzorku od teploty prostředí.
- 2) Je ovlivněn stupeň přechodu částic z vyšších koncentrací do prostředí s nižší koncentrací. To je zapříčiněno atmosférou obklopující vzorek.
- 3) Každý vzorek je ovlivňován teplotním gradientem, tedy rovnoměrným rozložení tepla v materiálu. Pokud má vzorek nízkou tepelnou vodivost, je hodnota gradientu ve středu vzorku výrazně vyšší než na jeho okraji.

Hmotnost vzorku má tedy velký vliv na teplotu, kdy začne rozklad materiálu. Pokud bude vzorek moc velký, nedojde k jeho prohřátí a k degradaci může docházet jen na povrchu [18]. To dokazuje obrázek 2.1, kde je vidět rozklad plastu XLPE (viz kap. 3.2.). Teplotní program byl zvolen 20 °C za 1 minutu s použitím dusíku, jakožto proplachového plynu. U tří vzorků se tak lišila jen velikost navážky.



Obr. 2.1 Vliv hmotnosti a teplotního programu na průběh rozkladu kabelové izolace

U některých materiálů, jako například polyethylenů (PE), může docházet k rychlému hoření a prudkému poklesu hmotnosti. To nám může ovlivnit výsledné termogramy. Proto se k rychle reagujícím materiálům přidává katalyzátor. Je tedy nutné počítat i se zvýšenou celkovou hmotností. S odkazem na studii pánu Coelho a Fonseci se z důvodu reprodukovatelnosti doporučuje navážka 11 až 12 mg a 1mg katalyzátoru [22].

2.3 Rychlost ohřevu

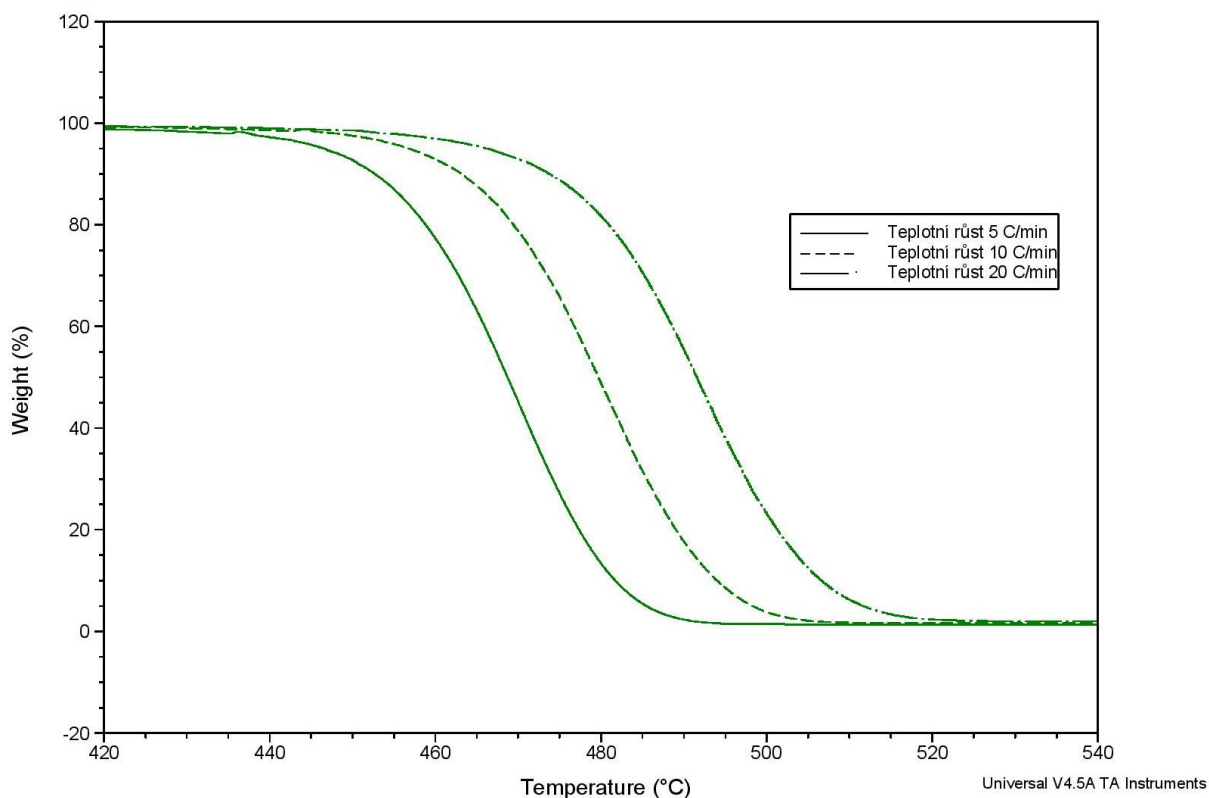
Kontrola teploty je jedním z nejdůležitějších a nejkritičtějších faktorů TG-DSC analýzy. Při zkoumání vlivu rychlosti ohřevu na vzorek pozorujeme tři základní aspekty a to jsou [5]:

- přenos tepla do (také ze) vzorku,
- určení přesné aktuální teploty materiálu,
- kontrola a ovládání teploty v pícce.

Jedním z nejtěžších momentů analýzy je nastavení potřebné teploty v přímém okolí testovaného vzorku. Ke kontrole, zda vzorek má správnou teplotu, využíváme senzory, které jsou na dně vah (kapitola 2.4) [5, 17].

Při ohřevu vzorku můžeme postupovat několika způsoby. Nejpoužívanější z nich je lineární ohřev, kdy zvolíme teplotní růst za 1 minutu a nastavíme hodnotu do které má probíhat ohřev [2, 6, 11]. Dalšími možnostmi jsou: konstantní ohřev, spojení teplotního skoku s isothermálními segmenty apod. [5].

Na obrázku 2.2 je demonstrován rozklad kabelové izolace v dusíku. Byly použity tři různé teplotní programy (teplotní růst 5, 10, 20 °C za minutu). Jsou zde vidět změny v křivce hmotnostního úbytku, pokud změníme teplotní růst z 5 na 20 °C za minutu. Z toho vyplývá, že rychlost ohřevu může zásadně změnit výsledky TG analýzy.



Obr. 2.2 Vliv teplotního programu na degradaci kabelové izolace

2.4 Termováhny

Když se podíváme na využití termovah v praxi, většinou se diskutuje nad třemi základními faktory ovlivňující měření a to jsou druh použitého materiálu na výrobu, kalibrace a pozice v píce [18].

Tepelné senzory se vyrábějí z různých materiálů, které odpovídají teplotním rozsahům měření a většinou splňují námi požadované standardy a normy. Materiály, ze kterých se čidla obvykle vyrábějí, jsou [1, 5]:

- z platiny s 30 % přídavkem rhodia,
- z niklu s příměsí chrómu nebo konstantanu,
- ze železa,
- a z mědi.

Problém s výběrem materiálu, který si nakonec vybereme pro naše měření, je velice rozsáhlé téma, které je nejlépe popsáno v publikaci od Deana [1]. Kalibrace je důležitá součást kontroly termovah a měla by se provádět přibližně jednou za rok (pokud výrobce přístroje neudává jinak). Teplota měřeného vzorku je ve většině případu v lehkém zpoždění za teplotou pícky. Největším dovoleným rozdílem mezi těmito hodnotami teploty jsou 3 °C. Teplota vzorku je měřena tepelnými senzory na dně kelímku [5, 9].

2.5 Materiál kelímku

Nádobky určené k měření v TG-DSC jsou v komerčním užití vyrobeny z různých druhů materiálů. Jako příklad si uvedeme hliník, platinu a stříbro. Pokud budeme rozkládat nebezpečné materiály, které by mohly vypouštět nebezpečné látky do atmosféry, můžeme využít i hermeticky uzavřené kelímky [9].

Většina nádob určených pro termické analýzy má hmotnost mezi 10 až 300 mg. Musíme tedy počítat i s maximální nosností termovah. Dále je nutné si uvědomit, že materiál, z kterého je kelímek vyroben, nesmí při měření přesáhnout teplotu tavení. Pokud by se tak stalo, může dojít k zničení nádoby a znehodnocení měření a pravděpodobně i k znehodnocení přístroje. Doporučené maximální teploty měření pro nejběžněji používané materiály kelímků, jsou vidět v tabulce 2.1 [9].

Tab. 2.1: Provozní teploty nádob vyrobených z různých druhů materiálů [9].

Materiál kelímku	Maximální teplota [°C]
Hliník	556
Platina	1627
Zlato	926

Nejčastěji používaným materiálem na výrobu kelímků je platina. Je to z důvodu malé hmotnosti a vysoké teplotě tavení. Proto se využívají ve většině TG-DSC analýz, což dokazují práce [23,24].

2.6 Rychlost proudění výplachového plynu

Rychlost proudění výplachového plynu se jeví jako jeden z nejdůležitějších faktorů ovlivňující termické analýzy. Většina přístrojů, které jsou používány v současné době, mají otevřenou píčku, a proto většinou obsahují směs vzduch a proplachového plynu. Navíc atmosféra ještě obsahuje plyn či páru, které vychází z materiálu z důvodu teplotního zahřívání. Je tedy pochopitelné, že složené atmosféry ovlivní pozici a maximální vrcholy vrcholů termogramů [18].

Tento jev byl prokázán při zkoumání pentahydrátu síranu měďnatého. Vzorek byl měřen při stejné velikosti navážky a teplotním programu 42 °C/min. Jediné, co se lišilo, byla rychlost proudění proplachového plynu. V prvním případě to bylo 6,6 litrů za hodinu, v druhém experimentu narostla rychlost na 34 litrů za hodinu. Došlo k posunu oxidačních reakcí a zvýšení oxidačních reakcí [18].

Z důvodu působení rychlosti proudění na výsledné termogramy, byla v praktické části zvolena konstantní hodnota proudění u všech provedených experimentů.

3. Zajištění vhodných komponentů pro experiment

Před začátkem optimalizace měřicího procesu, bylo nutné seznámit se všemi funkcemi přístroje, vybrat vhodný materiál a zvolit typy proplachových plynů. Dále jsme určili hodnoty navážky a teplotní program.

3.1 Přístroj SDT Q600

Přístroj SDT Q600 (obr. 3.1) je výrobkem firmy TA instruments, která se specializuje na měřicí techniku pro termické analýzy. Tento přístroj je schopen měřit změnu hmotnosti (TG), a to pomocí dvou horizontálně paprskovitých vah, které umožňují měření analýzy na dvou vzorcích najednou. Druhou měřenou veličinou je změna tepelného toku (DSC), kterou snímají termoelektrické články [17].



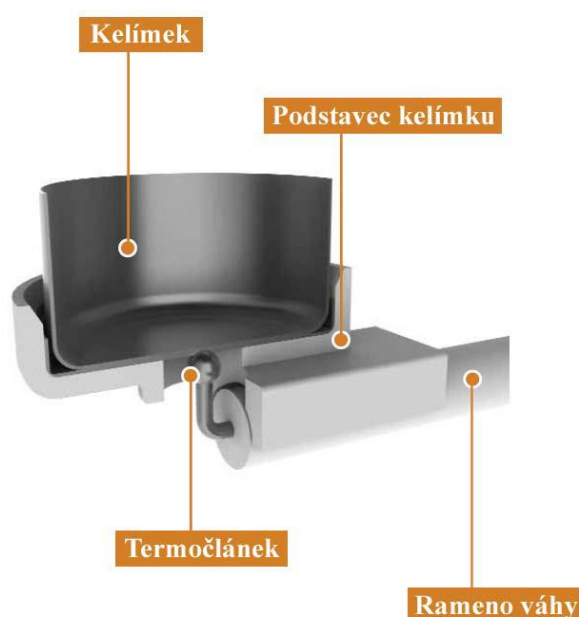
Obr. 3.1 Přístroj SDT Q600 v laboratoři RICE

Základní parametry přístroje jsou k vidění v tabulce 3.1. Teplotní program lze zvolit od nárůstů teplot $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ za minutu až po $100\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Následné chlazení přístroje z $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ na $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ trvá přibližně 30 minut [17].

Tab. 3.1 Základní parametry přístroje SDT Q600 [17].

Maximální hmotnost vzorku	200 mg
Maximální teplotní program	do 1500 °C
Možnost změny proplachovacího plynu	ANO
Termoelektrické články	Platina / Platina-Rhodium

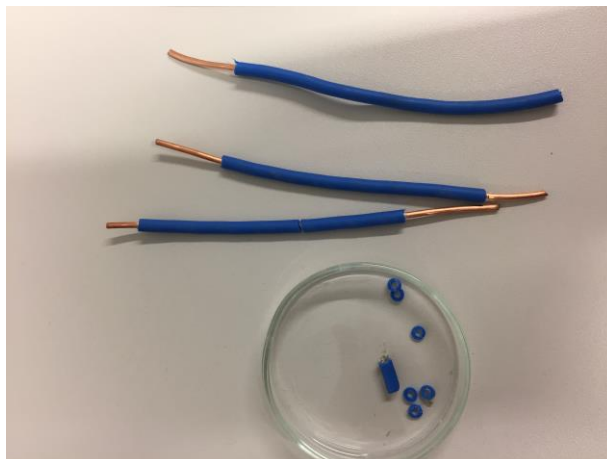
Při pohledu do vnitřku přístroje (obr. 3.2) můžeme vidět termoelektrické články na konci balančních vah. Tyto senzory jsou vyrobeny ze směsi platiny a rhodia a jsou schopny měřit teplotu až do 1500 °C [17].



Obr. 3.2 Pohled do vnitřku vah (překresleno na základě [17])

3.2 Výběr vhodného materiálu

Na trhu je dnes celá řada materiálů, z kterých se vyrábí izolace kabelového vedení, od různých polyethylenů, PVC až k polytetrafluoretylenů [23]. Ke zkoumání v TG-DSC analýze, byl po konzultaci vybrán síťovaný polyethylen a to pro jeho časté užívání v kabelových izolacích a pro výhodnou cenovou dostupnost.



Obr. 3.3 Síťovaný polyethylen použitý v experimentální části

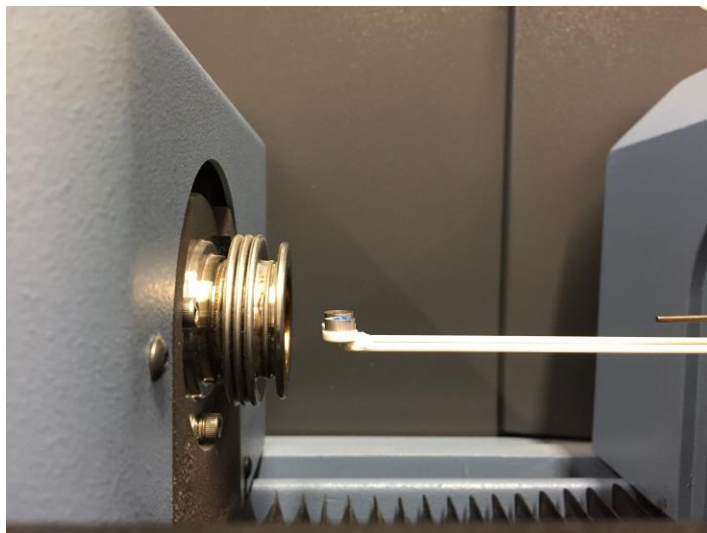
XLPE vyjadřuje anglickou zkratku pro síťovaný polyethylen. Klasický polyethylen má lineární rozložení molekul, a proto je náchylný k deformacím. Oproti tomu XLPE má uspořádání vnitřní struktury do sítě s vysokou molekulovou hmotností. Díky tomu je tento materiál chráněn proti tepelné deformaci [23,25].

Tento materiál vykazuje velmi zajímavou kombinaci vlastností, jako jsou například nepolární chemické složení, velmi nízké dielektrické ztráty, snadné zpracování, flexibilitu i nízké náklady na výrobu [25].

Spalovací proces u zesítěného polyethylenu můžeme rozdělit do čtyř etap. Při zahřívání materiálu vnějším zdrojem tepla dochází k postupnému ohřevu v úzkém rozmezí teplot, kdy dochází ke změně polymerů na viskoelastické materiály. Tato teplota je stejná jako teplota označující počáteční tavení materiálu. U XLPE byla určena teplota počátečního tavení kolem 130 °C. Pokud budeme pokračovat ve zvyšování teploty, dojde k překročení termální stability (u XLPE 450 – 500 °C) a k postupnému rozkladu materiálu [23].

3.3 Výběr vhodného kelímku

Pro experiment jsme vybírali materiál kelímku, který nám umožní měření v teplotním rozsahu od 0 °C do 800 °C. Naším parametrům vyhovovaly dva snadno dostupné materiály, a to keramika a platina. Nakonec byly vybrány platinové kelímky, a to ze dvou důvodů: snadnějšího čištění kelímků a z doporučení v manuálu k přístroji SDT Q600.



Obr. 3.4 Platinové kelímky na vahách SDT Q600

3.4 Výběr vhodných parametrů měření

Po seznámení se s přístrojem a výběrem vhodného materiálu bylo nutné určit parametry měření. Jak již bylo zmíněno v předchozích kapitolách typ proplachovacího plynu, hmotnost navážky a teplotní program má velký vliv na výsledky tepelného rozkladu XLPE.

Jako první bylo nutné vybrat typ proplachového plynu. Při výzkumech rozkladu XLPE je nejčastěji používán dusík, což dokazují práce [22, 24]. V provozu kabelových vedení se ale dusíková atmosféra objevuje jen zřídka. Většinou jsou kabely vystaveny přívodu vzduchu, proto jsme provedli sérii experimentů s použitím vzduchu, jakožto proplachového plynu. Abychom mohli porovnávat naše tepelné rozklady s odbornou literaturou, bylo nutné rozpracovat studii při použití jak vzduchu, tak dusíku.

Dalším faktorem ovlivňujícím měření je rychlost proudění proplachového plynu. Jevy, které doprovází tyto měřicí podmínky, jsou popsány v kapitole 2.6. Byla zvolena konstantní hodnota rychlosti proudění, a to 100 ml/min.

Při pohledu do tabulky 3.2 jsou vidět zvolené velikosti navážky. Byly zvoleny tři hmotnosti, aby se následně dala provést optimalizace měřicího systému. U teplotního programu se jedná o růst teploty za 1 minutu. Ohřev pokračoval až do koncové teploty, která byla zvolena na 600 °C.

Tab. 3.2 Zvolené parametry měření.

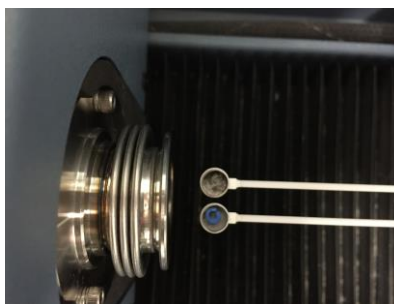
Typ proplachového plynu	Velikost navážky [mg]	Teplotní program [°C/min]
Dusík	5, 10, 25	5, 10, 20
Vzduch	5, 10, 25	5, 10, 20

Celkově se tedy jedná o 18 jednotlivých experimentů, které nám umožní pohled do problematiky rozkládání síťovaných polyethylenů. V následujících kapitolách bude provedeno zhodnocení jednotlivých měření a optimalizace měřicího systému.

3.5 Úprava vzorků

Jako nejtěžší se nakonec ukázala samotná úprava vzorku před začátkem TG-DSC analýzy. Nejprve bylo nutné vytvořit všech 18 vzorků a navážit jejich přesnou hmotnost. Pomocí skalpelu byly odřezávány mikroskopické části z kabelové izolace. Tyto části byly následně přendány pomocí pinzety a poté byly zváženy v přístroji (viz obr. 3.5). Výsledná hmotnost vzorku se nakonec pohybovala v rozmezí $\pm 0,01$ mg.

Vážení bylo vždy prováděno v zavřené pídce, a to z několika důvodů. Převážně se ale jedná o odstranění vibrací, které jsou způsobeny klimatizací či pohybem obsluhy. Po ukončení experimentu a před začátkem každého dalšího pokusu bylo nutné vyčistit kelímek od zbytku plastu a jeho vypálení od zbytkových mikroskopických částí.



Obr. 3.5 Vážení vzorku

4. Optimalizace měřicího systému

Po zajištění všech nutných komponentů a po provedení úpravy vzorků bylo možné začít zkoumat rozklad síťovaného polyethylenu při zahřívání v námi zvoleném teplotním programu. Pohled do tepelného rozkladu nám umožnila termogravimetrická analýza spojená s diferenční skenovací kalorimetrií. Díky této analýze je možnost pozorovat hmotnostní úbytek a tepelný tok až do úplného rozkladu materiálu. Na základě výsledných termogramů bylo možné porovnat tepelný rozklad v odborné literatuře a provést optimalizaci měření pro použití v elektrotechnické praxi.

Jak již bylo popsáno v předchozích kapitolách, vliv základních parametrů může ovlivnit výsledné termogramy, a to hned několika způsoby. Z tohoto důvodu bylo provedeno celkem 18 experimentů, které jsou popsány a vyhodnoceny v následujících kapitolách.

4.1 TG-DSC analýza

Po přesném navážení byl vzorek vložen do platinového kelímku a následně zavřen do pícky. Před začátkem měření bylo nutné nastavit důležité parametry v programu TA instrument, a to především rychlost ohřevu a koncovou teplotu, do které bude experiment prováděn. Dále se nastavoval typ proplachového plynu a rychlost, kterou bude tento plyn proudit. Všechny nastavované parametry jsou popsány v kapitole 3.4.

Jak již bylo psáno výše, měření probíhalo v budově Regionálního inovačního centra elektrotechniky za těchto měřicích podmínek.

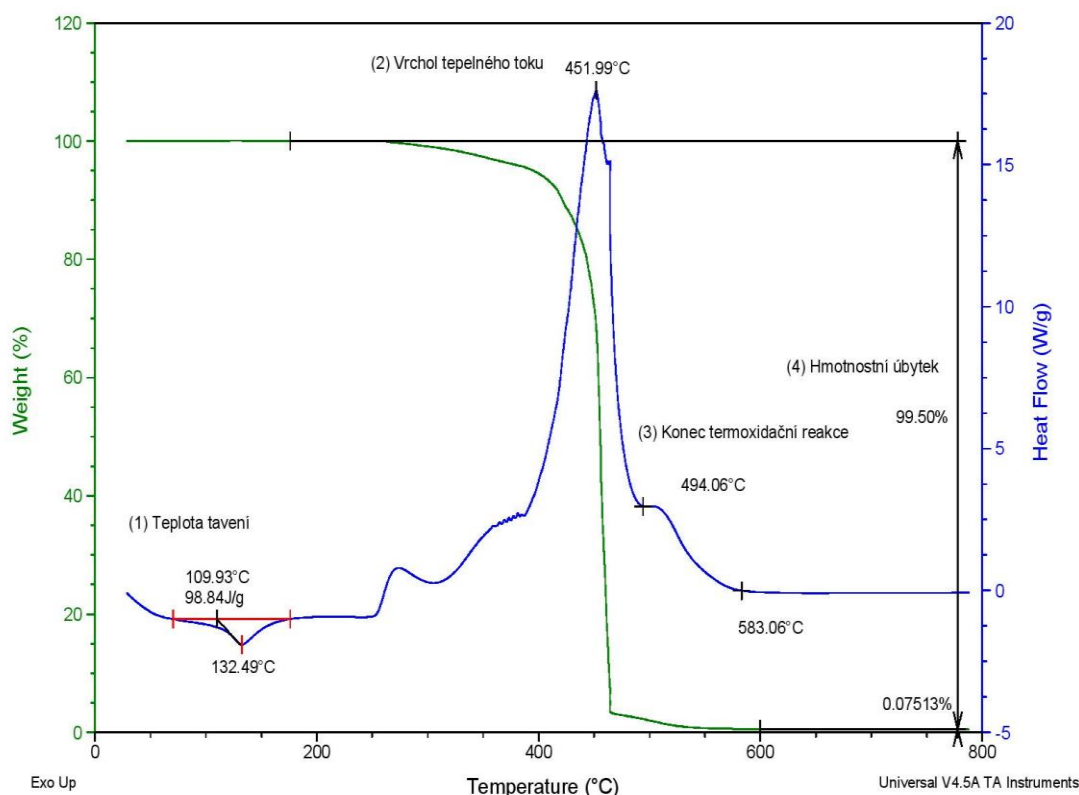
Tab. 3.3 Parametry prostředí v laboratoři

Parametr prostředí	Hodnota
Teplota [°C]	22,5
Tlak [kPA]	98
Vlhkost [%]	57,5

Měření bylo nutné správně rozvrhnout, a to z důvodu časové náročnosti. Teplota peci na začátku měření měla kolem 25 °C. Koncová teplota byla určena na 800 °C. Při teplotním růstu 5 °C/min trval jeden rozklad 160 minut. Dále bylo nutné započíst 30 minut na vychlazení pecce. Měření s teplotním skokem 20 °C/min bylo o poznání kratší. Jedno měření trvalo přibližně 25 minut.

Výsledné termogramy byly analyzovány v programu TA universal analysis. Na obrázku 4.1 je znázorněn rozklad XLPE ve vzduchové atmosféře s rychlostí proudění 100 ml/min. Teplotní skok byl zvolen 20 °C/min. Koncová teplota byla nastavena na 800 °C. Vzorek vážil 24,905 mg, tedy opravdu těsně nad povolenou hranicí.

Výsledný graf je vytvořen pomocí *exo up* metody a představuje dvě křivky, které popisují reakce v plastu. Zelená křivka je výsledek TG analýzy, zatímco modrá křivka znázorňuje DSC. Na obrázku jsou k vidění čtyři základní body, které si popíšeme v následujících odstavcích.



Obr. 4.1 Výsledný graf TG-DSC analýzy rozkladu XLPE vlivem tepelného namáhání

Bod (1) vyjadřuje teplotu tavení v síťovaném polyethylénu. Jedná se o endotermní reakci. Začátek reakce probíhá při 109,93°C a vrchol této reakce přichází při teplotě 132,49 °C. Celková energie spotřebovaná materiálem na tavení je 98,84 J/g. Jelikož se jedná o endotermní reakci, jde o energii spotřebovanou materiálem.

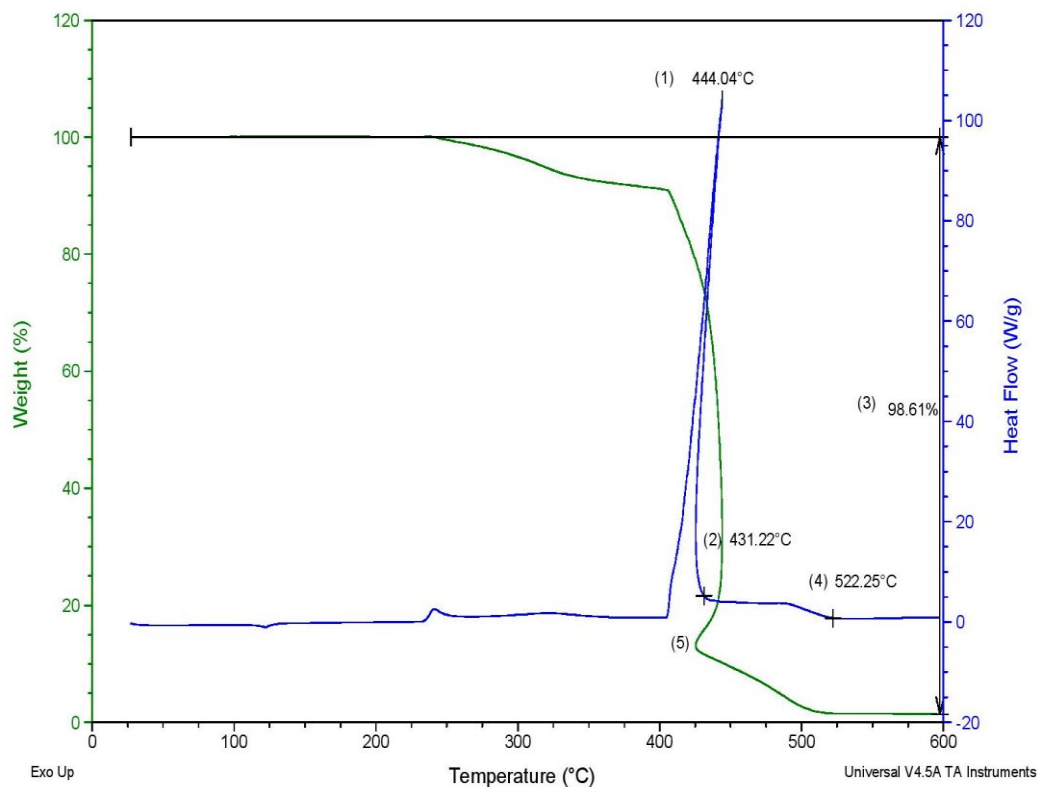
Maximální hodnotu tepelného toku ukazuje bod číslo (2). Jedná se o termooxidační reakci a vyjadřuje maximální hodnotu tepelného toku v materiálu. Jelikož jde o exotermní reakci, je tato energie vydávána z plastu. Teplota v pícce byla naměřena na hodnotu 451,99 °C. S bodem dva úzce souvisí i bod (3), který označuje konec oxidační reakce. Ten nastává při teplotě 494,06 °C. Následné koleno křivky, které končí při teplotě 583,06 °C, ukazuje dohořívání sazí, které z materiálu zbyly.

Při pohledu na zelenou křivku (4), která nám umožňuje prohlédnout si hmotnostní úbytek vlivem teplotního programu, můžeme vyčíst několik zásadních informací. Při hodnotě 600 °C je rozloženo 99,5 % materiálu. Při nárůstu teploty na 800 °C byl úbytek jen 99,57513 %. Z důvodu malého rozdílu těchto hmotnostních úbytků, byly další experimenty měřeny jen do 600°C, což výrazně ušetřilo celkový čas měření.

4.2 TG-DSC termogram obsahující deformační jev

Prvním zkoumaným teplotním programem byl růst teploty 5 °C/min. Změřeny byly tři velikosti navážky a to 5, 10, 25 mg. Hned u prvního měření se ale objevil nežádoucí jev, který si popíšeme v následujících odstavcích.

Prvním použitým poplachovým plynem byl vzduch. Dalším důležitým krokem bylo navážení vzorku o hmotnosti 5,0260 mg. Teplotní program byl zvolen 5 °C/min. Při použití stejně veliké pícky se tento teplotní program nevyužívá, je příliš časově náročný a objevuje se zde nežádoucí jev jak je znázorněné na obrázku 4.2. Ani v žádné dostupné odborné literatuře se tento program neobjevuje (to ale neplatí pro menší velikosti pícek).



Obr. 4.2 TG-DSC křivka rozkladu XLPE za použití teplotního růstu 5 °C/min

Nejdříve si podrobněji rozebereme tepelný tok, který představuje modrá křivka na obrázku 4.2. Do teploty kolem 400 °C se tento experiment chová podle předpokladů. V průběhu ohřevu dochází kolem teploty 130 °C k počáteční endotermní reakce, a to tavení. Po nárůstu teploty na hodnotu 248 °C se objeví počátek termooxidační reakce. Od teploty 400 °C dochází k oxidaci v materiálu a nárůstu tepelného toku. Současně s tím dochází k poklesu hmotnosti, což vyjadřuje zelená křivka. Při dosažení maximální hodnoty tepelného toku ukazuje termočlánek na dně kelímku teplotu 444,04 °C (1). Na konci oxidační reakce (2) je teplota v pícce jen 431,22 °C. Při podrobnějším analyzování výsledných grafů byl zaznamenán pokles teploty v pícce v průběhu teplotního programu, což je nepřijatelné. Pokles teploty je vidět i v části grafu, který je věnován hmotnostnímu úbytku. V bodě 5 je vidět koleno. I zde je vidět výrazný pokles teploty, a v tom pokles celkové hmotnosti vzorku. Znamenalo by to, že při ochlazování vzorku by docházelo ke ztrátě váhy. Při pohledu na celkový úbytek váhy (bod 3), bylo rozloženo 98,61 % váhy. I zde dochází k dohořívání sazí a celková oxidační reakce končí při teplotě 522,25 °C (4).

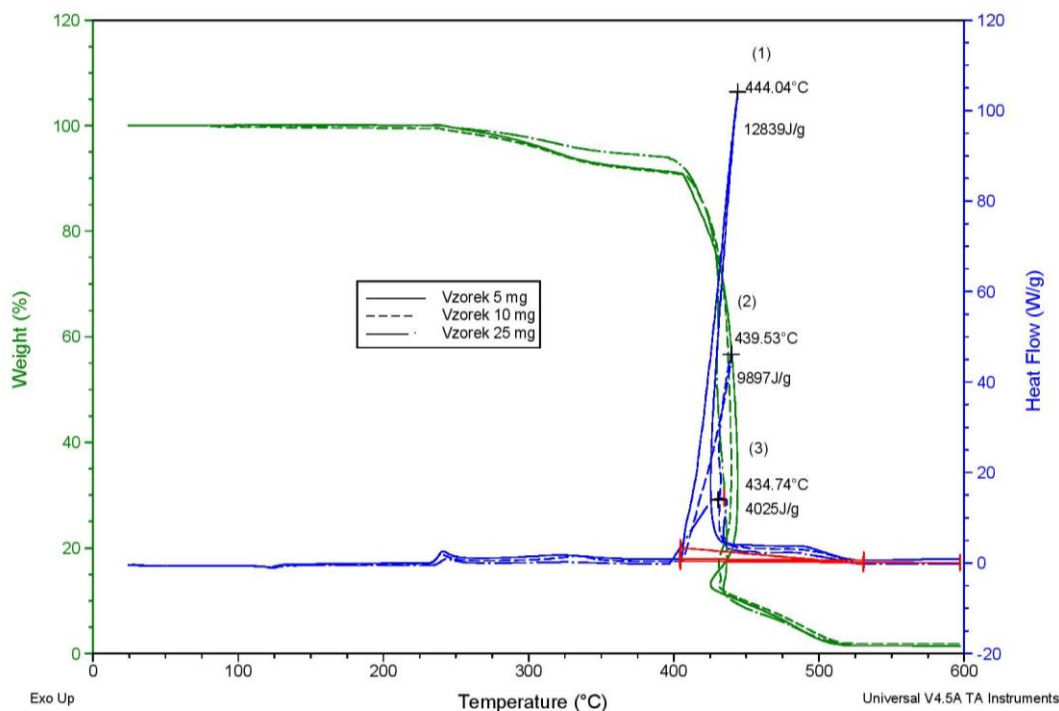
Pokles teploty může být zapříčiněn hned několika faktory. V pícce může dojít ke splnutí malého ohně, což zachytí tepelné senzory ohřevu a teplota vyletí vzhůru. Na to reaguje teplotní program, který v tu chvíli přestane topit. Jedním z dalších faktorů může být velikost pícky. Vnitřní prostor je v porovnání se vzorky obrovský. To může znamenat různé teploty v různých sektorech pícky. Dalším pravděpodobným vlivem je velikost navážky. V případě, že je vzorek moc malý, může dojít k jeho rychlejšímu zahřívání. Abychom mohli vyhodnotit tyto faktory, provedeme měření za stejného teplotního růstu pro velikosti navážky 5, 10 a 25mg.

4.3 TG-DSC analýza ve vzduchové atmosféře

V praxi, je většina kabelů vystavena vzduchové atmosféře, a proto je nutné testovat tepelnou odolnost za použití vzduchu jakožto proplachového plynu. Následující kapitoly budou věnovány vlivu hmotnosti na rozklad XLPE za daného teplotního programu.

4.3.1 Vliv hmotnosti na rozklad XLPE za teplotního růstu 5 °C za minutu

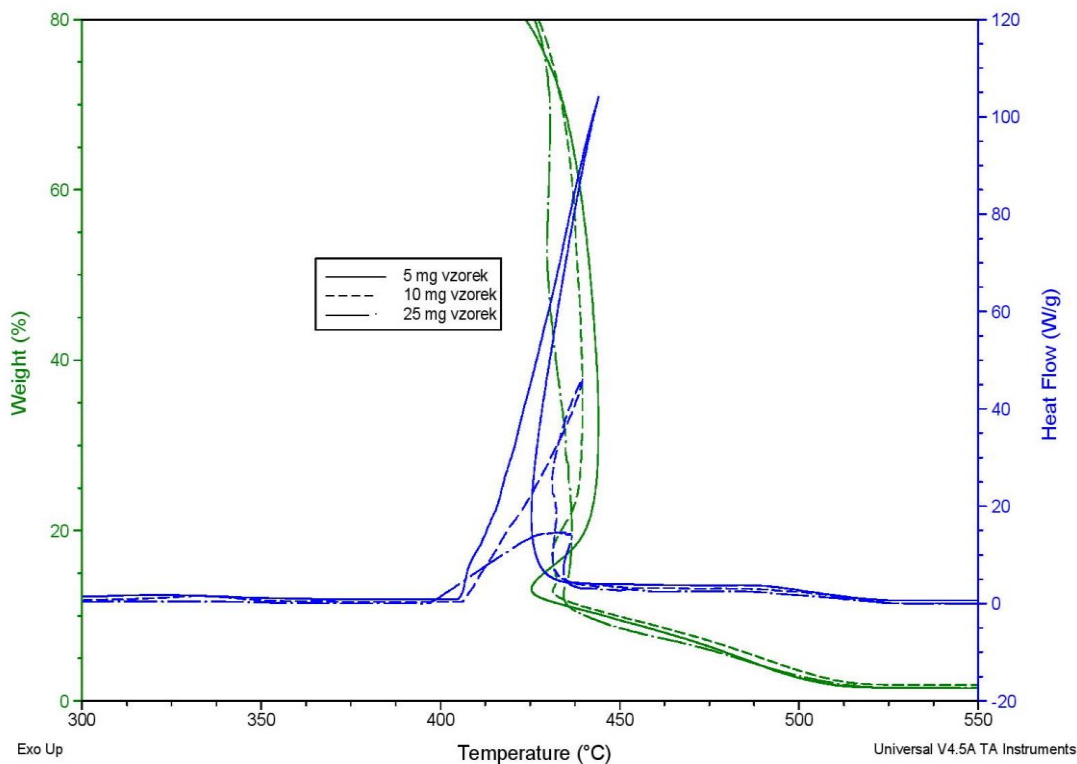
Při prvním experimentu, kde byl zkoumán vliv teplotního růstu 5 °C/min na rozklad XLPE, se objevil deformační efekt termogramu. Tento jev je popsán v kapitole 4.2. První testovaný vzorek vážil 5,026 mg. Dalším krokem tedy bylo zvětšení velikosti navážky na 10 a 25 mg. Pro všechny tři velikosti navážky byl, jakožto proplachový plyn, použit vzduch. Výsledné grafy jsou zobrazeny na obrázku 4.3.



Obr. 4.3 Vliv hmotnosti vzorku na rozklad XLPE za použití teplotního programu 5 °C/min

Výsledný procentuální hmotnostní úbytek dosáhl u všech tří vzorků totožnou hodnotu, a to 98,61 % počáteční váhy. Při teplotě 200 °C dochází k počátku hmotnostního úbytku. Vzorek vážící 25 mg potřebuje větší teploty na počátek chemických reakcí, jelikož je tento vzorek objemově větší, musí být dodáno větší množství tepla na jeho prohřátí. Při detailním pohledu (obr. 4.4) je možnost pozorovat nežádoucí jev u všech tří hmotností. Deformační jev je nejmenší u hodnoty 25 mg, a naopak největší u hodnoty navážky 5 mg.

Vyzářený tepelný tok je největší u 5 mg vzorku, což je názorně vidět na obr. 4.2 v bodě (1). Maximální hodnota tepelného toku nastává při teplotě 444,04 °C a celková spotřebovaná energie za dobu dekompenzace je 12 839 J/g. U dalších testovaných vzorků jsou teploty k dosažení maximálního tepelného toku výrazně menší, a to 439,53 °C pro hmotnost 10 mg a 432,17 °C pro 25 mg. Bližší pohled do reakce nám dává obrázek 4.4, kde se největší deformační jev objevil u 10 mg vzorku.

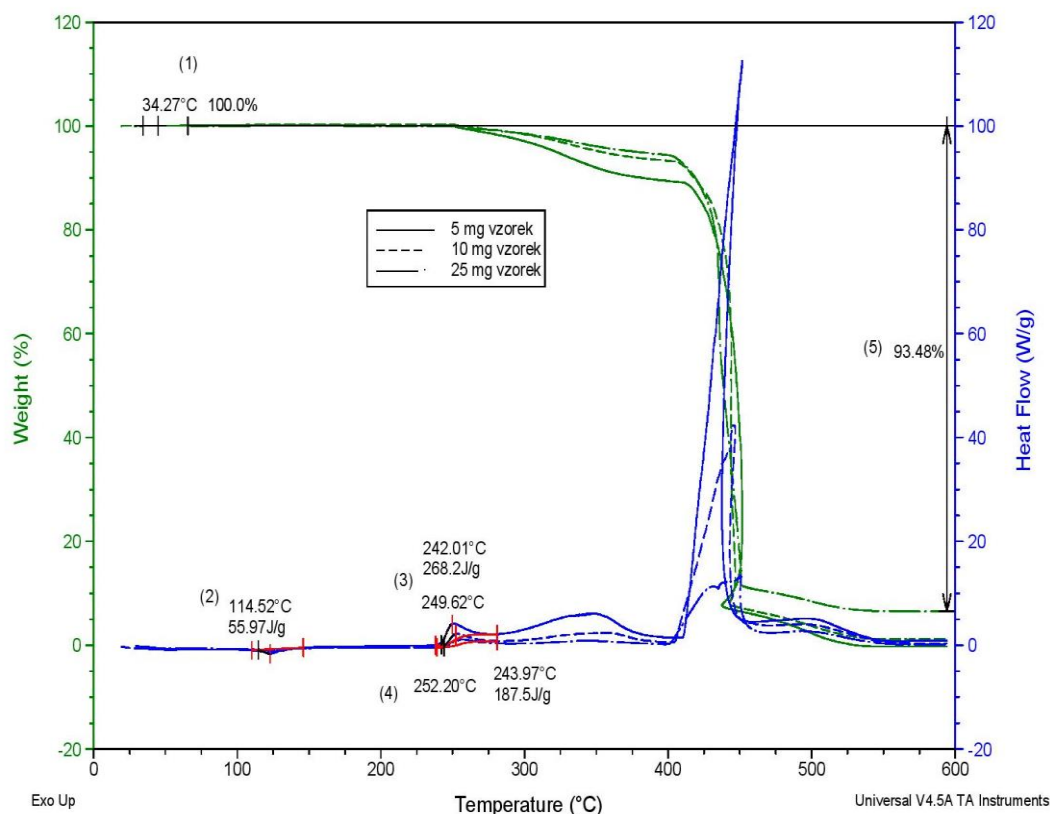


Obr. 4.4 Detailní pohled na rozklad tří vzorků XLPE při teplotním růstu 5 °C/min

U všech tří vzorků se objevil nežádoucí jev, navíc je tento teplotní růst velice zdlouhavý. Proto bych nedoporučoval používat tento teplotní program.

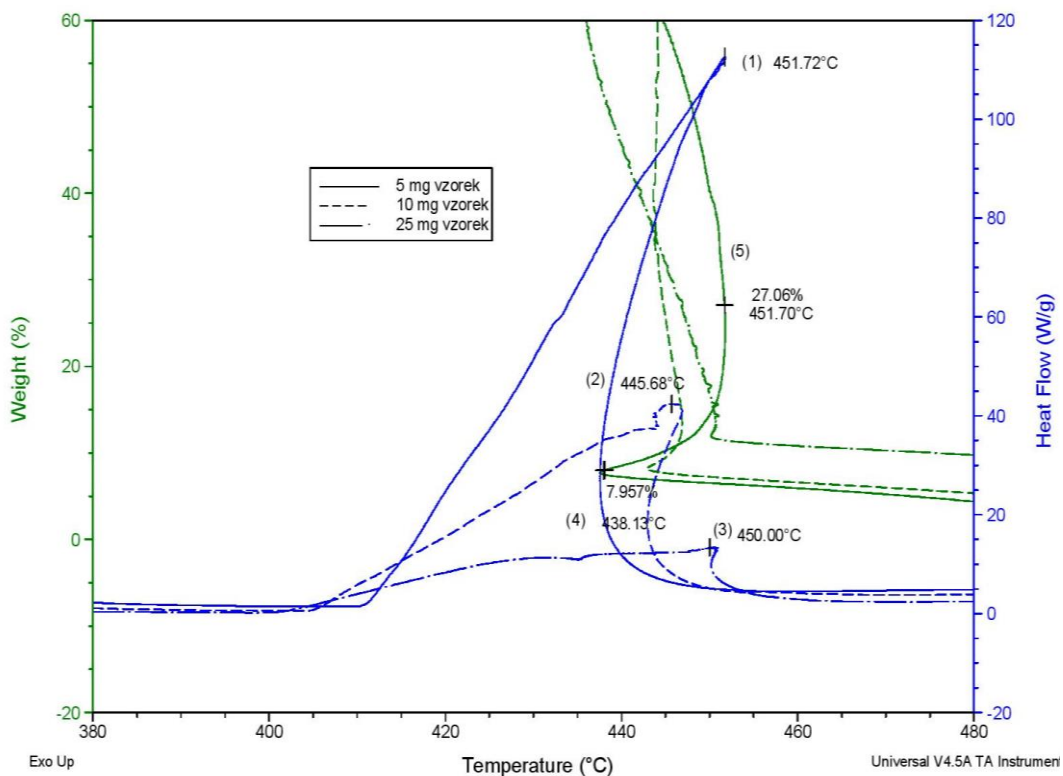
4.3.2 Vliv hmotnosti na rozklad XLPE za teplotního růstu 10 °C za minutu

Další zkoumaným teplotním programem byl nárůst teploty 10 °C za minutu. Měření probíhalo s použitím vzduchové atmosféry a rychlostí proudění 10 litrů vzduchu za minutu. Experiment probíhal pro tři velikosti navážky: 5, 10 a 25 mg. Koncová teplota byla nastavena na 600 °C.



Obr. 4.5 Vliv hmotnosti vzorku na rozklad XLPE za použití teplotního programu 10 °C/min

Na obrázku 4.5 je graficky znázorněn rozklad tří vzorků XLPE za použití teplotního růstu 10 °C za minutu. Začátek teplotního programu, znázorněný bodem číslo 1, začal při teplotě 34,27°C a každý ze tří vzorků měl 100 % ze své počáteční hmotnosti. Při pohledu na celkovou hmotnost na konci experimentu u 5 a 10 mg došlo k rozkladu 99,5 % materiálu, zatímco u navážky o hodnotě 25 mg došlo k rozkladu 93,48 % původní hmotnosti (5). Při zvolení delšího teplotního programu, by pravděpodobně došlo k úplnému rozkladu materiálu i u tohoto nejtěžšího vzorku. První chemická reakce probíhající v materiálu je oxidace, která probíhala od teploty 114,52 °C (2). U všech tří testovaných velikostí navážek je tato reakce naprosto totožná a spotřebuje energii o hodnotě 55,97 J/g. Pokud se podíváme na následnou oxidaci, která začíná kolem teploty 240 °C, intenzita a vydaná energie se u každého hmotnostního vzorku liší. U bodu číslo (3) lze pozorovat energii vydanou 5 a 25 mg vzorkem. U menší hmotnosti vzorek vyzářil energii o hodnotě 262,2 J/g, u větší navážky měla energie hodnotu 187,5 J/g. Tyto energie byly vyzářeny za stejný čas a liší se téměř o 100 J/g. Další vrchol oxidace u 5 mg navážky byl pozorován při teplotě 365 °C. Tento jev byl nepředpokládán a ani v odborné literatuře se o tomto problému neobjevují články.



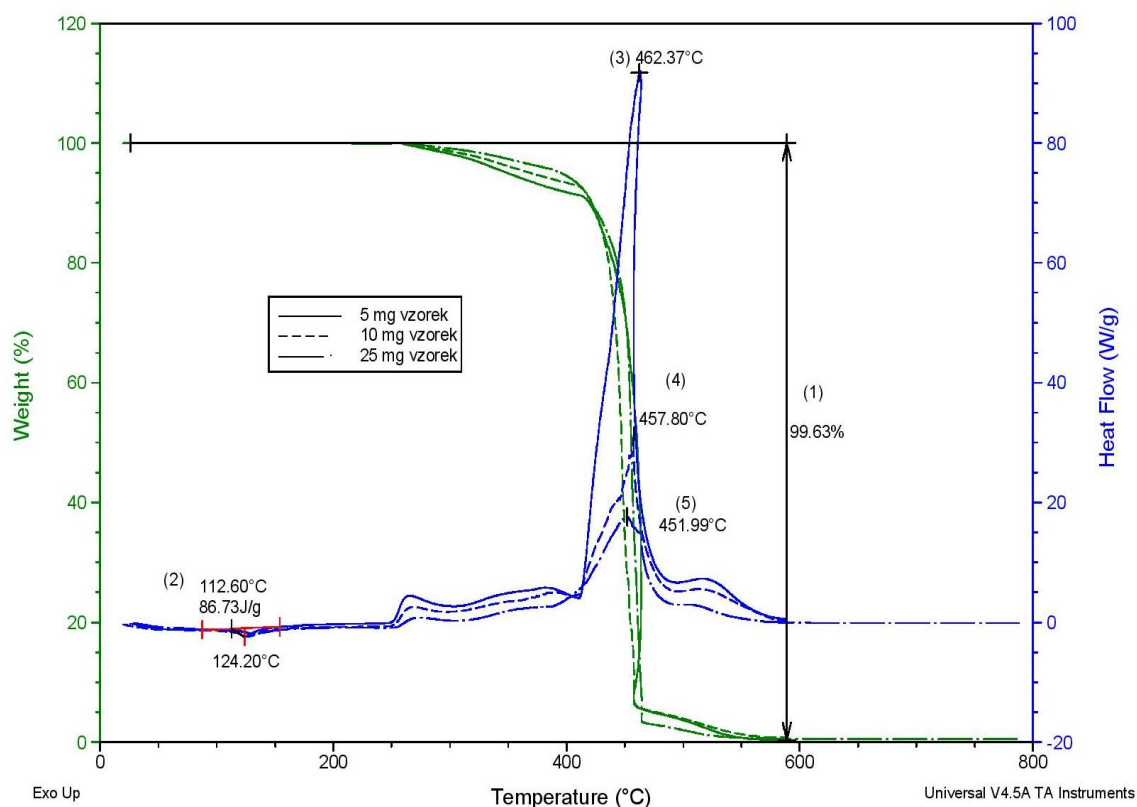
Obr. 4.6 Detailní pohled na rozklad tří vzorků XLPE při teplotním růstu 10 °C/min

Detailní pohled na tepelný rozklad (obr. 4.6) v oblasti mezi 420 °C až 460 °C, nám umožňuje vyzorovat několik důležitých informací o teplotním programu 10 °C za minutu. Zelené křivky, představující hmotnostní úbytek, stále obsahují nežádoucí deformační jev termogramu. U 5mg vzorku je při teplotě 451,7 °C rozloženo 72,49 % původní hmotnosti (5), zatímco při teplotě 438,13 °C je rozloženo již 92,043 % materiálu (4). To by znamenalo úbytek hmotnosti při poklesu teploty. U 25 mg navážky je dosažen vrchol tepelného toku při teplotě 451,72 °C (1). I u této hmotnosti se objevuje nežádoucí jev, a proto bych nedoporučoval používat tento teplotní program v praxi. Další možností je navýšení teplotního růstu na hodnotu 20 °C za jednu minutu. Tento experiment je popsán v kapitole 4.3.3.

4.3.3 Vliv hmotnosti na rozklad XLPE za teplotního růstu 20 °C za minutu

Teplotní programy popsané v předchozích kapitolách nejsou výhodné pro zkoumání a popsání chemických a fyzikálních vlivů teploty pro měřený materiál XLPE. Proto byl zahájen poslední experiment ve vzduchové atmosféře, za použití teplotního programu s nárůstem teploty 20 °C za minutu.

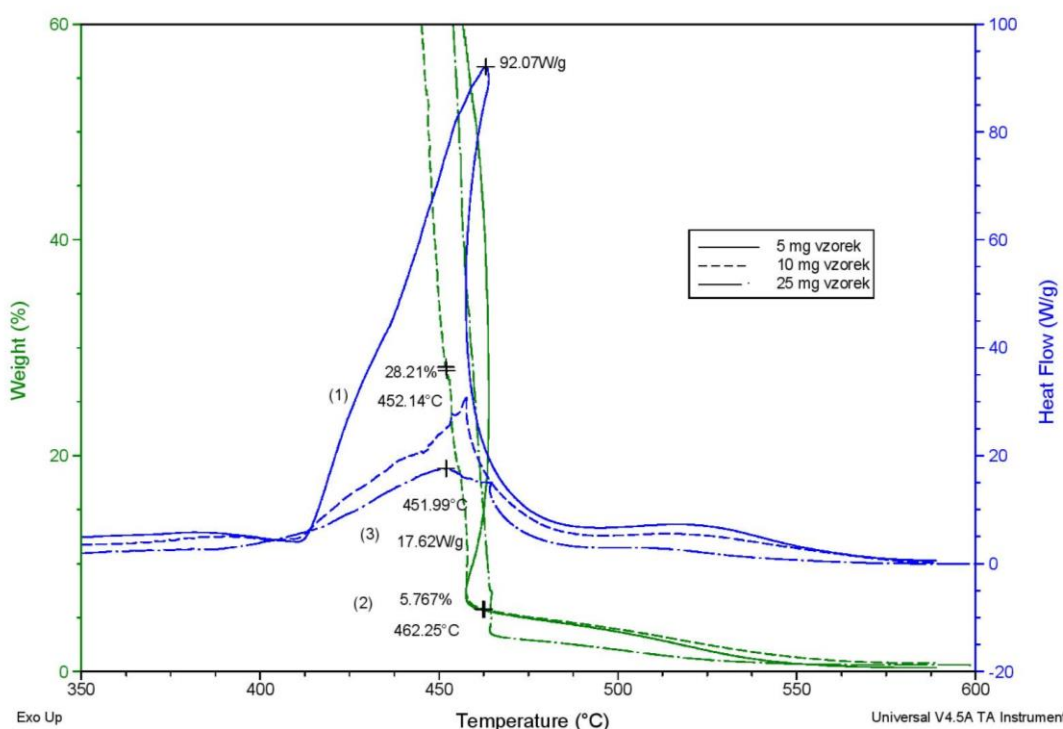
Při pohledu na obrázek 4.7 můžeme pozorovat tepelný ohřev tří vzorků XLPE. U všech tří zkoumaných velikostí navážek došlo k rozkladu 99,63 % původního materiálu. Další důležitou informací, kterou můžeme vydedukovat, je prvotní chemická reakce, probíhající od teploty 114,76 °C (2). U všech testovaných hmotností má tato reakce stejný průběh. Vrchol této reakce je dosažen při teplotě 124,1 °C a je při ní spotřebována energie o hodnotě 39,4 J/g. Tato reakce představuje tavení materiálu. Nejvyšší hodnotu tepelného toku, a to 91,74 W/g, má vzorek o hmotnosti 5 mg. Tento vrchol nastává při teplotě 462,37 °C (3). U 10 mg vzorku je vrchol oxidace dosažen při teplotě 457,8 °C a tepelný tok má hodnotu 30,34 W/g (4). Posledním testovaným vzorkem byl kus XLPE o hmotnosti 25 mg. Tato termooxidace měla nejnižší hodnotu tepelného toku a byla dosažena při teplotě 451,99 °C



Obr. 4.7 Vliv hmotnosti vzorku na rozklad XLPE za použití teplotního programu 10 °C/min

Až detailní pohled do průběhu rozkladu materiálu nám dá odpověď, zda se povedlo odstranit nežádoucí jev z termogramu. Na obrázku 4.8 je znázorněn detailní pohled na rozklad XLPE za použití teplotního růstu 20 °C za minutu. U 5 a 10 mg navážky se objevil deformační jev, který je pravděpodobně zapříčiněn velikostí vzorku. Zato u 25 mg navážky byl tento jev odstraněn. To dokazují body (1) a (2), které ukazují hmotnostní úbytek a teplotu ve vybraném bodě. Když je v pícce dosažena teplota 452,14 °C, bylo rozloženo 28,21 % původní hmotnosti vzorku. Teplota v pícce dále narůstá a při hodnotě 462,25 °C je rozloženo přes 94 % materiálu.

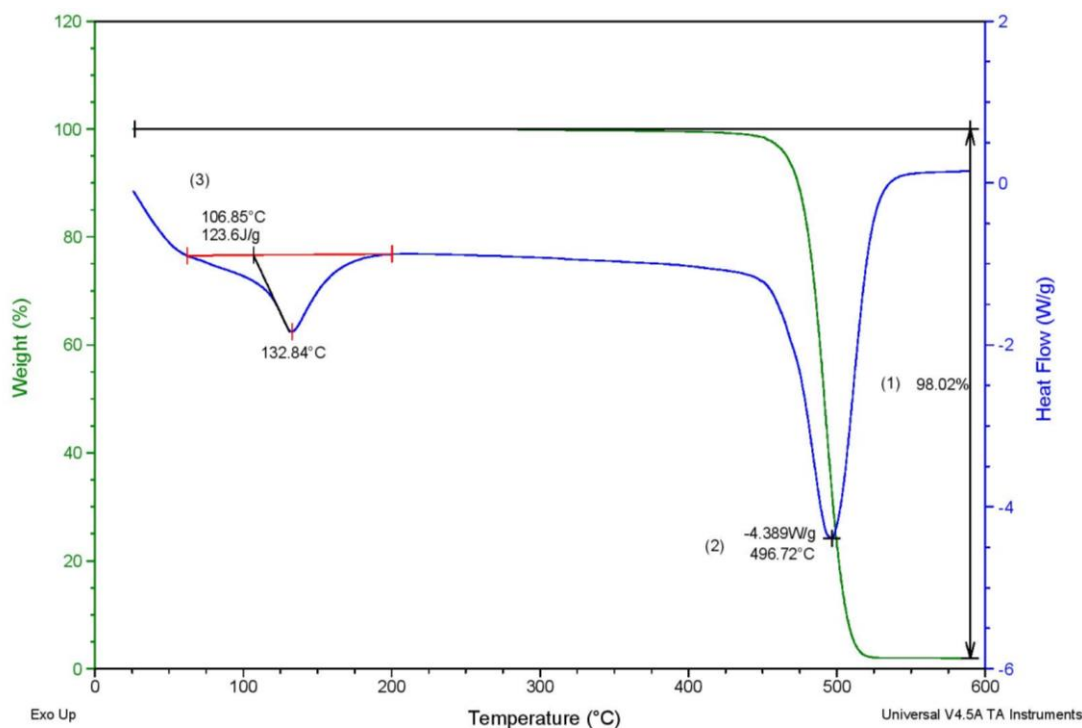
Velikost navážky 25 mg je tedy první měřená hmotnost, která nemá žádné nežádoucí jevy v celém průběhu ohřevu a splňuje zvolená kritéria pro testování XLPE v komerční sféře.



Obr. 4.8 Detailní pohled na rozklad tří vzorků XLPE při teplotním růstu 20 °C/min

4.4 TG-DSC analýza v dusíkové atmosféře

Při zkoumání vlivu teploty na chemické a fyzikální vlastnosti materiálů se ve většině odborných publikací používá dusík, jakožto proplachový plyn. Výsledné termogramy neobsahují žádnou oxidační reakci, tím pádem nevzniká v průběhu ohřevu otevřený oheň. To vede k hladkým průběhům křivek, které znázorňují hmotnostní úbytek a tepelný tok v materiálu. Když zkoumaný materiál dosáhne teploty tavení, dochází k endotermní reakci a k následnému rozkladu materiálu, z důvodu vysokých teplot v píce. Na obrázku 4.9 je příklad TG-DSC analýzy, kde dochází k ohřevu XLPE do teploty 600 °C. Hmotnost testovaného vzorku je 25 mg.



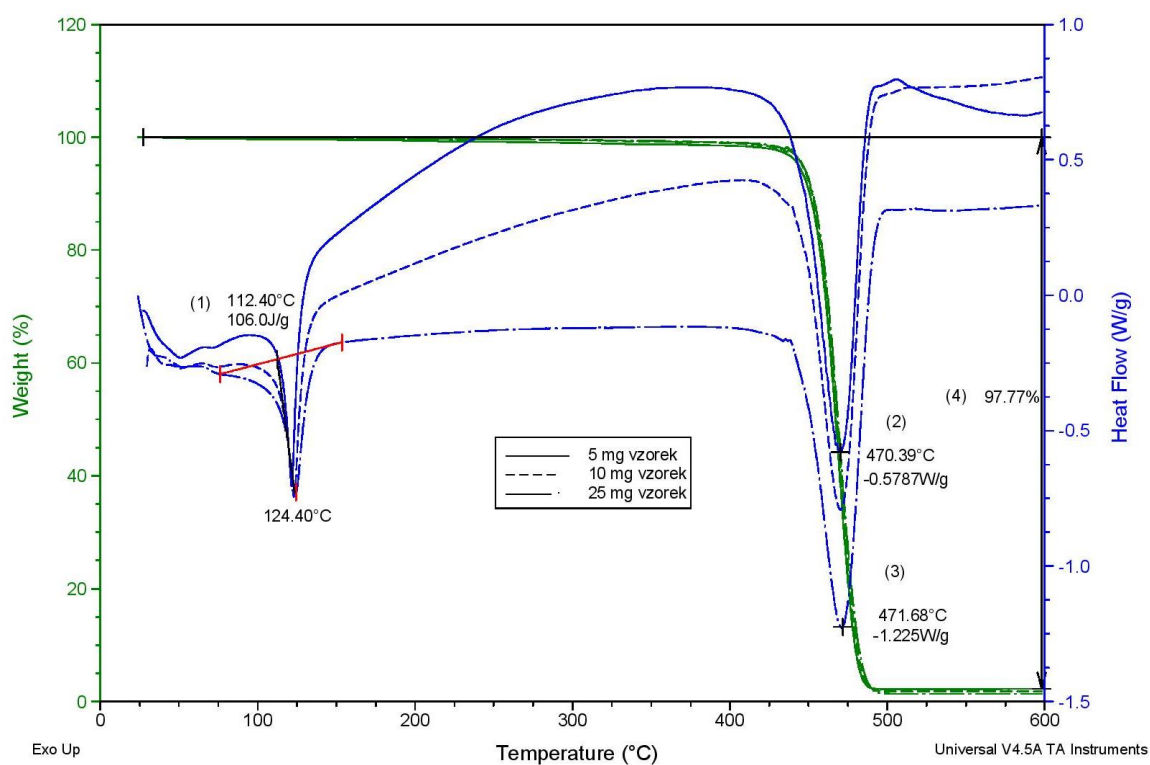
Obr. 4.9 Výsledný termogram TG-DSC analýzy rozkladu XLPE v dusíkové atmosféře

Křivka hmotnostního úbytku ukazuje rozklad 98,02 % původního materiálu za ohřívání materiálu do teploty 600 °C. Při tomto teplotním programu proběhnou v materiálu dvě endotermní reakce. První začíná při teplotě 106,85 °C. Při pohledu na bod (2) můžeme vypočítat tavení plastu, který má vrchol při teplotě 496,72 °C. Hodnota tepelného toku v tomto bodě je – 4,389 W/g. Záporná hodnota znamená endotermní reakci.

4.4.1 Vliv hmotnosti na rozklad XLPE za teplotního růstu 5 °C za minutu

Prvním zkoumaným teplotním programem byl růst 5 °C za minutu. Jako u všech experimentů byla provedena celkem tři měření pro tři velikosti navážky, a to: 5, 10 a 25 mg. Proplachovým plynem byl zvolen dusík.

Na obrázku 4.10 je vidět rozklad XLPE do koncové teploty 600 °C. Hlavní ztrátou hmotnosti prošel vzorek mezi teplotami 430 až 500 °C. V tomto rozmezí bylo rozloženo 97,77 % původní hmotnosti (4). U 25 mg vzorku dochází k vrcholu endotermní reakce při teplotě 471,68 °C (3). U vzorku s počáteční hmotností 10 mg má tato enormní reakce menší tepelný tok a vrchol reakce je dosažen při teplotě 470,39 °C. První enormní reakce (1) má pro všechny tři testované vzorky stejný vrchol, a to při teplotě 124,36 °C. Teplotní růst 5 °C za minutu je příliš pomalý a stejně jako u vzduchové atmosféry se v praxi nevyužívá.

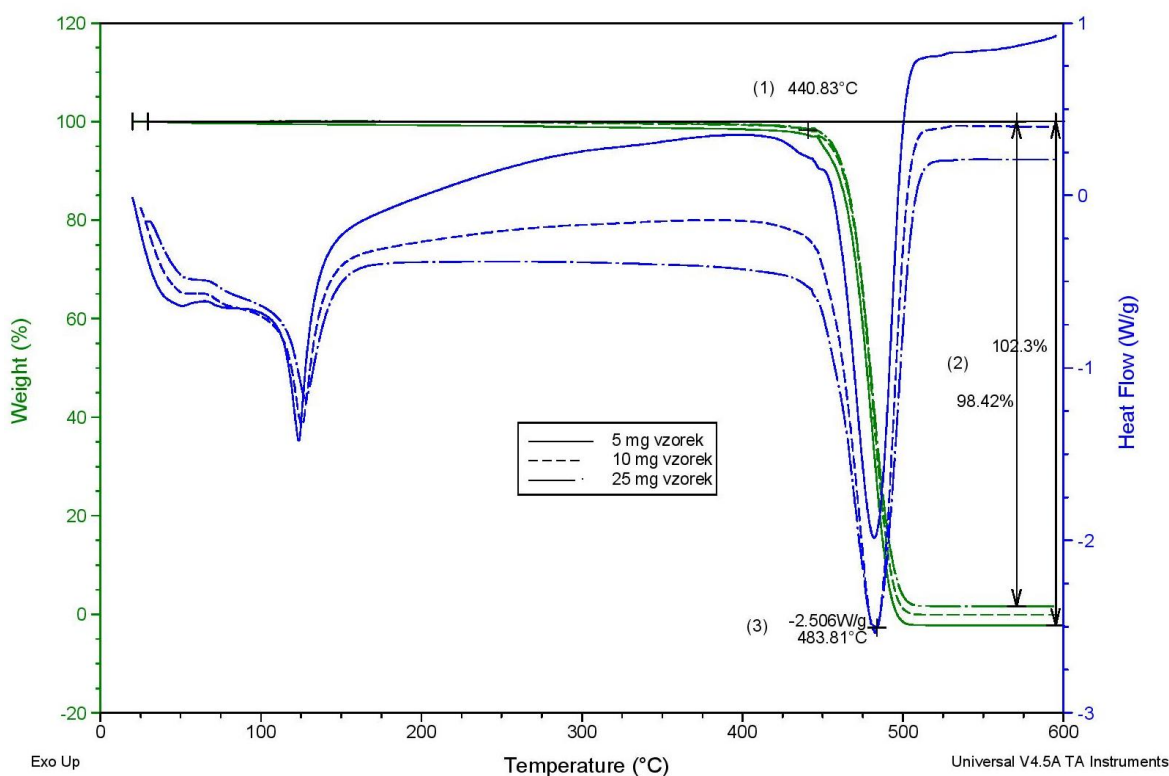


Obr. 4.10 Vliv hmotnosti vzorku na rozklad XLPE za použití teplotního programu 5 °C/min

4.4.2 Vliv hmotnosti na rozklad XLPE za teplotního růstu 10 °C za minutu

Stejně jako u vzduchové atmosféry byl dalším zkoumaným teplotním programem růst 10 °C za minutu. Rozklady tří vzorků vyrobených z XLPE jsou k vidění na obrázku 4.11.

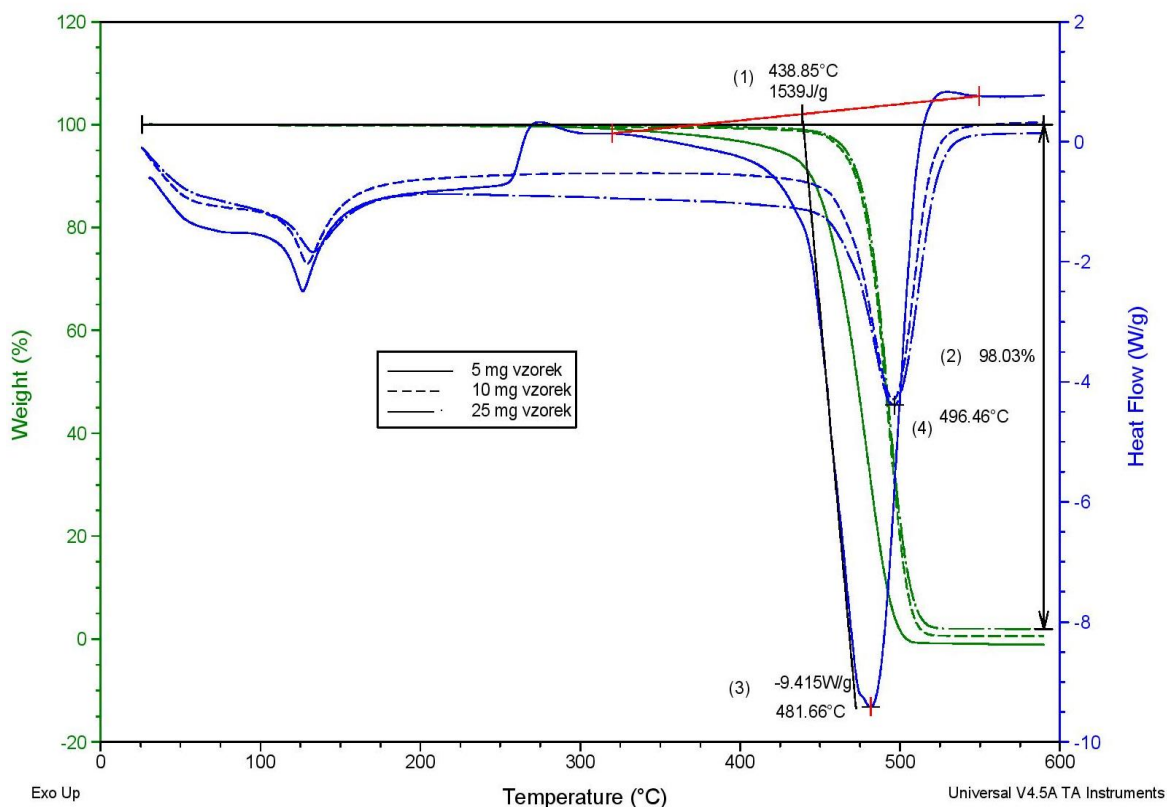
Hlavní hmotnostní úbytek u všech testovaných vzorků začal kolem teploty 440,83 °C. U 25 mg bylo do 500 °C rozloženo 98,42 %, zatímco u zbylých plastů bylo rozloženo 102,3 % původní hmotnost, což není reálné. Při resetování a nulování hmotnosti kelímku v uzavřené pídce, došlo k otevření a možnému rozvibrování ramen vah. Než došlo k ustálení, mohlo dojít ke špatnému navážení vzorku. Ideální průběh má vzorek o hmotnosti 25 mg. Vrchol endotermní reakce nastal při teplotě 483,81 °C a teplotný tok v tomto bodě byl -2,506 W/g.



Obr. 4.11 Vliv hmotnosti vzorku na rozklad XLPE za použití teplotního programu 10 °C/min

4.4.3 Vliv hmotnosti na rozklad XLPE za teplotního růstu 20 °C za minutu

Posledním zkoumaným teplotním programem byl růst teploty 20 °C za minutu. Bod 1 na obrázku 4.12 ukazuje začátek hmotnostního rozkladu. Začátek této endotermní reakce byl stanoven na hodnotu 330 °C. Do této teploty bylo rozloženo jen 0,77 % hmotnosti původního vzorku. Mezi teplotami 430 až 515 °C došlo k rozkladu 98,03 % hmotnosti, z důvodu příliš vysokých teplot v píce.



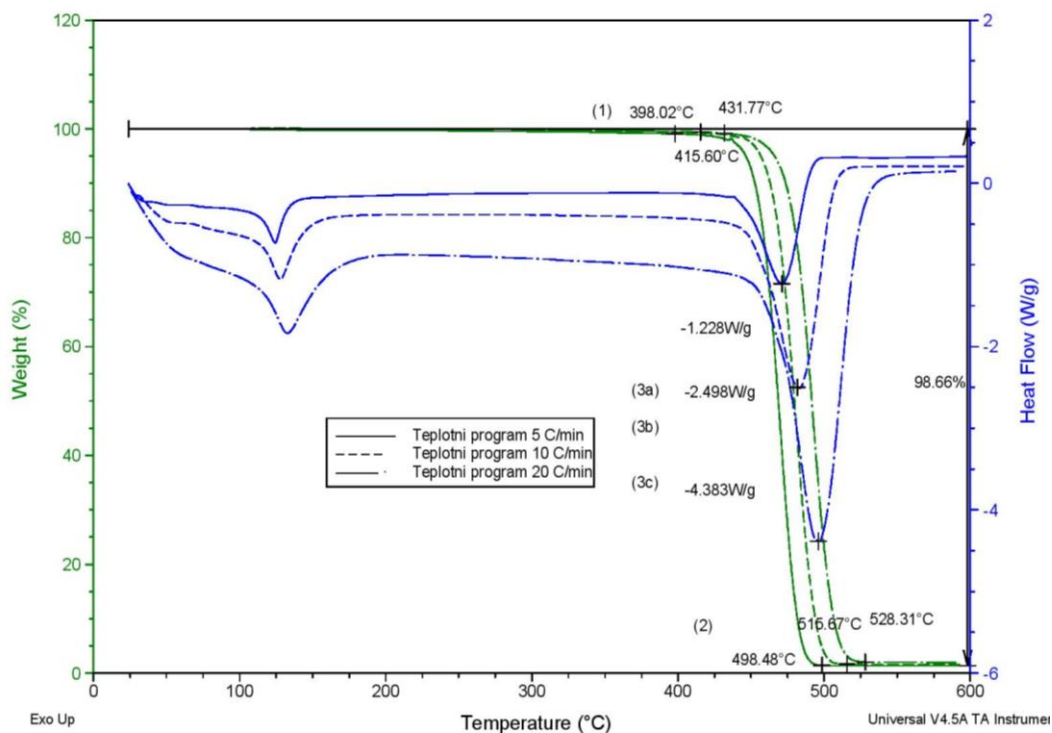
Obr. 4.12 Vliv hmotnosti vzorku na rozklad XLPE za použití teplotního programu 20 °C/min

Největší vrchol tepelného toku byl naměřen u 5 mg vzorku. Vrchol této reakce nastala při teplotě 481,66 °C. Pro zbylé dva vzorky začala endotermní reakce při teplotě v píce 496,46 °C. Nejlépe z tohoto měření vyšel 25 mg vzorek, který měl v celém průběhu naprosto vyhlazenou křivku.

4.5 Vliv teplotního programu na rozklad XLPE o stejné hmotnosti

Po zhodnocení vlivu hmotnosti na rozklad XLPE za daného teplotního programu, je potřeba porovnat stejné velikosti navážky, zatížené různými teplotními programy. K úplnému odstranění nežádoucích deformačních jevů došlo u 25 mg navážky, proto i v této části práce bude tato hmotnost použita.

Při použití dusíkové atmosféry a třech vzorků o stejné hmotnosti, je možno porovnat vliv teplotního programu na reakce odehrávající se v XLPE. Na obrázku 4.13 je znázorněn rozklad XLPE při třech růstech teploty, a to 5, 10 a 20 °C za minutu. V bodě (1) je vidět porovnání začátku tepelného rozkladu. Při ohřevu 5 °C za minutu dochází k tavení od teploty 398,03 °C, zatímco u 20 °C za minutu je začátek této reakce posunut na hodnotu 431,77 °C. I teploty, při kterých dochází k ukončení endotermní reakce, jsou rozdílné. U teplotního růstu 5 °C za minutu dojde ve vzorku k ukončení reakce při teplotě 498,48 °C a současně je rozloženo 98,66 % původní hmotnosti. Zatímco při růstu 20 °C za minutu je reakce ukončena při teplotě 528,31 °C. Výsledné tepelné toky ukazují různé hodnoty. V bodě (3a) je vidět vrchol tepelného toku -1,228 W/g, což je skoro čtyřnásobně méně než u 5 mg vzorku (3c).



Obr. 4.13 Vliv teplotního programu na rozklad XLPE

Závěr

Tato práce se zabývala zkoumáním tepelných vlivů na rozklad XLPE s cílem popsat a vyhodnotit vliv teplotního programu a velikosti navážky na děje odehrávající se v materiálu. XLPE je jedním z nejčastěji používaných materiálů na výrobu kabelové izolace, a proto jsou důležité znalosti o chování tohoto materiálu pod vlivem vysokých teplot.

Pomocí kombinace termogravimetrie a diferenční skenovací kalorimetrie byly vyhotoveny termogramy hmotnostního úbytku a tepelného toku. Výsledné křivky byly následně vyhodnoceny v programu TA universal analysis. Aby bylo možné provést optimalizaci měřicího systému, bylo nutné vybrat podmínky, za kterých bude měření prováděno.

Byly vybrány tři teplotní programy a tři velikosti navážky. Dalším parametrem byl typ proplachového plynu. Celkově se tedy jednalo o 18 měření. U měření ve vzduchové atmosféře se u prvních experimentů objevil nežádoucí jev. Jednalo se o teplotní programy 5 a 10 °C za minutu. U teplotního růstu 20 °C za minutu se neobjevila deformace křivky u 25 mg vzorku. Toto měření tedy splňovalo základní podmínky pro zkoumání XLPE za tepelného namáhání.

Při měření v dusíkové atmosféře vyšel nejlépe teplotní program 20 °C za minutu. A stejně jako u vzduchové atmosféry, i zde vyšel nejlépe vzorek o hmotnosti 25 mg.

Praktická měření provedené v této práci nastínila obrovské možnosti využití analýz zkoumajících chemické a fyzikální vlastnosti plastů. Na základě naměřených termogramů dochází k potvrzení dobré volby XLPE v kabelových izolacích. Právě XLPE má obrovské možnosti využití i v jiných technických oborech a čím více se tento plast podrobí výzkumu, tím lépe můžeme vyvíjet nové aplikace tohoto materiálu v praxi.

Seznam literatury a informačních zdrojů

- [1] DEAN, J. A. Analytical Chemistry Handbook. [s.l.]: McGraw-Hill Companies, 2004. Thermal analysis
- [2] WUNDERLICH, B. Thermal Analysis of Polymeric Materials. Netherlands: Springer-Verlag, 2005. 907 s. ISBN 3-540-23629
- [3] MENTLÍK, V.; PIHERA, J.; POLANSKÝ, R.; PROSR, P.; TRNKA, P. Diagnostika elektrických zařízení. 1. vyd. Praha : BEN - technická literatura, 2008. 439 s. ISBN 978-80-7300-232-9
- [4] BHADESHIA, H.K.D.H, Thermal analysis techniques, Univesity of Cambridge. [cit. 2016-11-29]. Dostupné z WWW: <http://www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/2002/Thermal1.pdf>, 1-4 pdf.
- [5] BROWN, M. E. Intoroduciton to thermalanalysis. London: Chapman and Hall, 1988. 118 s.
- [6] SPEYER, R. F. Thermal analysis of materials. New York: Marcel Dekker, Inc., c1994.
- [7] HAMMER, A. Thermal analysis of polymers, Langacher, Mettler-Toledo AG, 2013, 40s.
- [8] RAMACHADRAN, V.S., Handbook of thermal analysis of construction materials. Norwich, New York, c2002, 680 s.
- [9] HATAKEYMA, T., QUIN, F.X. Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science. 2nd edition. Chichester: John Wilye and Sons Ltd., 1999. 189 s.
- [10] NAKABEPPU, Osamu, DENO, Kohei. Nano-DTA and nano-DSC with cantilever-type calorimeter. *Thermochimica Acta*, 2016, 637: 1-10.
- [11] MACKENZIE, R.C. Nomenclature in the thermal analysis. Part 4. *J. Thermal Anal.* 1978, vol. 13, no. 2
- [12] WENDLANDT, Wesley William. *Thermal methods of analysis*. Wiley-Interscience. New York, 1974.
- [13] WANG, George D., HENG, Jerry YY, WILLIAMS, Daryl R. Dilatometry of powder compacts—Characterizing amorphous-crystalline transformations. *Powder technology*, 2013, 236: 12-16.
- [14] HOMER, Stephen, KELLY, Michael, DAY, Li. Determination of the thermo-mechanical properties in starch and starch/gluten systems at low moisture content—A comparison of DSC and TMA. *Carbohydrate polymers*, 2014, 108: 1-9.

- [15] VANÍČEK, Jiří. Metody termické analýzy. TÚ Liberec.[cit. 2017-01-21]. Dostupný z WWW:< <http://www.ft.vslib.cz/depart/ktm/files/20060106/prednaska6.pdf>, 2005. >
- [16] SAIDU, A., et al. Effect of co-doping of sodium on the thermoluminescence dosimetry properties of copper-doped zinc lithium borate glass system. *Applied Radiation and Isotopes*, 2016, 118: 375-381.
- [17] TA INSTRUMENTS, SDTQ-600 [online]. 2015 [cit. 2017-3-20]. ISSN 1213-1539. Dostupné z WWW: <http://pdf.directindustry.com/pdf/ta-instruments/sdt-q600/38477-632746.html>
- [18] DUVAL, C. Inorganic thermogravimetric analysis. [s.l.]: Elsevier Publishing Company, 1963, 368 s.
- [19] VALLET, P.; RACCAH P. ; *Comp. Rend.* 1964, 258 s.
- [20] COELHO, A., et al. Catalytic degradation of low and high density polyethylenes using ethylene polymerization catalysts: Kinetic studies using simultaneous TG/DSC analysis. *Applied Catalysis A: General*, 2010, 374.1: 170-179.
- [21] HARNISH, R.S., Thermal Properties of Selected Channel Compounds, Halifax
- [22] SIITSMAN, Carmen; OJA, Vahur. Extension of the DSC method to measuring vapor pressures of narrow boiling range oil cuts. *Thermochimica Acta*, 2015, 622: 31-37.
- [23] MO, Shan-jun, et al. Study on pyrolysis characteristics of cross-linked polyethylene material cable. *Procedia Engineering*, 2013, 52: 588-592.
- [24] POLANSKÝ, R.; POLANSKÁ, M. Testing of the fire-proof functionality of cable insulation under fire conditions via insulation resistance measurements. *Engineering Failure Analysis*, 2015, 57: 334-349.
- [25] BOUKEZZI, L., et al. A time-resolved current method and TSC under vacuum conditions of SEM: Trapping and detrapping processes in thermal aged XLPE insulation cables. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2017, 394: 126-133
- [26] COLLINS, R. E. Distribution of charge in electrets. *Applied Physics Letters*, 1975, 26.12: 675-677.

Seznam příloh

Příloha 1: Výsledné charakteristiky teplotního růstu 10 °C za minutu za použití vzduchové atmosféry

Příloha 2: Výsledné charakteristiky teplotního růstu 10 °C za minutu za použití vzduchové atmosféry

Příloha 3: Výsledné charakteristiky teplotního růstu 20 °C za minutu za použití vzduchové atmosféry

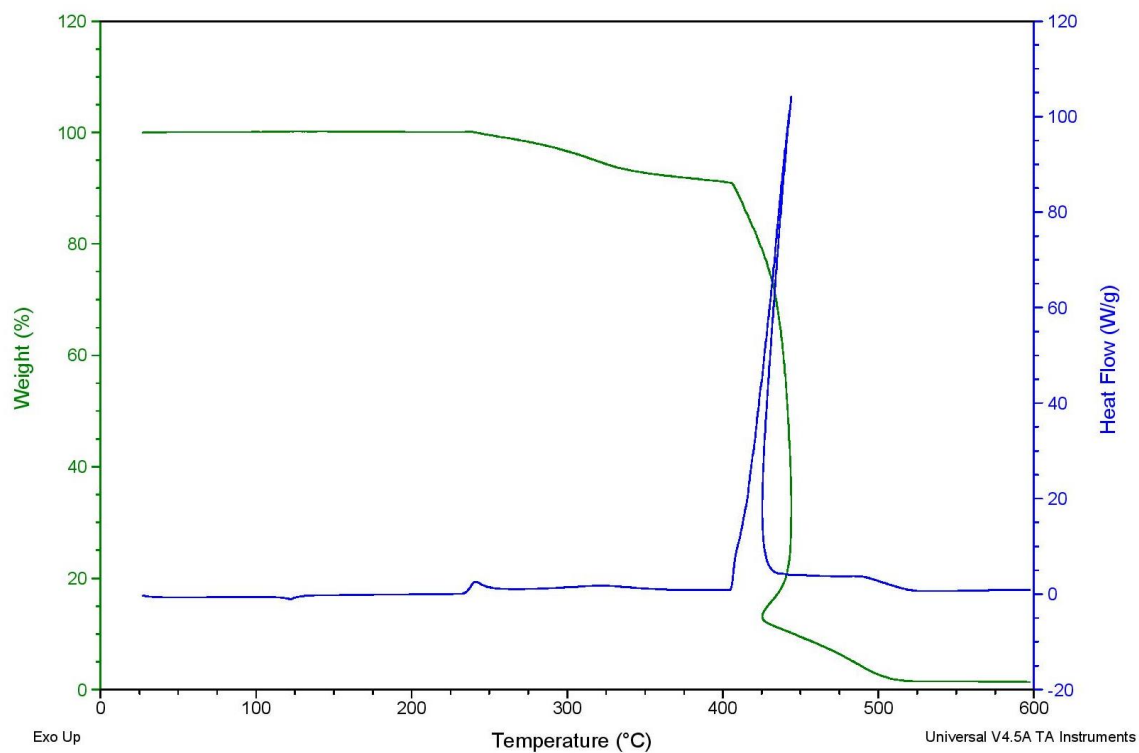
Příloha 4: Výsledné charakteristiky teplotního růstu 5 °C za minutu za použití dusíkové atmosféry

Příloha 5: Výsledné charakteristiky teplotního růstu 10 °C za minutu za použití dusíkové atmosféry

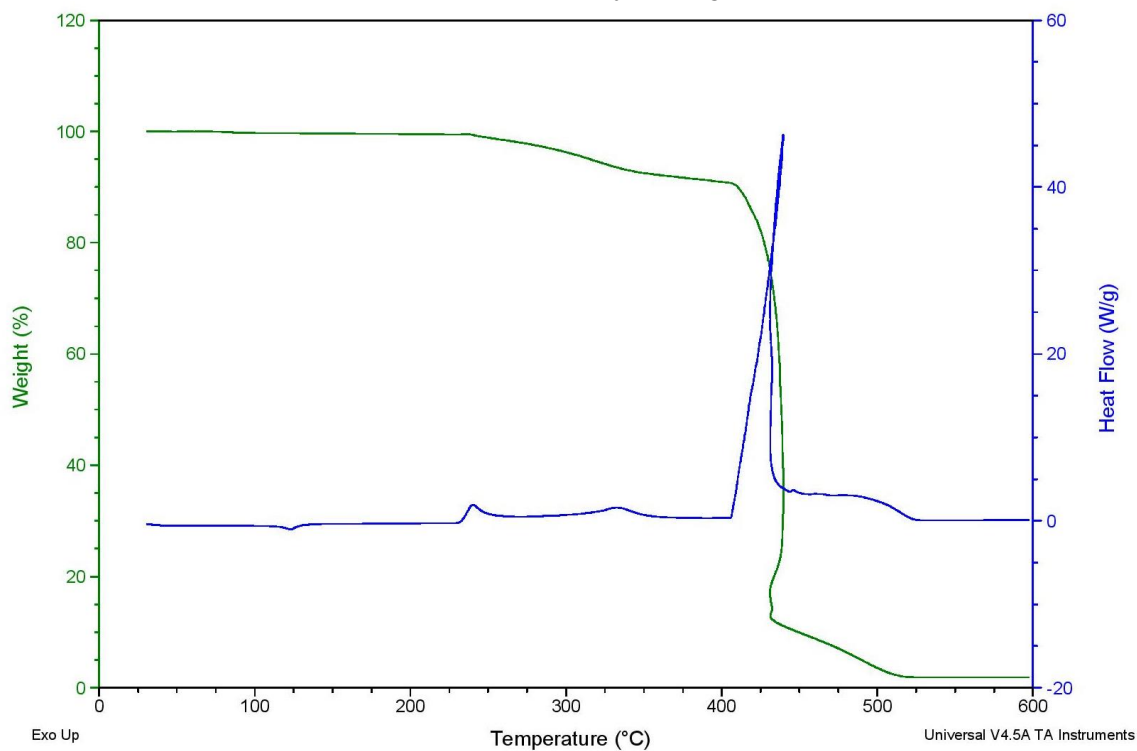
Příloha 6: Výsledné charakteristiky teplotního růstu 20 °C za minutu za použití dusíkové atmosféry

Přílohy

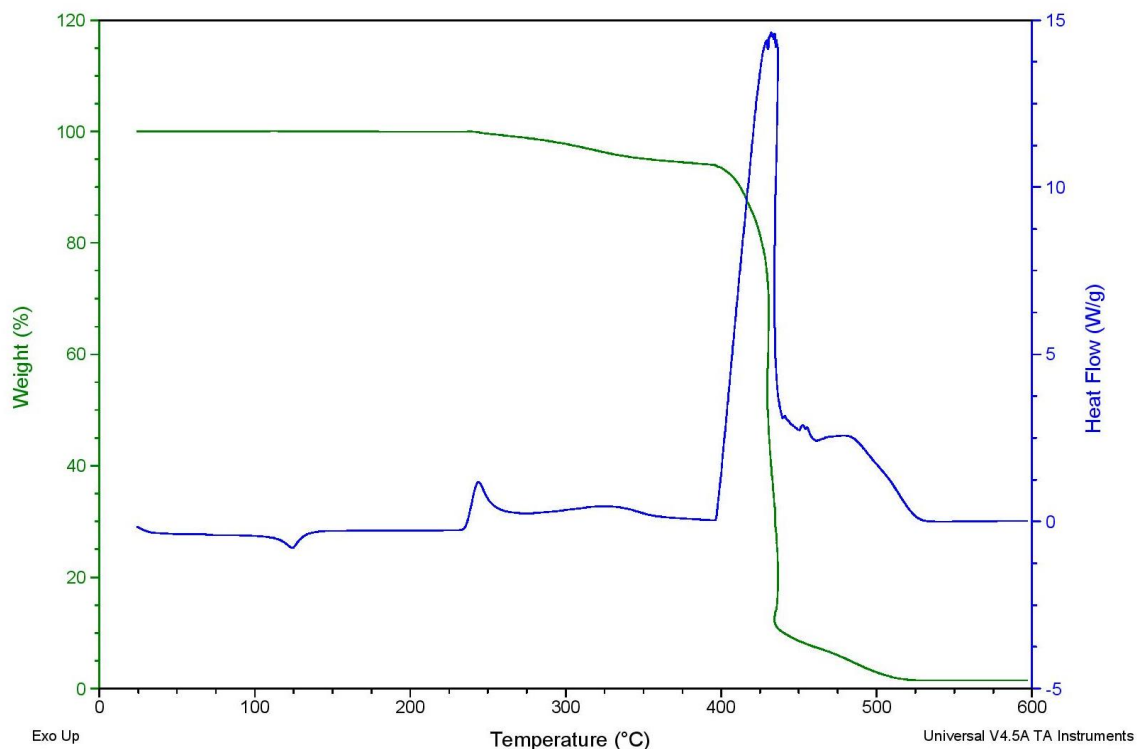
Příloha 1: Charakteristiky teplotního růstu 5 °C za minutu za použití vzduchové atmosféry



Obr. P.1.1 TG-DSC analýza 5 mg vzorku

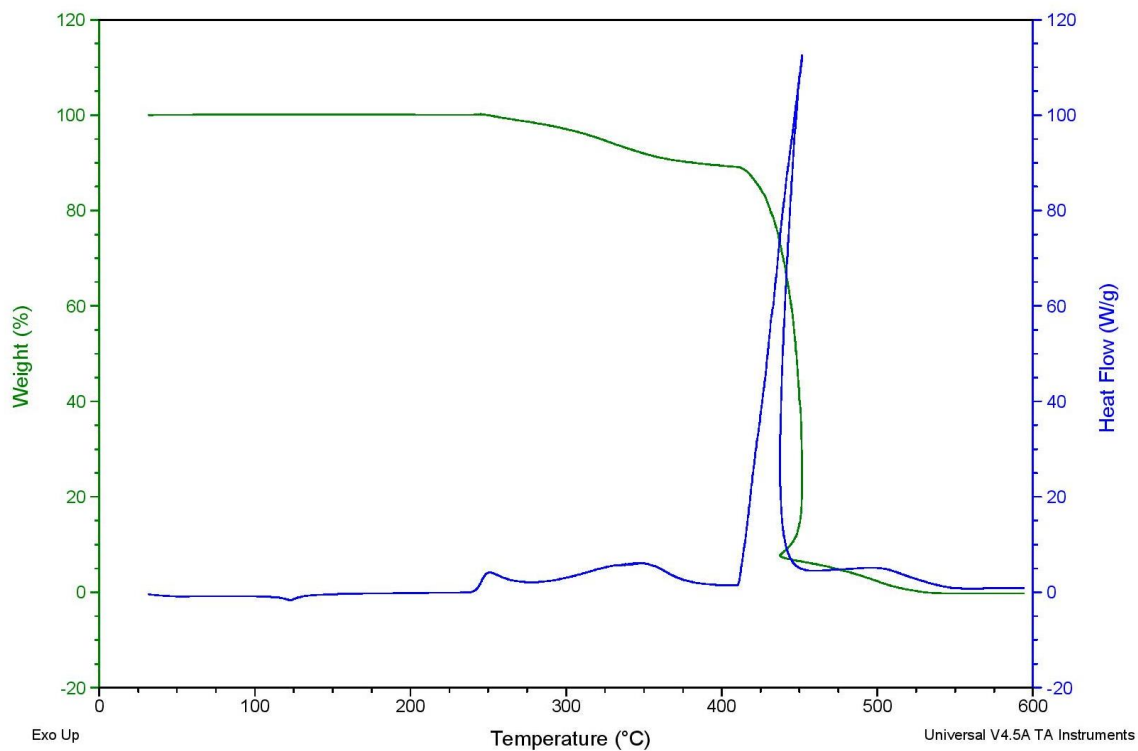


Obr. P.1.2 TG-DSC analýza 10 mg vzorku

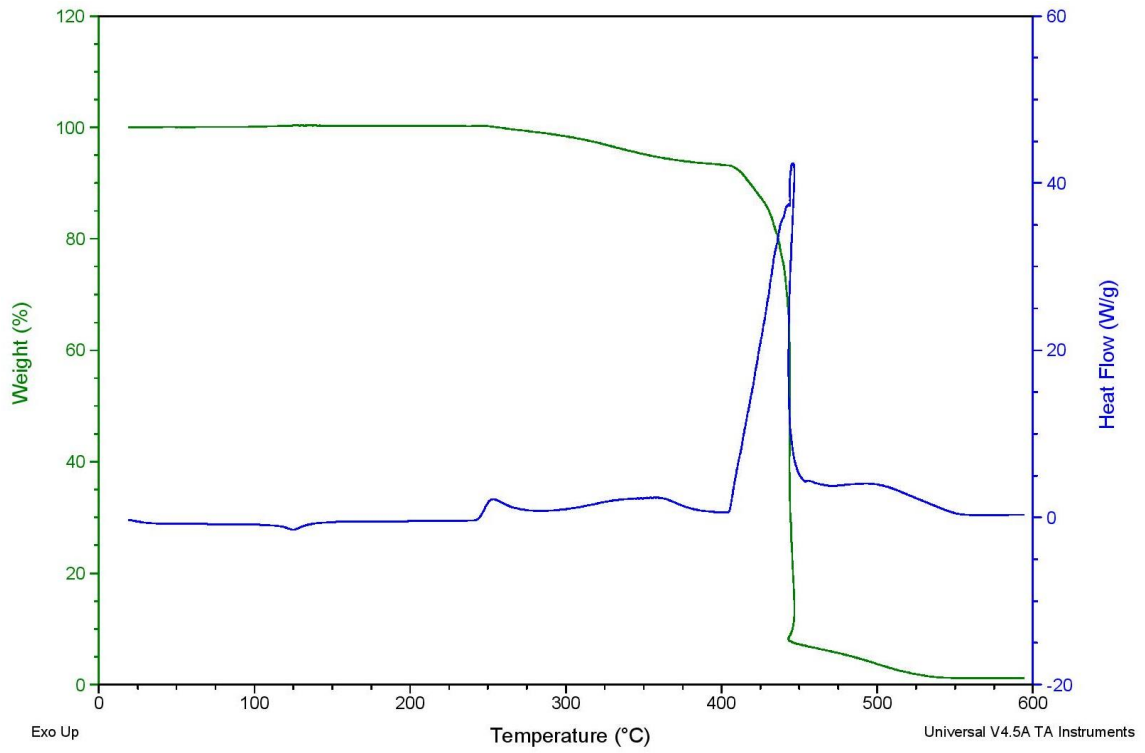


Obr. P.1.3 TG-DSC analýza 25 mg vzorku

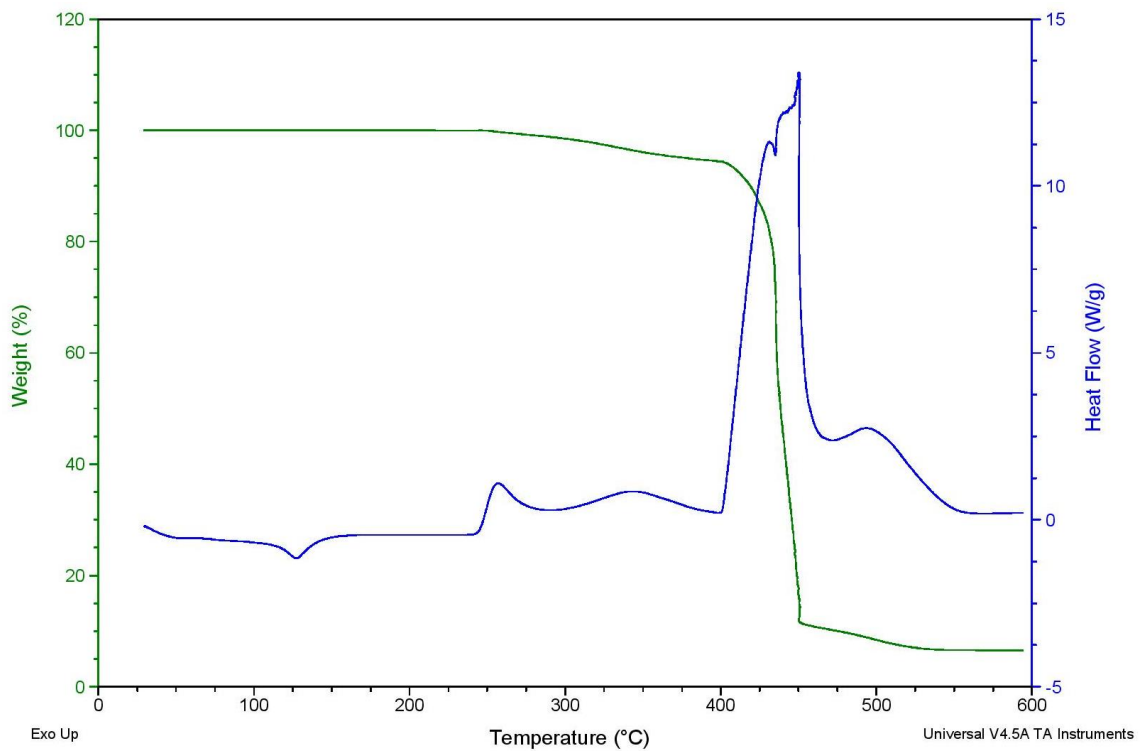
Příloha 2: Charakteristiky teplotního růstu 10 °C za minutu za použití vzduchové atmosféry



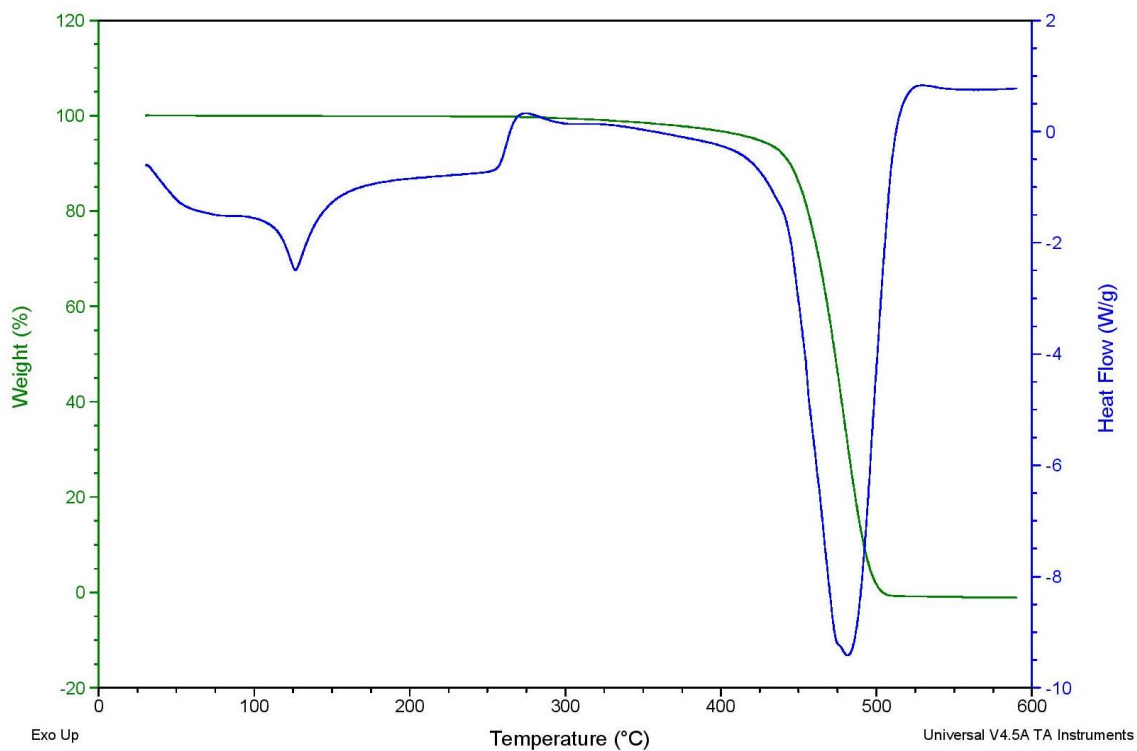
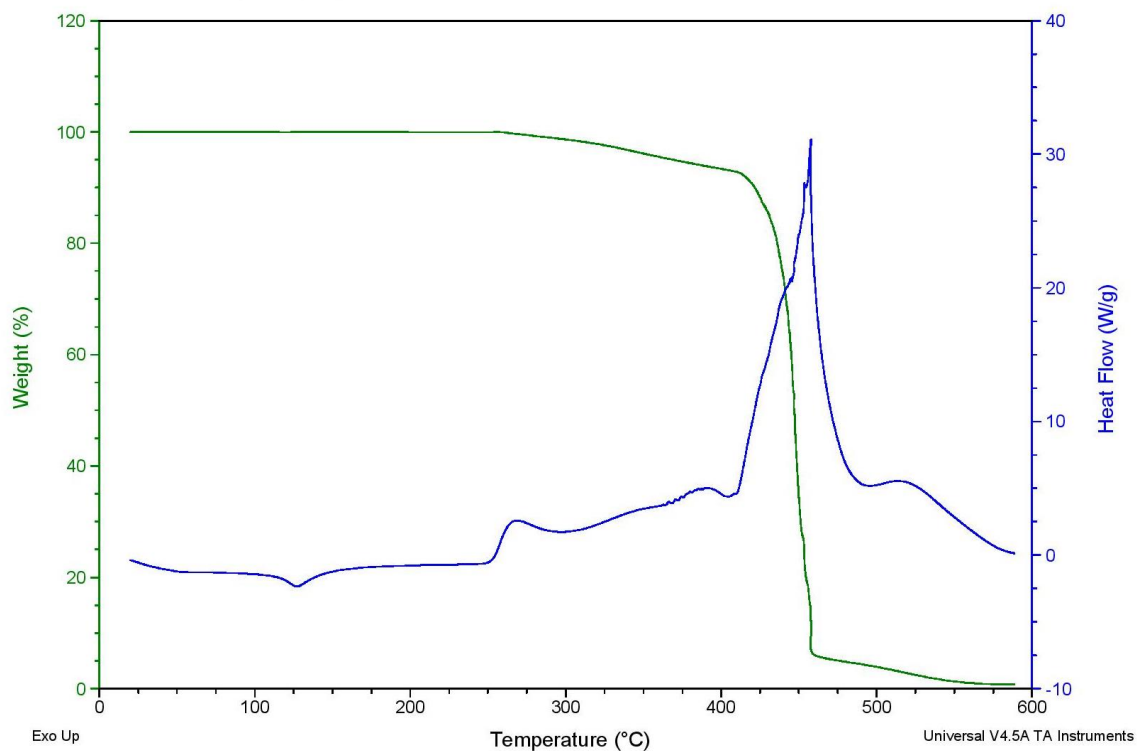
Obr. P.2.1 TG-DSC analýza 5 mg vzorku

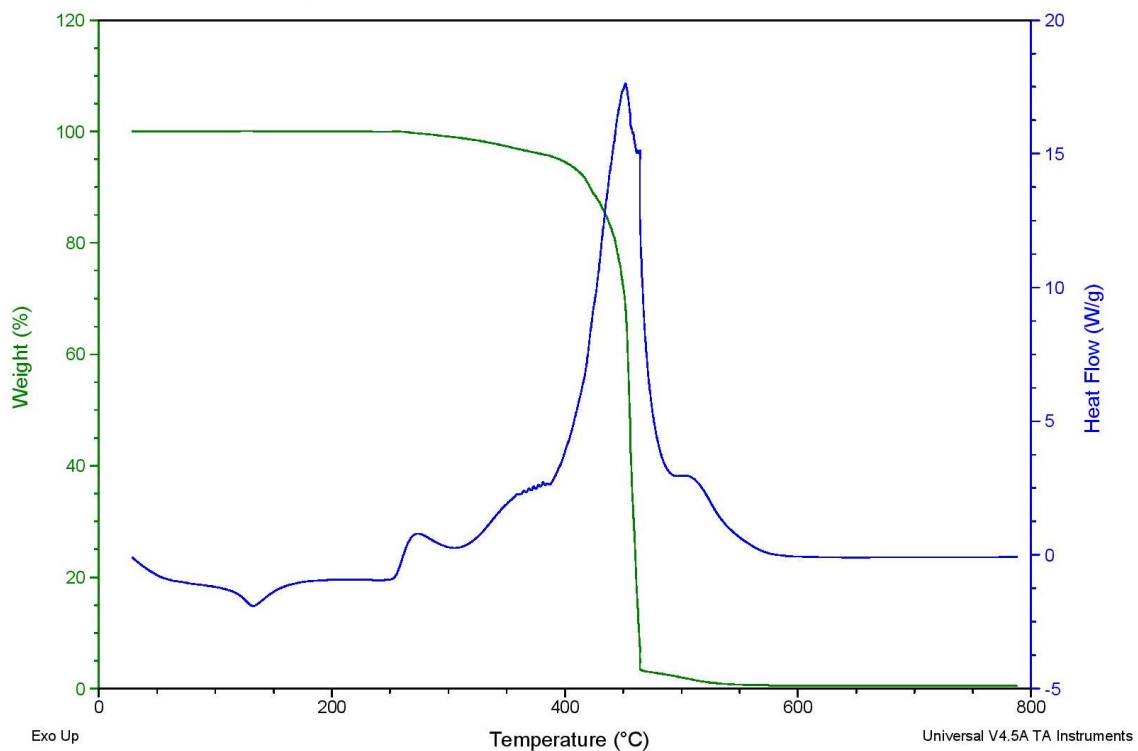


Obr. P.2.2 TG-DSC analýza 10 mg vzorku



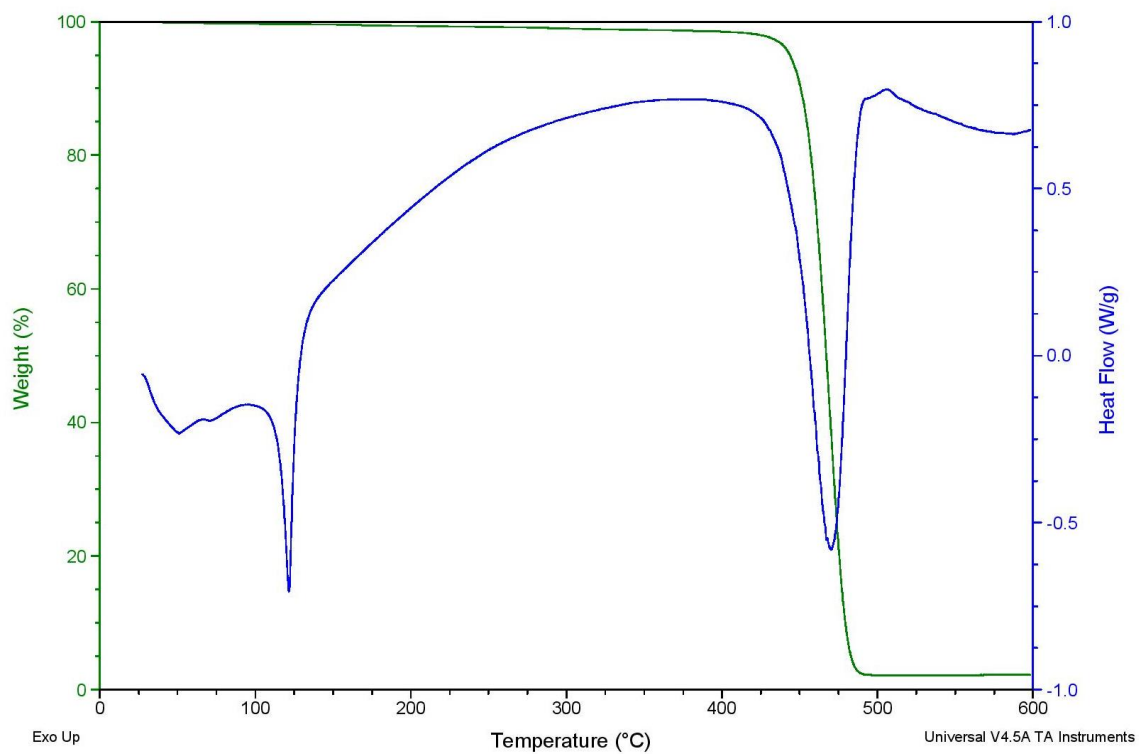
Obr. P.2.3 TG-DSC analýza 25 mg vzorku

Příloha 3: Charakteristiky teplotního růstu 20 °C za minutu za použití vzduchové atmosféry*Obr. P.3.1 TG-DSC analýza 5 mg vzorku**Obr. P.3.2 TG-DSC analýza 10 mg vzorku*

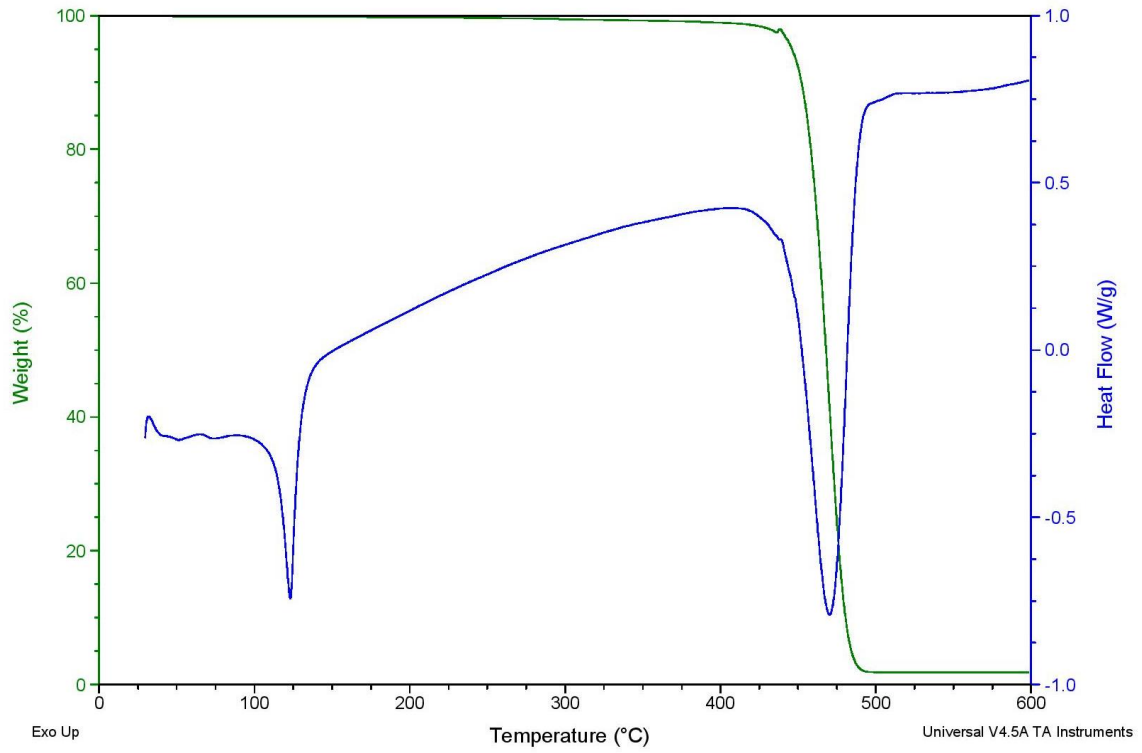


Obr. P.3.3 TG-DSC analýza 25 mg vzorku

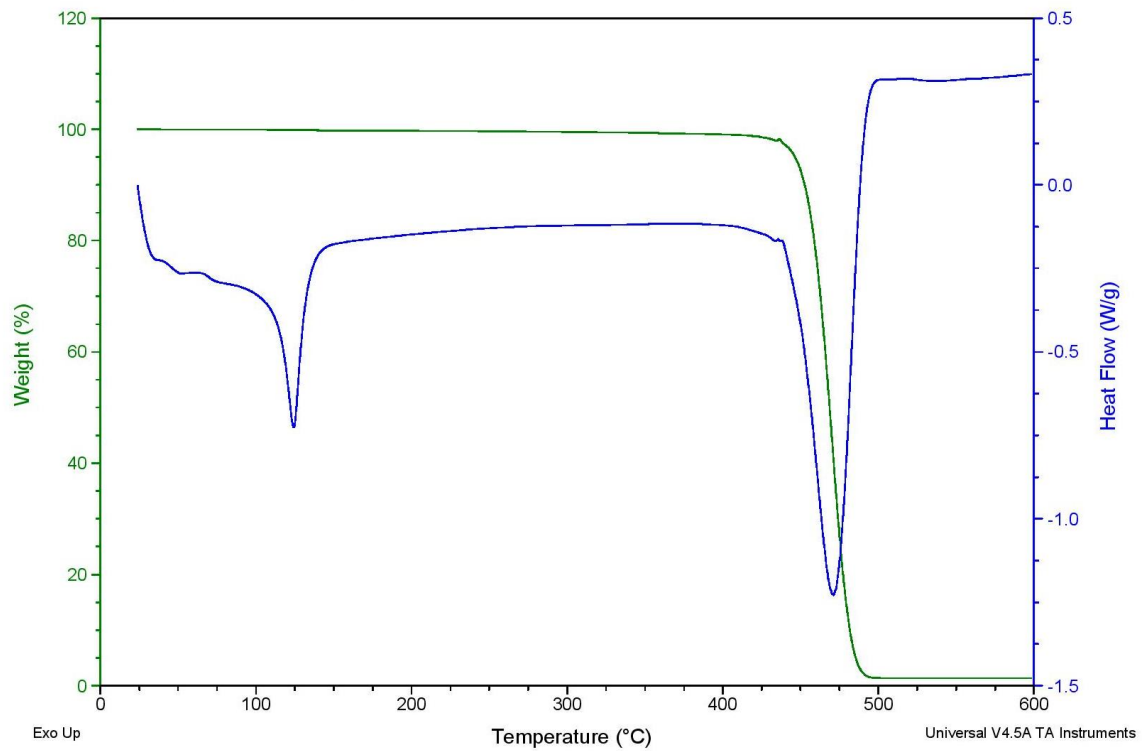
Příloha 4: Charakteristiky teplotního růstu 5 °C za minutu za použití dusíkové atmosféry



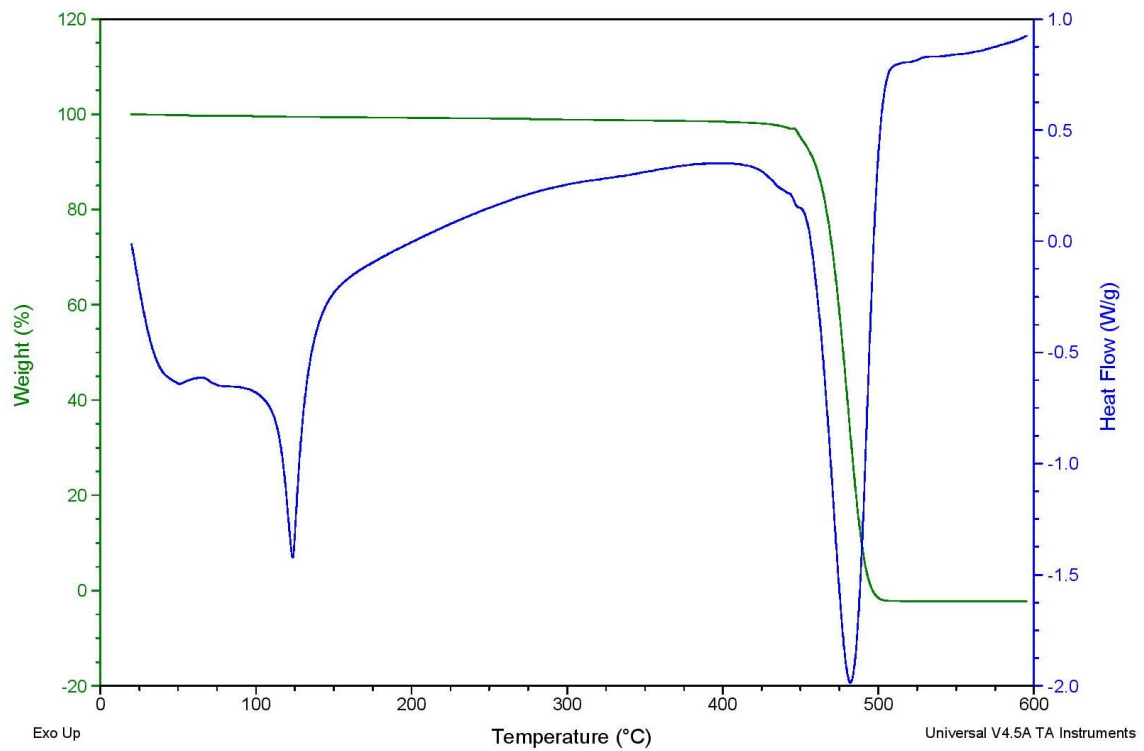
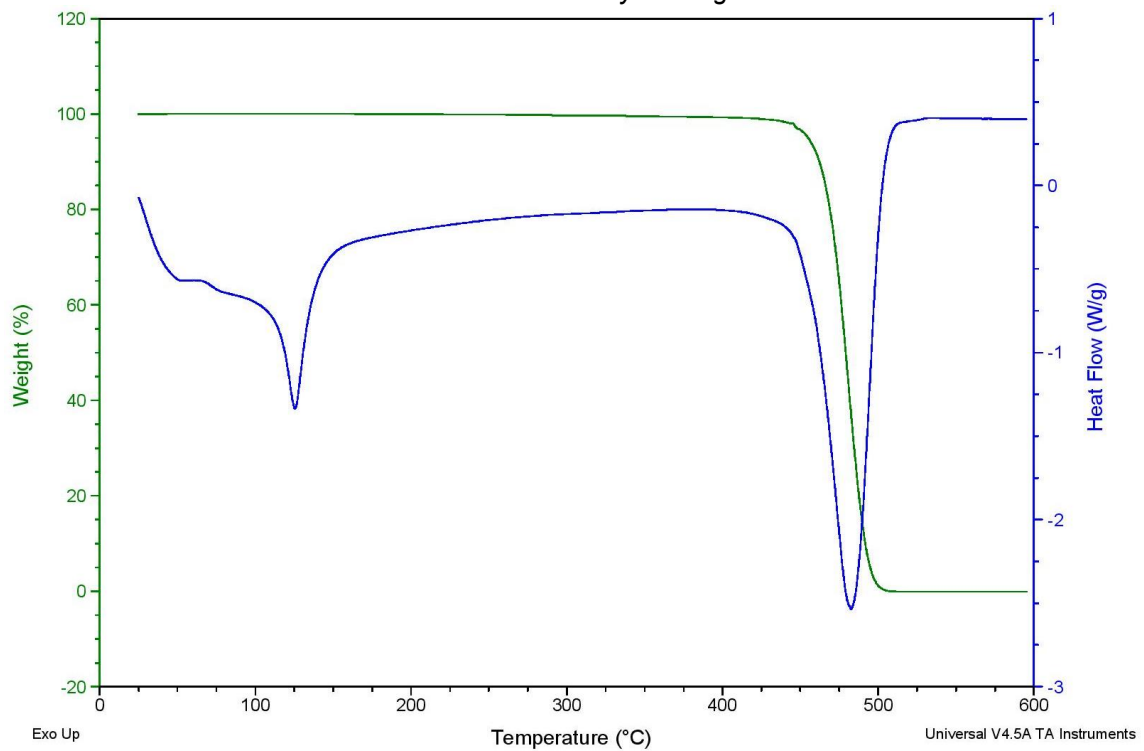
Obr. P.4.1 TG-DSC analýza 5 mg vzorku

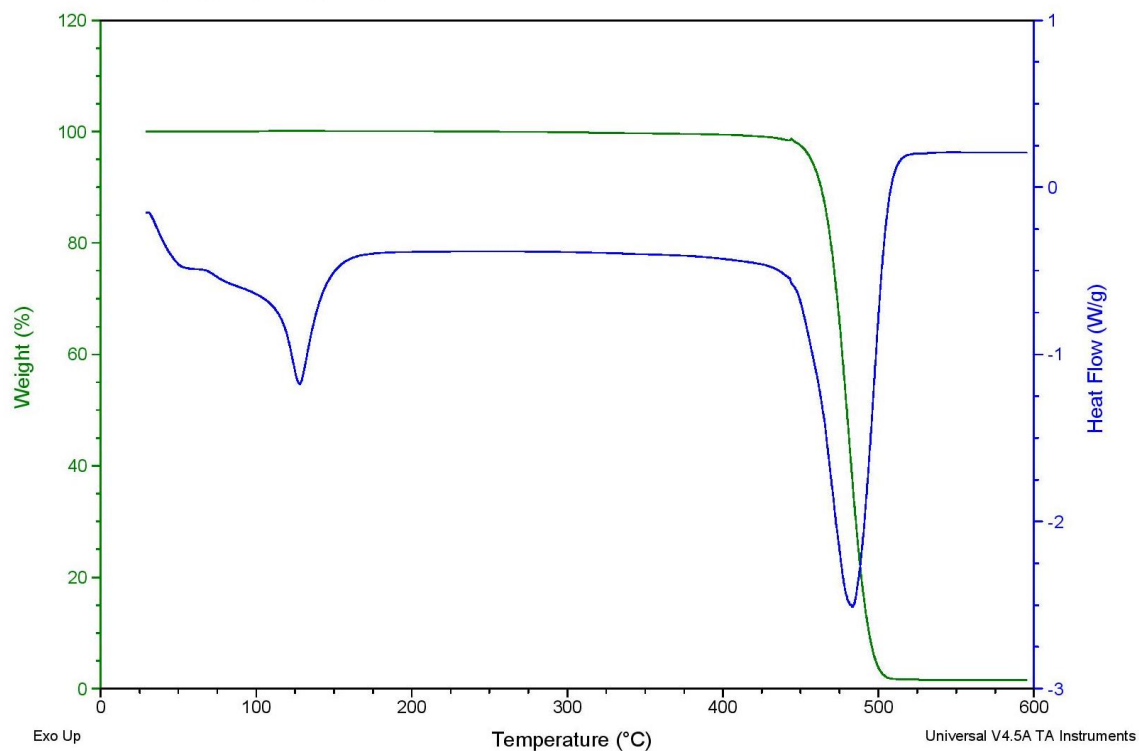


Obr. P.4.2 TG-DSC analýza 10 mg vzorku



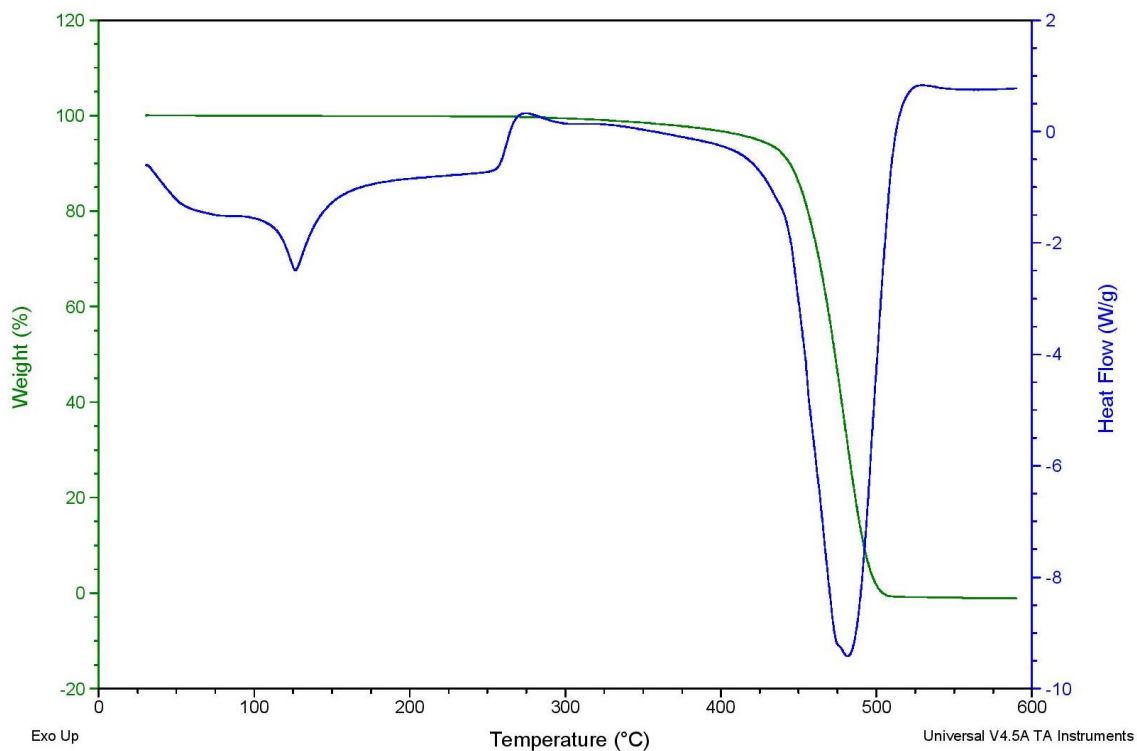
Obr. P.4.3 TG-DSC analýza 25 mg vzorku

Příloha 5: Charakteristiky teplotního růstu 10 °C za minutu za použití dusíkové atmosféry*Obr. P.5.1 TG-DSC analýza 5 mg vzorku**Obr. P.5.2 TG-DSC analýza 10 mg vzorku*

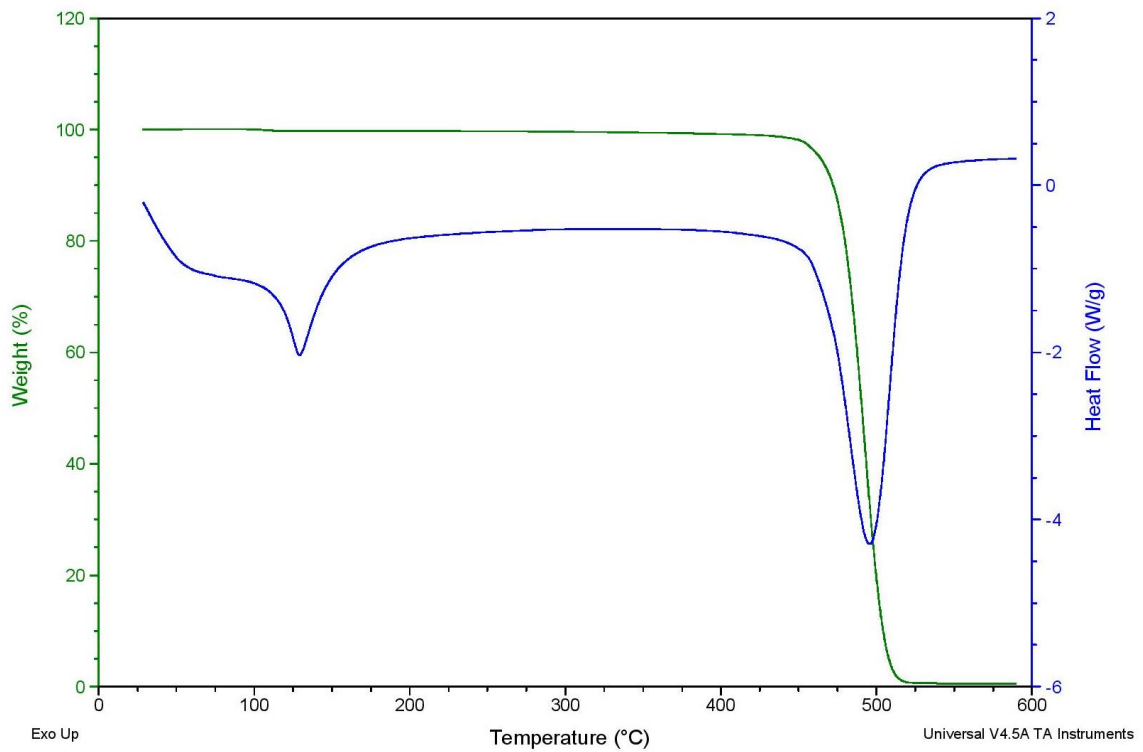


Obr. P.5.3 TG-DSC analýza 25 mg vzorku

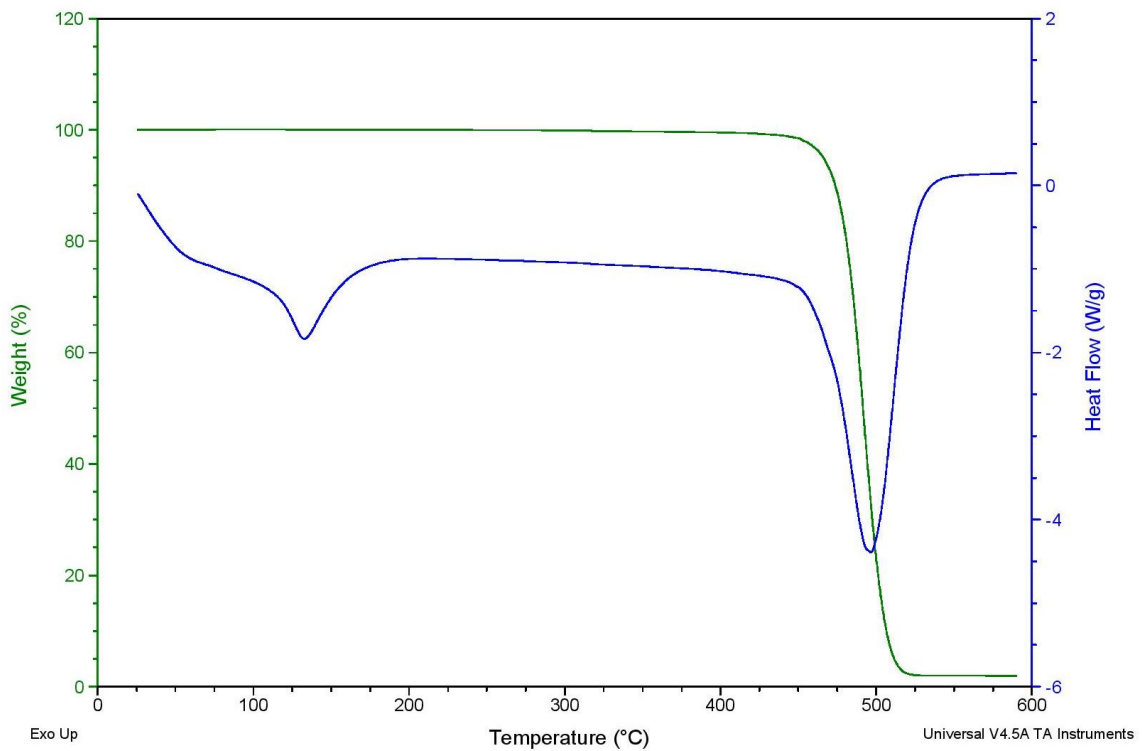
Příloha 6: Charakteristiky teplotního růstu 20 °C za minutu za použití dusíkové atmosféry



Obr. P.6.1 TG-DSC analýza 5 mg vzorku



Obr. P.6.2 TG-DSC analýza 10 mg vzorku



Obr. P.6.3 TG-DSC analýza 25 mg vzorku