

**ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI  
FAKULTA ELEKTROTECHNICKÁ  
KATEDRA ELEKTROENERGETIKY A EKOLOGIE**

# **DIPLOMOVÁ PRÁCE**

**PŘEHLED MODERNÍCH METOD STRUKTURÁLNÍ  
ANALÝZY MATERIÁLŮ**

**vedoucí práce : Doc. Ing. Radek Polanský, Ph.D.**

**autor : Bc. Tomáš Musil**

**2012**



## **ANOTACE**

Hlavním cílem této diplomové práce je vytvořit ucelený přehled moderních metod strukturální analýzy materiálů a zdůraznit aspekty, resp. význam jejich využití v oblasti elektrotechnologické diagnostiky. Text je členěn do třech hlavních oddílů, které vycházejí ze zadání této práce. V prvním oddílu je shrnuta účelnost použití metod napříč různými vědními obory, které analytická data využívají. Významem této kapitoly je předpoklad, že příklady všestranného využití a aplikací těchto metod, jsou nezbytné pro urychlení vývoje a jejich aplikace v dalších odvětvích. Druhý oddíl prezentuje ucelenou klasifikaci metod termické analýzy, separačních a spektrometrických metod, jakožto nejvýznamnějších představitelů metod strukturálních analýz a současně nabízí jejich obecnou charakteristiku. Vzhledem k omezenému rozsahu této práce není možné se detailně zabývat všemi metodami, proto je třetí oddíl koncipován formou detailní charakteristiky vybraných metod používaných v elektrotechnologické diagnostice nebo s významným potenciálem pro užití v této oblasti. V této kapitole jsou na úvod také shrnuty aspekty jejich použití pro diagnostiku elektrotechnických materiálů. Zároveň tato kapitola poskytuje konkrétní příkladové studie u každé zmíněné metody.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Metody strukturální analýzy, termická analýza, separační metody, chromatografie, spektrometrie, elektrotechnologická diagnostika

## **ABSTRACT**

The main objective of the thesis is to create a comprehensive overview of modern methods of structural analysis of materials and emphasize aspects, respectively their potential use in electro technological diagnosis. The work is divided into three main sections, which are based on the assignment of this work. The first section summarizes the effectiveness of the methods across different disciplines that make use of analytical data. The significance of this chapter is the assumption that examples of versatility and application of these methods are essential for accelerating the development and their application in other sectors. The second section presents a comprehensive classification of methods of thermal analysis, separation and spectrometric methods, while offering their general characteristics. Due to the limited scope of this work is not possible to cover all the methods in detail, so the third section is designed as a detailed characterization of selected methods which are used in structural analysis electro technological diagnosis or significant potential for use in this area. Introduction of this chapter summarizes the important aspects and diagnostic use of electro technical materials. At the same time at the end of each method for specific examples of the utilisation.

## **KEYWORDS**

Methods of structural analysis, thermal analysis, separation methods, chromatography, spectroscopy, electro technology diagnostic

## **PROHLÁŠENÍ**

Předkládám k posouzení a obhajobě diplomovou práci, zpracovanou k závěru studia na Fakultě elektrotechnické Západočeské univerzity v Plzni. Zároveň prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval zcela samostatně, s použitím odborné literatury a pramenů uvedených v seznamu, který je uveden na závěr této diplomové práce. Použitý software, jehož prostřednictvím jsem práci vytvořil je zcela legálního původu.

V Plzni dne 09. 05. 2012

Bc. Tomáš Musil

.....

## **PODĚKOVÁNÍ**

Je mi velmi milou povinností na tomto místě poděkovat vedoucímu diplomové práce docentu Radku Polanskému za cenné odborné rady, připomínky a metodické vedení práce.

**OBSAH**

<b>OBSAH .....</b>	<b>7</b>
<b>ÚVOD.....</b>	<b>9</b>
<b>SYMBOLIKA.....</b>	<b>10</b>
<b>1 OBLASTI UŽITÍ METOD STRUKTURÁLNÍ ANALÝZY .....</b>	<b>13</b>
1.1 Obecná anorganická chemie .....	13
1.2 Oblasti studia modifikací uhlíku .....	14
1.3 Geologie a mineralogie .....	14
1.4 Pyrotechnika.....	15
1.5 Fosilní paliva.....	15
1.6 Metalurgie .....	16
1.7 Polymery a plasty .....	16
1.8 Umění a archeologie .....	16
1.9 Keramika, sklo a materiály pro elektroniku.....	17
1.10 Uchování energie .....	18
1.11 Supravodiče.....	18
<b>2 KLASIFIKACE METOD .....</b>	<b>20</b>
2.1 Metody termické analýzy .....	20
2.2 Separáční metody .....	29
2.3 Spektrometrick� metody .....	32
<b>3 METODY STRUKTURÁLN� ANALÝZY V DIAGNOSTICE ELEKTROTECHNICK�YCH MATERIÁLŮ .....</b>	<b>36</b>
3.1 Termogravimetrie (TG).....	36
3.1.1 Termomagnetometrie (TM) .....	39
3.1.2 Analýza a detekce uvolněných plynů (EGA a EGD) .....	39
3.1.3 Konstru�n� uspořadání .....	39
3.1.4 Kalibrace .....	41
3.1.5 Ovlivn�j�c� faktory měření.....	41
3.1.6 Typick� aplikace .....	41
3.1.7 Příkladov� studie.....	41
3.2 Diferenční termick� analýza (DTA) a diferenční skenovací kalorimetrie (DSC).....	45
3.2.2 Konstru�n� uspořadání .....	48
3.2.3 Kalibrace .....	49

---

3.2.4	Ovlivňující faktory měření.....	49
3.2.5	Aplikace .....	50
3.2.6	Příkladové studie.....	50
3.3	Termomechanická analýza (TMA) .....	52
3.3.1	Dynamická mechanická analýza (DTMA) .....	54
3.3.2	Konstrukční uspořádání .....	56
3.3.3	Kalibrace .....	58
3.3.4	Ovlivňující faktory měření.....	58
3.3.5	Aplikace .....	59
3.3.6	Příkladové studie.....	59
3.4	Dielektrická termická analýza (DETA) .....	62
3.4.1	Dielektrická odezva .....	62
3.4.2	Ovlivňující faktory měření.....	64
3.4.3	Konstrukční uspořádání .....	64
3.4.4	Aplikace .....	64
<b>ZÁVĚR .....</b>		<b>65</b>
<b>POUŽITÁ LITERATURA .....</b>		<b>66</b>



## ÚVOD

Získání kvalitních analytických dat je prvořadým cílem všech vědních odvětví, což platí i pro oblast elektrotechnologické diagnostiky. Jedná se o poměrně složitý úkol, při kterém bychom měli požadovat odpovědi na otázky získané prostřednictvím analytických dat.

Požadavky na vývoj metod strukturální analýzy materiálů<sup>1</sup> enormně vzrostly koncem 20. století, což bylo zapříčiněno zejména aktuálními trendy v analytických oblastech a rozvojem diagnostiky a současně vývojem prostředků instrumentace a automatizace. Tyto důvody je možné považovat za klíčové faktory, které zásadně přispěly k vývoji strukturálně analytických metod. Současně se vyvinulo i původní pojetí, které s postupem času uznalo obrovskou všestrannost těchto metod. Rozvoj byl také podmiňován zvyšujícími se požadavky na přesnost, kvalitu, spolehlivost a jakost produkce, což také přímo souvisí s trendem certifikace podniků v souladu s normami ISO, který současně nárokuje adekvátní diagnostické prostředky. Hlavním přínosem však je skutečnost, že tyto techniky výrazně zvyšují potenciál pro studium mnoha složitých procesů a vlastností rychle, pohodlně a s výrazně větší přesností než v minulosti nebo ve srovnání s fenomenologickým<sup>2</sup> přístupem diagnostiky materiálů.

Můžeme si také položit otázku, zda je zapotřebí zajímat se o další metody strukturální analýzy, uvážíme-li možnosti např. plynové chromatografie, molekulární nebo atomové spektrometrie a mnoha dalších mocných analytických nástrojů. Ačkoliv jsme schopni prostřednictvím spektrometrických nebo chromatografických metod přesně analyzovat složení vzorku kvantitativně, tyto metody nám však nepomohou předpovědět chování materiálu v praxi. K tomu je třeba prozkoumat chování za experimentálních podmínek mechanického a tepelného namáhání, pro které jsou důležitým prostředkem v oblasti diagnostiky např. metody termické analýzy. Stejně tak tyto metody napomáhají předpovědět tepelnou nestabilitu nebo výbušné chování při přípravě, přepravě nebo skladování nových chemických látek nebo syntetických materiálů.

---

<sup>1</sup> Předmětem zkoumání je analýza dějů a procesů ve vnitřní struktuře nebo v diagnostikovaném systému [22].

<sup>2</sup> Principem je pouze reakce materiálů na vstupní diagnostické signály [22].

**SYMBOLIKA**

$\alpha$ [%]	... Absorptance
$\alpha_\lambda$ [-]	... Monochromatický absorpční koeficient
$\delta$ [°]	... Fázové zpoždění deformace vzorku
$tg \delta$ [-]	... Ztrátový činitel
$\varepsilon$ [-]	... Deformace vzorku
$\varepsilon$ [F.m <sup>-1</sup> ]	... Permittivita
$\varepsilon^*$ [F.m <sup>-1</sup> ]	... Komplexní permitivita
$\sigma$ [Pa]	... Mechanické napětí
$\Phi$ [lm]	... Tok monochromatického záření propuštěného látkou
$\Phi_0$ [lm]	... Tok vstupujícího monochromatického záření
$\eta$ [Pa]	... Viskozita
$\tau_0$ [s]	... Relaxační doba
$\nu$ [-]	... Poissonova konstanta
$\omega$ [rad.s <sup>-1</sup> ]	... Úhlová frekvence
$A_T$ [°C]	... Amplituda teplotní modulace
$B$ [°C.min <sup>-1</sup> ]	... Rychlost ohřevu / chlazení
$E$ [eV]	... Energie
$E^*$ [Pa]	... Komplexní modul pružnosti v tahu
$F$ [N]	... Síla
$G$ [Pa]	... Modul pružnosti ve smyku
$k$ [J.K <sup>-1</sup> ]	... Boltzmannova konstanta
$l_a$ [m]	... Tloušťka absorbentu
$m$ [g]	... Hmotnost
$\Delta m$ [g]	... Hmotnostní úbytek / přírůstek
$N$ [-]	... Počet částic absorbujícího monochromatického záření
$Q$ [W.g <sup>-1</sup> ]	... Teplo
$S$ [m <sup>2</sup> ]	... Plocha
$T$ [%]	... Transmittance
$T_c$ [°C]	... Curieova teplota
$T_{cr}$ [°C]	... Teplota krystalizace
$T_m$ [°C]	... Teplota tání
$T_g$ [°C]	... Teplota skelného přechodu

---

$T_s$ [°C]	... Teplota zkoumaného vzorku
$T_r$ [°C]	... Teplota referenčního vzorku vzorku
$\Delta T$ [°C]	... Teplotní rozdíl
$t$ [s]	... Čas
AAS	... Atomová absorpční spektrometrie
ABS	... Akrylonitril-butadien-styrenu
BPC	... Chromatografie s vázanou fází
DGEBA	... Epoxidová pryskyřice bisfenol-A
DETA	... Dielektrická termická analýza
DSC	... Diferenční skenovací kalorimetrie
DTA	... Diferenční termická analýza
DTA/GC	... Simultánní využití metod DTA a GC
DTMA	... Diferenční mechanická analýza
EGA	... Analýza uvolněných plynů
EGD	... Detekce uvolněných plynů
ETA	... Emanační termická analýza
FPLC	... Středotlaká kapalinová chromatografie
GC	... Plynová chromatografie
GLC	... Plynová chromatografie systému plyn - kapalina
GSC	... Plynová chromatografie systému plyn – pevná látka
HPLC	... Vysokotlaká kapalinová chromatografie
HTSC	... Vysoko teplotní supravodič
ICTAC	... International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry
Li-Ion	... Lithium-iontový akumulátor
LLC	... Kapalinová chromatografie systému kapalina-kapalina
LSC	... Kapalinová chromatografie systému kapalina-pevná látka
MS	... Hmotnostní spektrometrie
MS/GC	... Simultánní využití metod MS a GC
PVB	... Polyvinylbutyral
PVC	... Polyvinylchlorid
STA	... Simultánní termická analýza
TAA	... Termoakustická analýza
TD	... Termodilatometrie
TDA	... Termodifraktometrie

---

TEA	...	Termoelektrická analýza
TG, DTG	...	Termogravimetrie, Derivační termogravimetrie
TG/DTA/EGA	...	Simultánní využití metod TG, DTA a EGA
TG/DTA/DSC	...	Simultánní využití metod TG, DTA a DSC
TG/DTG/DTA	...	Simultánní využití metod TG, DTG a DTA
TG/EGA	...	Simultánní využití metod TG a EGA
TG/MS	...	Simultánní využití metod TG a MS
TL	...	Termoluminiscenční analýza
TLC	...	Chromatografie v tenké vrstvě
TMA	...	Termomechanická analýza
TOA	...	Termooptická analýza
TSA	...	Termosonometrická analýza
XRD	...	Rentgenová difrakce
XPE	...	Sesítěný polyetylén

# 1 OBLASTI UŽITÍ METOD STRUKTURÁLNÍ ANALÝZY

Použití metod strukturální analýzy v různých oblastech vědy a techniky představuje velmi rozsáhlé téma, které je předmětem zvláštního vědeckého zájmu již od šedesátých let minulého století. Význam těchto metod spočívá ve spolehlivém způsobu získání analytických dat, která umožňují praktické i teoretické využití v širokém rozsahu od charakteristiky vlastností, po vyhodnocení konkrétní aplikace. Tato část představuje průřez všestranného využití v různých vědních oborech, kterými jsou např. geologie, aplikace v oblasti výzkumu fosilních paliv, polymerních materiálů, materiálových věd nebo hutnictví. Z pochopitelných důvodů zde nejsou vyjmenovány všechny možnosti využití metod strukturální analýzy. Detailní informace v tomto ohledu poskytují např. [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10].

## 1.1 Obecná anorganická chemie

Hlavními předměty šetření v této oblasti jsou pevné látky a kapaliny. Setkáváme se zde s kalorimetrickými metodami<sup>3</sup> a metodami termické<sup>4</sup> analýzy. Metody TG, EGA, DSC poskytují informace o tepelné stabilitě materiálů jak ve vakuu, tak i v inertní atmosféře nebo reakce se vzduchem a reaktivními plyny. Metody termické analýzy bývají hojně užívány pro kinetickou analýzu určitých reakčních kroků, stanovení čistoty různých chemických procesů jako např. kalcinace, sorpce, desorpce, vyšetření hmotnosti vzorků, tepelné stability, šetření povrchových jevů, katalytické aktivity, oxidační a redukční stability, dehydratace, sublimace, vypařování a mnoha dalších. Jsou zde také využívány simultánní metody TG/DTA/EGA i v kombinaci MS/GC. Při stechiometrické analýze<sup>5</sup> se uvolněné plyny označují za účasti EGA a pevné krystalické meziproducty jsou charakterizovány prostřednictvím XRD. Amorfni produkty jsou charakterizovány pomocí IR spektrometrie. Další využití simultánních technik TG/DTG/DTA se využívá k analýze rozkladu bivalentních kovů a halogenidů i za přispěním jejich charakteristiky pomocí IR a UV spekter, magnetických měření nebo XRD. Oblast uplatňuje i význam měření DTMA, které spočívá v přímé souvislosti s mechanickými

---

<sup>3</sup> Kalorimetrické metody jsou experimentální techniky, které se zabývají měřením tepla [13].

<sup>4</sup> Metody termické analýzy se zabývají změnami různých materiálových vlastností nebo složení vzorku při změně teploty v čase, přičemž teplota vzorku je v daném prostředí programově řízena. [13]

<sup>5</sup> Stechiometrie je vztah mezi chemickým vzorcem látky a hmotnostním zastoupením složek (atomy, atomové skupiny), které ji tvoří. Při znalosti chemického vzorce lze i z relativní atomové hmotnosti vypočítat hmotnostní elementární složení látky. Naopak po provedení chemické elementární analýzy látky a po zjištění její relativní molekulární hmotnosti lze určit celkový chemický vzorec. Znalost stechiometrie je třeba též při přepočtech mezi různými způsoby vyjadřování složení směsi, při výpočtu molárních veličin z celkových, například tepelné kapacity, objemu, entropie. [41]

vlastnostmi vzorků při studiu a kontrole makroskopických materiálů. [1], [2]

## 1.2 Oblasti studia modifikací uhlíku

Jak je všeobecně známo, uhlík se vyskytuje v různých podobách. Charakteristickým rysem všech jeho forem je, že při jeho spalování vzniká oxid uhelnatý a oxid uhličitý. Prostřednictvím TG bylo zjištěno, že impregnace grafitu s organickými sloučeninami fosforu zvyšuje jeho odolnost vůči oxidaci. Stejná metoda byla použita pro zjištění míry oxidace sazí, což má význam např. při výrobě pneumatik. Tato metoda je také užitečným nástrojem pro výběr vhodných uhlíkových plniv, která by umožnila zkvalitnění vlastností elastomerů nebo kompozitních materiálů. Pomocí DSC se také zkoumá oxidační stabilita uhlíkových vláken, která jsou karbonizována z polymerů. [1], [11]

## 1.3 Geologie a mineralogie

Studie jílu<sup>6</sup> zde představují prakticky nejrozsáhlejší oblast zájmu metod strukturální analýzy, zejména proto, že vykazují narušené a neuspořádané struktury, které je obtížné charakterizovat konvenčními metodami. Metody termické analýzy často kvantitativně vyšetřují dehydratační a dehydroxylační procesy<sup>7</sup> vedoucí k poruchám jílových a minerálních sedimentů. Dalšími významnými tématy v této oblasti jsou studie fázových přechodů a fázových vztahů v petrologii a mineralogii. Sem patří stanovení bodu tání při vysokotlakých a vysokoteplotních reakcích. Mnoho minerálů vykazuje charakteristické vratné, resp. nevratné fázové přechody při zahřívání nebo při ochlazování a proto jsou i zde vhodné metody termické analýzy. Ty jsou i nástrojem pro stanovení obsahu Fe nebo Mn a jejich oxidačních účinků, a také identifikace a kvantifikace oxidů a uhličitánů v minerálech, v zeminách nebo v horninách. Nejvíce používané metody zde představují DTA, TG, EGA nebo DSC a jejich derivační interpretace, ale vzhledem ke skutečnosti, že se geologie považuje za kolébkou metod termické analýzy, můžeme se zde také setkat i s dalšími metodami. Kalorimetrické metody a vysokotlaká zařízení se uplatňují pro stanovení termodynamických a kinetických parametrů. Vyšetřování specifických geologických problémů vyžaduje využití speciálních, simultánních technik nebo kombinovaných technik. Kombinace DTA/GC nachází uplatnění pro stanovení kapaliny a plyných nerostných inkluzí. Pro vyšetřování hliněných směsí se využívá kombinace TG/MS. Dále se používá tepelná IR spektrometrie pro charakteristiku

<sup>6</sup> Jíly jsou minerály s velikostí krystalitů < 0,002 mm [1].

<sup>7</sup> Dehydroxylace je rozkladová reakce pevných látek při vyšších teplotách (u jílu mezi 450 až 600 °C). Při těchto reakcích obvykle vznikají velmi reaktivní produkty. [42]

tavidel a organicko-jílových komplexů, DTA a DSC ve studiích uhličitánů nebo ropných břidlic a v technické mineralogii je také zastoupena TD ke stanovení teplotně závislého objemu nebo délky. TSA byla využita ve studiích fázových přechodů a umožnila také určit mnohé modifikace křemene. TM se využívá např. k lokalizaci ložisek nerostných surovin, zejména Fe. TL se uplatňuje ke stanovení stáří sedimentů. [1], [3]

## 1.4 Pyrotechnika

Pyrotechnika nachází uplatnění v nejrůznějších civilních a vojenských odvětvích, přesto se s ní nejčastěji setkáváme v podobě ohňostrojů. Směsi, používané v této oblasti, prakticky obsahují tuhé palivo a okysličovadlo, které je schopno docílit samovolného hoření, dokonce i bez přítomnosti vzduchu. Zaměřuje se na spalování, které zde představuje klíčový chemický proces. Metody termické analýzy zde nacházejí relativně malé, ale také velmi specializovaný rozsah použití. Pyrotechnika spolu s výbušninami a pohonnými hmotami tvoří tři vysokoenergetické materiály, přičemž rozdíl mezi nimi spočívá v povaze spalovacích procesů<sup>8</sup>. Jako paliv jsou u pyrotechniky využívány kovy (hořčík, hliník, železo) a nekovové materiály (křemík, uhlík, síra, pryskyřice nebo polymery). Okysličovadla představují oxidanty, peroxidy. Metody termické analýzy zde zejména slouží k pochopení spalovacího procesu při pyrotechnických reakcích a nacházejí zde i další uplatnění při měření tepelných vlastností pyrotechnických směsí. Nejčastěji se k tomu používají metody DTA, DSC, TG a EGA, ale i v kombinaci se separačními technikami nebo se spektrometrií. [1]

## 1.5 Fosilní paliva

Za poslední tři desetiletí vzrostl význam metod strukturální analýzy v oblasti výzkumu chování fosilních paliv při spalování a jejich kinetické analýze, což má mimořádný dopad pro průmysl a hospodářství. Jedná se o hodnocení a využívání odpadů při spalování, petrochemické aspekty, a ekologické studie vyhodnocující procesy spontánního spalování. Pyrolýza představuje základní proces spalování, karbonizace nebo zplynování uhlí a studium kinetiky molekul při tomto procesu je zásadní k pochopení tohoto mechanismu a jeho matematické modelování. Historicky první metodou, používanou při studiu tepelného chování a charakteristiku různých fází při karbonizaci a při kinetické studii katalýzy uhlí, byla DTA. DSC byla použita pro výzkum tepelných účinků při procesu pyrolýzy. Tepelná charakteristika

---

<sup>8</sup> U pyrotechniky se využívá principu spalování po vrstvách, tzv. deflagrace, na rozdíl od výbušnin, u kterých spalování vede k detonaci a vytvoření rázové vlny. Rozdíl u spalování pohonných hmot spočívá v produkci plyných produktů, což je základem pro jejich uplatnění v pohonném zařízení. [1]

provedená prostřednictvím TG poskytuje základní informace o pyrolýze a reaktivitě uhlí. Podobného využití nacházejí metody TG a DTA i v oblasti výzkumu chování ropy a surových olejů. [1], [12]

## 1.6 Metalurgie

V této oblasti se můžeme setkat s metodami v širokém spektru využití, např. ke studiu koroze, tavení a tuhnutí, zkoumání mikrostruktury, extraktivní metalurgie, slinování, katalýzy, práškové metalurgie, tenkovrstvé metalurgie, u kompozitních materiálů a mnoha dalších. Z mnoha metod, které byly použity v širokém spektru aplikací, patří TG, DTA a DSC k nejčastěji používaným. [1], [3]

## 1.7 Polymery a plasty

Oblast využití těchto materiálů je velmi rozsáhlá. Pyužití v chemickém, farmaceutickém, biomedicínském, elektronickém průmyslu, nebo také v oblasti elektronických a optických komunikací, pouze zdůrazňuje jejich význam. Využití plastů se velmi rychle rozšiřuje i v dalších interdisciplinárních výzkumných odvětvích, sem patří např. biomateriálové inženýrství, makromolekulární biologie, nanotechnologie, a další. Metody strukturální analýzy jsou zde velmi hojně využívány pro výzkum chemických a fyzikálních vlastností. Konkrétně je možné jmenovat např. termodynamické a tepelné chování, polymerní relaxační procesy, výzkum molekulární dynamiky, krystalizace, tání a degradace kapalně-krystalických polymerů, kopolymerů, různých polymerních směsí, filmů, vláken, elastomerů, atd. [2], [4], [6]

## 1.8 Umění a archeologie

Protože prostředky pro impregnaci nebo k ochraně uměleckých předmětů tvoří především přírodní a syntetické polymery, je zřejmé, že techniky termické analýzy mohou přispět i v této oblasti činnosti. Uplatnění nacházejí při měření tepelných vlastností, termo-oxidační stability polymerů a kompozitních materiálů. Dále pak mohou být použity pro charakterizaci materiálů, a také pro jejich hodnocení v závislosti na stáří nebo i při vyhodnocení jejich degradace při působení vnějších vlivů prostředí. Velikost vzorku je jedním z hlavních problémů při práci s historickými materiály, protože je značně omezená zejména kvůli zachování historické nebo umělecké hodnoty díla. Výběr vzorku je tedy striktně vymezen mimo oblasti, které mohou nést stopy materiálů použitých při předcházejících procesech restaurování díla. Pro tyto účely jsou používány DTMA, DTS, DTA, TM, atd. [1],



[9]

## 1.9 Keramika, sklo a materiály pro elektroniku

Metody strukturální analýzy hrají významnou roli pro charakteristiku anorganických materiálů využívaných v elektronice, nebo při výrobě skel a keramiky. Zejména z toho důvodu, že při syntéze těchto materiálů je využíváno velmi širokého rozsahu teplot. Proto je také důležité hodnocení jejich složení, vlastností a reaktivity jako funkce teploty a času. Kromě klasické analýzy chemického složení, nabízejí možnosti hodnocení průběhu celé řady fyzikálně-chemických procesů. Témata, kterým se analytické metody věnují v této oblasti, jsou spojené s analýzou složení, syntézou, fázovou rovnováhou, reaktivitou a fyzikálními vlastnostmi daných materiálů. Metody termické analýzy jsou používány pro stanovení fázových diagramů a pro detailní studium fázových transformací. DTA a DSC jsou vhodné pro stanovení teploty, spojené s polovodičovými přechody a rovnovážnými přechody kapalina-pevná fáze. Metody, které jsou založeny na skutečných či domnělých změnách hmotnosti materiálu např. TG a TM se používají pro analýzu složení vzorku a pochopení jakým způsobem se pojiva rozkládají při procesu vypalování. Také je možné sledovat uvolněné množství a druhy těkavých plynů prostřednictvím např. prostřednictvím EGA. TM se využívá ke kvantitativnímu vyhodnocení magnetické fáze nebo k charakteristice slitin Co-Ni. TSA se uplatňuje u tradičních keramik ke sledování krystalických poruch a rozkladu, např. u Si. Kritickým parametrem pro další aplikovatelnost, je u keramických materiálů tepelná kapacita, která charakterizuje základní termodynamické vlastnosti materiálu. V tomto případě je žádoucí, aby keramické materiály měly nízkou hodnotu tepelné vodivosti, a tím se docílilo minimalizace tepelných ztrát. Zatímco pro elektroniku je důležité, aby vyzářené teplo bylo v co největší míře eliminováno. Pro tato zkoumání se využívá právě DSC, např. pro vývoj konstrukčních metod a hodnocení mikrostruktury slinutých materiálů. Při zvyšování teploty a v důsledku vibrací atomů téměř všechny materiály podléhají tepelné objemové nebo délkové roztažnosti. U keramik je tato expanze spojována s roztažností pórů. Pro měření tepelné roztažnosti se využívá TD. U strukturálních keramik se těchto dat využívá pro návrh dilatačních spár a u žáruvzdorných keramických materiálů zejména pro hodnocení jejich teplotní odolnosti. Touto metodou se také zjišťuje relativní množství Si nebo kristobalitu<sup>9</sup>, protože velikost změny objemu nebo rozměrů je úměrná jejich množství v keramických

---

<sup>9</sup> Kristobalit je stejně jako křemen krystalickou modifikací oxidu křemičitého. Od křemene se liší velmi světlým zabarvením, vyšší tepelnou roztažností a nižší hmotností a na rozdíl od křemene v přírodě téměř nevyskytuje. Průmyslově využívaný kristobalit se vyrábí synteticky. [43]

materiálech. Náhlé tepelné změny u keramik mohou vést k rozvoji trhlin v mikrostruktuře. TD může být také použita v oblasti výroby optických vláken a jejich použití s elektrooptickými zařízeními, kde je třeba zachovat jednotlivé složky<sup>10</sup> tepelné roztažnosti vyrovnané, pro různá provozní prostředí a pro různé teploty. Současné TM, DTA a DSC umožňují zjistit Curieovu teplotu u magnetických materiálů a umožňují současně stanovit body tání jednotlivých příměsí, např. Pb, Ni. [1], [9]

## 1.10 Uchování energie

Moderní technologie skladování energie jsou předmětem výzkumu téměř ve všech energetických oblastech. V oblasti výzkumu nových materiálů pro využití v latentním tepelném skladování představují metody strukturální analýzy vhodný nástroj pro zkoumání hodnot tepelné kapacity a tepelné vodivosti. Zejména zde nalézá uplatnění DSC a DTA. Výzkum nových materiálů pro použití v klimatizačním zařízení, zkoumá jejich požadované vlastnosti, kterými jsou provozní teploty, přechodové teploty nebo teploty tání nových materiálů, reverzibilní účinky vlhkosti a vlivy nečistot na jejich tepelné chování a stabilitu. Zde jsou ve značné míře využívány metody DSC a TG, pomocí nichž lze určit základní charakteristiky těchto materiálů. Metody mají své místo i ve studiu elektrochemických materiálů pro AKU baterie. Pomocí DSC byla provedena měření pro analýzu tepelného rozkladu elektrolytů a jejich reakce s katodovými materiály nebo tepelného chování v důsledku fázových přechodů. U baterií typu Li-Ion byla také provedena další kalorimetrická měření tepelných vlastností při nabíjení a vybíjení. [1]

## 1.11 Supravodiče

Studie v oblasti supravodičů HTSC<sup>11</sup> jsou zaměřeny na výzkum nových fází a vyšetřování vlastností již známých fází. Nejdůležitějšími tématy, se kterými se metody strukturální analýzy v tomto odvětví potýkají, jsou tepelné rozklady prekurzorů<sup>12</sup> používaných při syntéze, tvorba supravodivé fáze, tepelná stabilita vzorků, stechiometrická analýza kyslíku, a také pro stanovení supravodivého teplotního přechodu. HTSC jsou syntetizovány různými způsoby v podobě prášků, monokrystalů nebo tenkých vrstev a metody TG, DTA, EGA, zde poskytují důležité informace jak pro samotnou syntézu, tak pro charakteristiku samotných HTSC. Formační a krystalizační procesy mohou být zkoumány

---

<sup>10</sup> Tepelná roztažnost krystalů se liší ve smyslu různých os a v závislosti na krystalové struktuře materiálů [1].

<sup>11</sup> Vysoko teplotní supravodič (High Temperature Superconductivity).

<sup>12</sup> Sloučeniny, které se účastní chemické reakce.

díky uvolnění interních plynů, změn hmotnosti a tepla. XRD jsou používány při určování fází vzniklých při žíhání a TD vyšetřuje slinování a trhliny na povrchu. Pomocí DTA je sledován obsah mědi v supravodičích na základě fázových diagramů monokrystalů. Termodynamika supravodičů je zkoumána prostřednictvím DSC, ale těchto studií je poměrně málo, zejména kvůli problémům spojených s měřením při vysokých teplotách. Informace o tlaku par a uvolnění interních plynů poskytují TG a EGA, které jsou dále využívány pro vývoj supravodivých tenkých vrstev. Největší význam je připisován studii o stechiometrii kyslíku, protože obsah kyslíku je velmi úzce spjat se supravodivostí. TM také přispívá ke stanovení supravodivé přechodové teploty. Tyto metody také pohodlně zkoumají reakce s okolními plyny, které mohou vyvolávat na povrchu produkty ovlivňující nebo omezující hodnoty kritické teploty. [1]

## 2 KLASIFIKACE METOD

V této kapitole jsou shrnuty klasifikační podmínky a základní principy jednotlivých metod strukturálních analýz. U vybraných metod, které jsou používány v oblasti diagnostiky elektrotechnologických materiálů, je uveden podrobný popis v kapitole 3. Podrobný popis ostatních metod poskytují např. [3], [13], [14] atd., viz použitá literatura.

### 2.1 Metody termické analýzy

Metody termické analýzy se zabývají změnami různých materiálových vlastností nebo složení vzorku při změně teploty v čase, přičemž teplota vzorku je v daném prostředí programově řízena. Je třeba si uvědomit, že pojem analýza představuje sofistikovanější rozbor než sledování, který popisuje celý proces v průběhu experimentu až po vyhodnocení naměřených dat [15]. Vlastnosti vzorku představují termodynamické vlastnosti (teplota, teplo, entalpie, hmotnost, objem, atd.), materiálové vlastnosti (tvrdost, Youngův modul pružnosti, citlivost, atd.) a další chemické nebo strukturální vlastnosti materiálu [16]. Jednotlivé metody vycházejí téměř z jakékoliv měřitelné vlastnosti studovaného vzorku, u které lze sledovat její závislost na teplotě.

Metody termické analýzy obvykle představují nerovnovážné procesy, protože změny teploty vzorku neprobíhají tak pomalu, aby bylo docíleno tepelné rovnováhy mezi vzorkem a okolním prostředím, a proto je třeba brát v úvahu teplotní zpoždění [17]. Kromě toho, teplota vzorku obvykle není homogenní a podmínky jsou dále ovlivňovány reakcí vzorku např. produkcí nebo spotřebou tepla, změnou jeho hmotnosti, objemu, atd. Zahříváním vzorku v prostředí pece vede k rostoucímu tepelnému pohybu atomů, molekul a iontů, což vede ke změnám ve struktuře (tání, sublimace) nebo k tepelnému rozkladu. Plynné produkty tepelného rozkladu mohou být těkavé, a proto jsou v průběhu procesu měření ze systému odváděny. [15], [18] Sdílení tepla je základní technologickou operací a vlivem změny teploty v experimentálních podmínkách atmosféry pece, nejčastěji pozorujeme tyto procesy [19]:

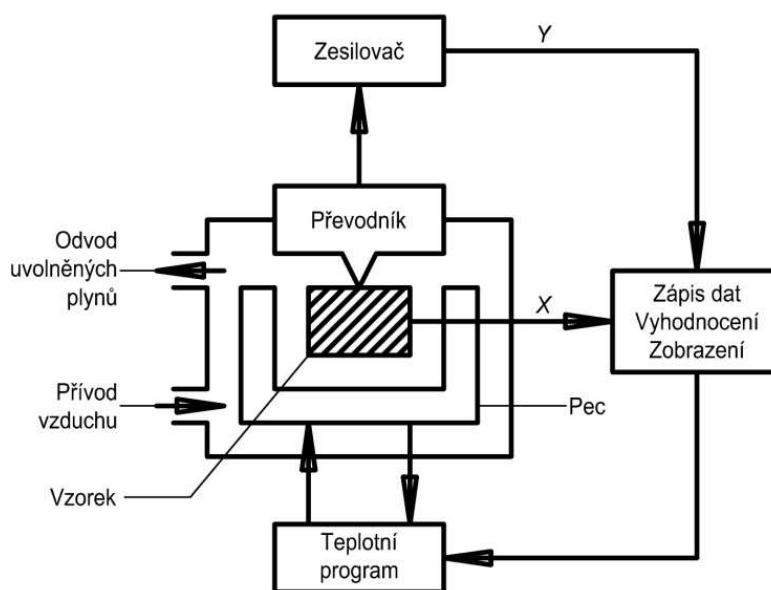
- ohřívání, ochlazování bez změny skupenství,
- fázové přechody – změna původního uspořádání na nové, při daných podmínkách stabilnější (endotermický, resp. exotermický<sup>13</sup> děj bez změny hmotnosti),
- tání – při dosažení bodu teploty tání dochází k narušení vazeb ve vnitřní struktuře látky a uspořádání molekul přechází do neuspořádaného stavu (endotermický děj bez

---

<sup>13</sup> Endotermický děj je doprovázen spotřebou (pohlcováním) energie. Např. endotermický je to děj, který probíhá v neizolované soustavě za současného příjmu tepla z okolí. Jeho opakem je exotermický děj. [18]

změny hmotnosti),

- sublimace, solidifikace – přímý přechod z pevného skupenství na plynné (endotermický děj s hmotnostním úbytkem),
- tepelný rozklad – dochází k redistribuci vazeb a produkty jsou látky odlišného chemického složení od původní (endotermický, resp. exotermický děj s hmotnostním úbytkem).



Obr. 1: Obecné znázornění termoanalytické aparatury [13]

Konstrukční řešení termoanalytických aparatur je obvykle takové, že vzorek je umístěn v prostředí, ve kterém se může teplota měnit předem definovaným způsobem. Záleží na podmínkách přestupu tepla mezi vzorkem a okolním prostředím, resp. jakým způsobem je tato teplota ovlivňována teplotou okolního prostředí. [11] Obecné znázornění typické aparatury je představuje obr. 1 [13]. Teplotní program představuje sled teplotních změn v závislosti na čase. Tyto změny mohou být buď předem nastavené, nebo jsou přizpůsobené chování vzorku, což v podstatě znamená, že pro řízení se využívá zpětnovazební signál přijímaný od vzorku. Teplotní programy mohou být interpretovány jako: [7], [13]

- krokový přechod konstantní teploty na jinou hodnotu, nebo lineární změnou teploty oteplováním nebo ochlazováním,
- modulace konstantní nebo lineární teploty s frekvencí a amplitudou,
- nekontrolované ohřívání nebo ochlazování,
- kombinace nebo sekvence těchto režimů.

Výstupem jsou obvykle integrální interpretace střední hodnoty naměřených výsledků.

Obecně platí, že není možné s přesností zjistit, kde reakce začíná nebo jak rychle se mění krystalická struktura [13]. Jednotlivé metody jsou vždy specificky voleny pro určité reakce nebo přechody. Výsledky mohou být ovlivněny provozními parametry (rychlost ohřevu, tlak, atmosféra v peci, atd.) nebo zkušebními parametry (hmotnost, proporce vzorku, vnitřní struktura, atd.). Právě z těchto důvodů se v praxi stále častěji preferuje využívání simultánních metod, nebo doplnění měření pomocí některé jiné metody. [13], [14]

Primárním kritériem klasifikace<sup>14</sup> metod termické analýzy je předmět analýzy, resp. požadovaná sledovaná změna ve vlastnosti vzorku. Pro některé metody termické analýzy je zaveden sekundární klasifikační systém, ve kterém figuruje závislost na vnějším namáhání vzorku nebo také podle způsobu monitorování, viz tabulka 1. [13], [25], [21]

Statický režim představuje v čase konstantní míru působení na vzorek. Naproti tomu dynamickým režimem se rozumí jakékoliv změny v čase, v jakékoliv míře při působení na vzorek. Průběh těchto změn může být předem programován nebo přizpůsoben konkrétní aplikaci. Definice dynamického režimu poskytuje rozlišovací kritérium, podle konkrétních řídicích programů. Modulovaný režim zde představuje speciální variaci dynamického režimu, ve kterém se předem definovaná změna vyznačuje frekvencí a amplitudou. [20]

Diferenciální metody se používají v případech, při kterých se porovnávají parametry analyzovaného vzorku se shodnými parametry referenčního vzorku a za stejných experimentálních podmínek. Hodnoty parametrů referenčního vzorku jsou známy a jen mírně se odchyľují od parametrů zkoumaného vzorku. Předmětem zkoumání je rozdíl mezi hodnotami zkoumaného a referenčního vzorku. Diferenciální metody mají výhody, které lze stručně shrnout v následujících bodech [13]:

- signál může být zesílen nad úroveň šumu, čímž je docíleno redukce chyb a nejistot měření, nebo k omezení citlivosti měření,
- redukují vnější vlivy na soustavu, které mohou způsobovat poruchy např. v důsledku změn teploty v okolí.

Simultánní metody termické analýzy představují současné použití dvou nebo více technik za stejných experimentálních podmínek. V některých publikacích je možné se setkat s obecným označením STA<sup>15</sup>. Zkratky technik by měly být spojeny lomítkem, případně pomlčkou. Například uvádím typické a velmi časté použití simultánních metod, kterými jsou TG/DTA, nebo TG/DTA/DSC. [21], [22]

---

<sup>14</sup> Důležitý základ definic a názvosloví je výsledkem práce Výboru pro názvosloví mezinárodního konsorcia ICTAC [13].

<sup>15</sup> Simultaneous Thermal Analysis

Požadavky, které musí splňovat měřicí aparatura, obecně vyplývají z předmětu analýzy. Při výběru konkrétního měřicího systému se nejčastěji zohledňují následující charakteristické vlastnosti: [23], [17], [24]

- typ měřicího přístroje (termováhy, dilatometr, atd.) a provedení (blokový systém, nebo volně stojící kelímky, u termováh způsob rozložení zatížení, způsob provedení kompenzace, apod.),
- teplotní rozsah,
- interní atmosféra v peci (plynná, vakuová, tlaková),
- rozsah ohřevu a ochlazení, teplotní časové programy,
- možnost ozáření vzorku,
- pro jaké řízené teplotní programy ohřevu, resp. chlazení je přístroj vhodný a jakou umožňuje rychlost ohřevu, resp. ochlazování,
- využití různých pracovních režimů,
- přístroj je schopen interpretovat první derivaci měřeného signálu,
- speciální možnosti sledování vzorku na místě (optická, akustická),
- možnosti manipulace se vzorkem,
- aparatura je vybavena kalibračním zařízením,
- pokud je přístroj určen pro simultánní měření, je uveden druh měření, např.: DTA/TG, DSC/TMA, TG/EGA.

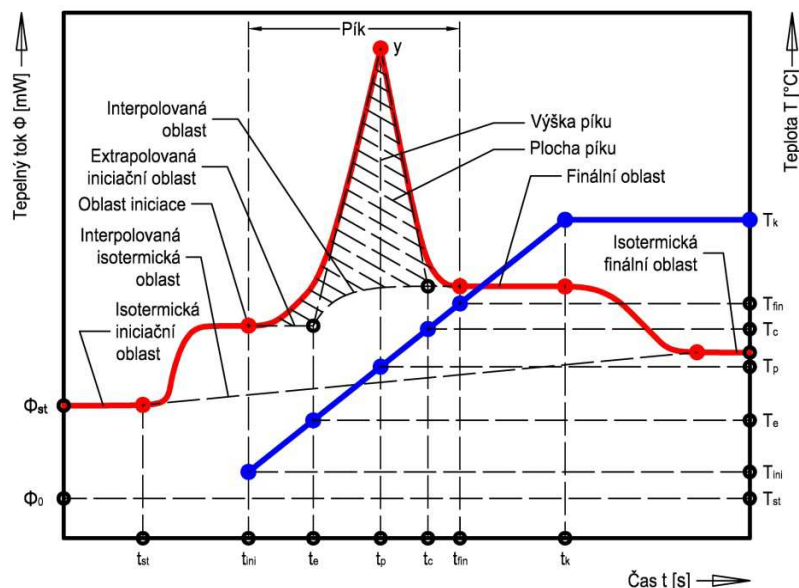
Také je při výběru měřicího systému třeba zohlednit vlastnosti vzorku, což popisují následující body: [23], [17], [24]

- skupenství vzorku (pevné, kapalné, plynné),
- množství vzorku (objem, hmotnost, rozměry a tvary),
- možnost analýzy různých fyzikálně-chemických reakcí,
- statické síly působící na vzorku,
- frekvence, amplituda napětí, kterým je vzorek vystaven.

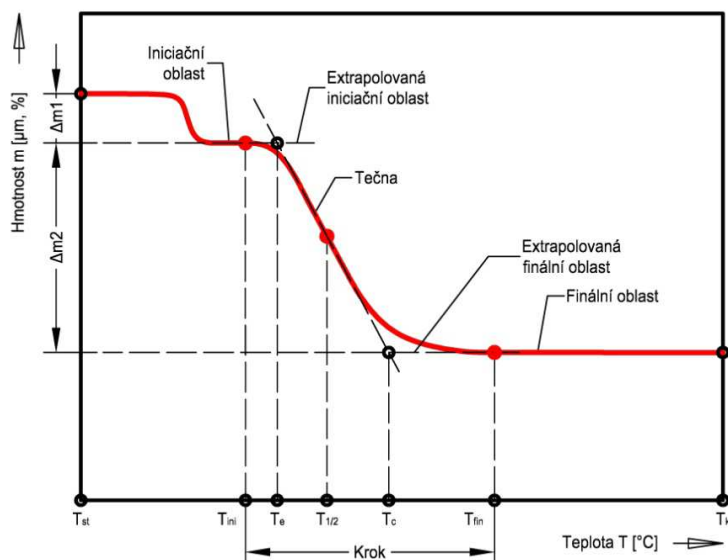
Výsledky měření jsou obecně demonstrovány termoanalytickou křivkou<sup>16</sup> naměřených hodnot, která graficky prezentuje vlastnosti, nebo míru změny vlastností vzorku v závislosti na teplotě nebo času. Obrázky 2 a 3 [13] popisují charakteristické veličiny výsledné termoanalytické křivky v důsledku chování vzorku. Tyto veličiny jsou důležité pro vyhodnocení měření a interpretaci naměřených výsledků.

---

<sup>16</sup> Některé prameny uvádějí označení této závislosti jako termogram, ale od tohoto termínu se postupně upouští [9], [13].



Obr. 2: Příklad termoanalytické křivky s lokálním extrémem (píkem) s vyznačenými charakteristickými hodnotami času ( $t_{st}$  – začátek experimentu,  $t_{ini}$  – doba iniciace,  $t_e$  – doba extrapolované křivky iniciační oblasti a tečny píku,  $t_p$  – doba lokálního maxima píku,  $t_c$  – doba extrapolované finální oblasti a tečny píku,  $t_{fin}$  – doba finální úrovně průběhu křivky,  $t_k$  – konec experimentu), teplot ( $T_{st}$  – teplota na začátku experimentu,  $T_{ini}$  – iniciační teplota,  $T_e$  – teplota extrapolované křivky iniciační oblasti a tečny píku,  $T_p$  – teplota lokálního maxima píku,  $T_c$  – teplota extrapolované finální úrovně a tečny píku,  $T_{fin}$  – teplota finální úrovně průběhu křivky,  $T_k$  – teplota na konci experimentu). Oblasti před a po iniciaci změny představují oblast termické stability vzorku. Teplota iniciační úrovně je taková teplota, u které pozorujeme změnu vlastností vzorku. [13]



Obr. 3: Příklad termoanalytické TG křivky znázorňující krokovou změnu vlastností vzorku s vyznačenými charakteristickými hodnotami teplot ( $T_{st}$  – teplota na začátku experimentu,  $T_{ini}$  – iniciační teplota,  $T_e$  – teplota extrapolované křivky iniciační úrovně a tečny píku,  $T_{1/2}$  – teplota poloviny kroku,  $T_c$  – teplota extrapolované finální úrovně a tečny píku,  $T_{fin}$  – teplota finální úrovně průběhu křivky,  $T_k$  – teplota na konci experimentu) a změn hmotnosti ( $\Delta m_{1,2}$  – dílčí hmotnostní úbytek,  $\Delta m$  – celkový hmotnostní úbytek). [13]



Základem pro spolehlivou prezentaci naměřených výsledků jsou parametry popisující kvalitu měřicího systému, resp. procesu (opakování měření, kalibrace, atd.). Přesnost měření je stanovena standardními metodami výpočtu náhodných a systematických nejistot. Celková nejistota měření ukazuje rozsah hodnot, ve kterém skutečná hodnota leží s vysokou pravděpodobností. Aspekty, díky kterým lze docílit přesnějších výsledků představují: [9], [13], [17]

- použití další (simultánní) měřicí techniky,
- kontrola oboru platnosti termodynamických zákonů,
- porovnání měření s referenčními vzorky se známými vlastnostmi,
- analýza principu měření a možných vlivů provozních podmínek na vzorek.

Společně s výsledky jsou uváděny i dostatečné informace o vzorku, měřicím systému, měřicím postupu, způsobu prezentace výsledků a jejich matematického zpracování, stanovení nejistoty měření, atd. [13]

Tab. 1: Primární a sekundární kritéria klasifikace metod termické analýzy [13], [25], [21]

PRIMÁRNÍ KLASIFIKACE			SEKUNDÁRNÍ KLASIFIKACE		
Předmět analýzy	Název metody	Zkratka	Rozlišovací znaky	Název metody	Zkratka
Teplo	Kalorimetrie				
Teplota	Termometrie				
Teplotní rozdíl	Diferenční termická analýza	<b>DTA</b>			
Tepelný tok	Diferenční skenovací kalorimetrie	<b>DSC</b>			
Hmotnost	Termogravimetrie	<b>TG</b>			
Mechanické vlastnosti a rozměry	Termomechanická analýza	<b>TMA</b>	S působením nebo bez působení síly na vzorek	Termomechanická analýza	<b>TMA</b>
			Speciální případ: Zanedbatelné působení síly	Termodilatometrie	<b>TD</b>
			Působení statické síly	Statická termomechanická analýza	<b>sf-TMA</b>
			Působení dynamické síly	Dynamická termomechanická analýza	<b>df-TMA, DTMA</b>
			Působení modulované síly	Modulovaná termomechanická analýza	<b>mf-TMA</b>
Tlak	Termomanometrie				
Elektrické vlastnosti	Termoelektrická analýza	<b>TEA</b>	S působením nebo bez působení jakéhokoliv vnějšího elektrického pole na vzorek	Termoelektrická analýza	<b>TEA</b>
			Polarizace elektrickým polem	Teplotně stimulovaný proud	<b>TSC</b>

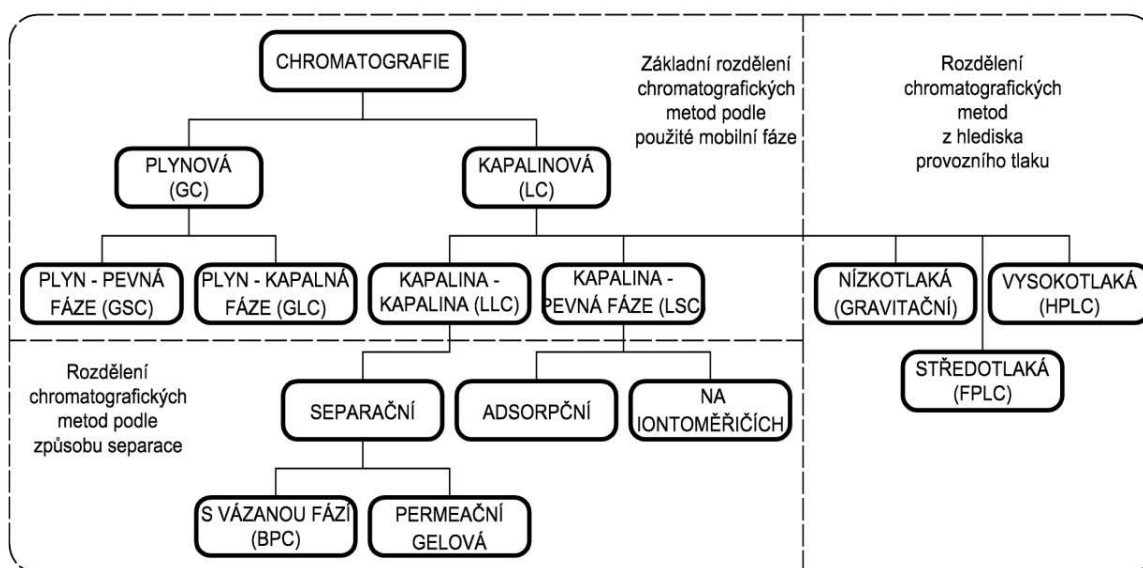
Elektrické vlastnosti	Termoelektrická analýza	<b>TEA</b>	Polarizace střídavým elektrickým polem (dynamický mód)	Teplotně stimulovaný proud střídavým elektrickým polem	<b>ac-TSC</b>
			Speciální případ	Dielektrická termická analýza	<b>DETA</b>
Magnetické vlastnosti	Termomagnetometrie	<b>TM</b>			
Optické vlastnosti	Termooptická analýza	<b>TOA</b>	Intenzita emitovaného záření	Termoluminiscenční analýza	<b>TL</b>
			Intenzita celkového záření je odražena nebo přenášena	Termofotometrická analýza	
			Intenzita záření specifické vlnové délky	Termospektrometrická analýza	
			Měření indexu lomu	Termorefraktometrická analýza	
			Pozorování pomocí mikroskopu	Termomikroskopická analýza	
Akustické vlastnosti	Termoakustická analýza	<b>TAA</b>	Měřeny jsou akustické signály po proniknutí vzorkem	Termoakustická analýza	<b>TAA</b>
			Monitorovány jsou akustické vlny emitované vzorkem	Termosonometrická analýza	<b>TSA</b>
Struktura a chemické složení			Analýza změny v chemickém složení a / nebo v krystalické struktuře a / nebo v mikrostruktuře vzorku	Různé techniky (optické, jaderné, rentgenové, elektrické, atd.)	

			Speciální případ: Použití metody difrakce	Termodifraktometrie	<b>TDA</b>
			Speciální případ: Vyšetření adsorpce interních plynů	Analýza uvolněných plynů	<b>EGA</b>
			Stanovení složení a / nebo interních plynů	Různé metody	
			Sledování pouze množství interních plynů	Detekce uvolněných plynů	<b>EGD</b>
			Stanovení složení	Stanovení uvolněných plynů (např. prostřednictvím plynové chromatografie, hmotnostní spektrofotometrie, atd.)	
			Měření rychlosti uvolňování inertních plynů	Emanační termická analýza	<b>ETA</b>

## 2.2 Separační metody

Moderní separační metody představují chromatografické a elektromigrační techniky, které umožňují rozdělení směsí na jednotlivé složky mezi dvěma fázemi. V současném pojetí se však nejedná o extrakci, ale o chromatografické stanovení látky přímo ve zkoumaných vzorcích. To nám umožňuje efektivně sledovat a stanovovat látky i ve velmi složitých směsích, což by bylo jinými způsoby neproveditelné. Metody jsou založeny na různé migraci molekul v systému dvou fází, z nichž obvykle jedna představuje stacionární fázi a druhá mobilní fázi. Z hlediska kinetiky elementárních částic zastupuje chromatografie kontinuální proces, ve kterém je prouděním narušována rovnováha a difuzí opětovně zaváděna, mezi látkami rozpuštěnými ve stacionární a mobilní fázi. Výsledkem je rozdílná rychlost migrace rozpuštěných látek. [25]

Chromatografické metody jsou založeny na různých principech a jejich hlavním klasifikačním kritériem je skupenství použité mobilní fáze. Nejčastěji se rozlišují dvě hlavní skupiny podle charakteru fází, a to plynová chromatografie (GC) a kapalinová chromatografie (LC). Plynová chromatografie je založena na systému plyn - pevná látka (GSC) nebo častěji plyn - kapalina (GLC). Kapalinová chromatografie pak na systémech kapalina - kapalina (LLC) nebo kapalina - pevná látka (LSC). Kapalinovou chromatografii je možné klasifikovat podle principu separace látek, přičemž rozlišujeme adsorpční, na iontoměničích a separační. [8], [25], [26] Základní rozdělení chromatografických metod ilustruje obr. 4 [8], [22], [26].



Obr. 4: Rozdělení chromatografických metod [8], [22], [26]

Adsorpční chromatografie vychází z odlišných schopností látek se adsorbovat na povrchu pevné fáze, jedná se tedy o systém pevná fáze - kapalina (LSC). V prvním stupni dochází k adsorpci látek, ve druhém stupni jsou látky z vazeb uvolněny, což se provádí buď prostou elucí, nebo vytěsněním roztokem s větší afinitou než navázaná látka. [25], [26]

Chromatografie na iontoměničích představuje systém pevná fáze - kapalina (LSC), jejíž pevnou fází je iontoměnič (ionex), nejčastěji nosič s navázanými nabitými skupinami. Látky ve směsi se pak separují podle počtu ionizovaných skupin a velikosti jejich nábojů. Opět se jedná o dvoustupňový proces, neboť v první fázi se látky podle velikosti neseného náboje na ionexu<sup>17</sup> zachytí a ve druhé fázi musí být z ionexu vytěsněny sloučeninami (elucí) s větší afinitou k ionexu nebo změnou pH, přičemž dojde ke změně nábojů. [25]

Separční (rozdělovací) chromatografie probíhá v systému dvou navzájem nemísitelných kapalin (LLC) a k separaci dochází na základě odlišnosti rozdělovacích koeficientů. Protože v průběhu procesu nedochází k vazbě rozpuštěných látek na některou z fází, jedná se o proces jednostupňový. Jedna z kapalných fází se zakotví na inertní pevný nosič a stane se tak fází stacionární, zatímco druhá fáze přes tuto fázi přetéká a představuje tedy mobilní fázi. Při normálním uspořádání je stacionární fází vodná fáze nebo fáze mísitelná s vodou, fází mobilní je fáze nepolární. Nosiče stacionární fáze představují látky, které jsou schopny adsorbovat značné procento vody, aniž by se změnilo jejich skupenství (např. neklížený papír, silikagel, atd.). Toto uspořádání umožňuje separovat směsi látek rozpustných ve vodě. Látky rozpustné v nepolárních rozpouštědlech je třeba separovat při tzv. chromatografii s převrácenou fází, při níž se ze stacionární fáze stává fáze nepolární. Problémem byly inertní nosiče pro tento druh chromatografie, což řeší tzv. chromatografie s vázanou fází (BPC). Stacionární fáze, která je v případě výše uvedených metod zakotvena slabými silami na inertním nosiči, se v tomto případě na nosič váže kovalentními vazbami. K tomu se ovšem používají speciální nosiče (modifikovaný silikagel). Speciálním případem rozdělovací chromatografie je permeační gelová chromatografie, kdy je nosičem stacionární fáze gel a stacionární i mobilní fází je voda. Stacionární fáze je však uzavřena v gelu, čímž je zajištěna vzájemná nemísitelnost. Díky tomu se zcela mění charakter separace, neboť separaci podle rozdělovacího koeficientu podléhají pouze látky, které proniknou póry gelu ke stacionární fází, a proto probíhá separace dle tvaru a velikosti molekul látek ve směsi. [8], [25]

---

<sup>17</sup> Ionex je měnič iontů (také se používá termín iontoměnič). Jedná se o vysokomolekulární látku s dostatečnou pórovitostí, jejíž základní skelet na povrchu nese náboj. V praxi používané ionexy jsou nejčastěji na bázi styrenu, polyakrylátu, fenolformaldehydových pryskyřic a podobně. [44]

V průběhu posledních dvou desetiletí doznala kapalinová chromatografie značného pokroku a byly vyvinuty nové, vysoce efektivní chromatografické materiály, což umožnilo provádět chromatografii za zvýšeného nebo vysokého tlaku. Tak se vyvinul typ chromatografie, který je označován jako vysokotlaká (vysoceúčinná) kapalinová chromatografie HPLC (high performance liquid chromatography). Tato metoda však neznamena pouze pokrok ve zvýšení výkonnosti metody, ale představuje typ chromatografie na kvalitativně vyšší úrovni než chromatografie nízkotlaká. Přitom principy separace zůstávají stejné jako u chromatografie nízkotlaké. Je patrné, že z provozního hlediska můžeme chromatografické metody dělit podle provozního tlaku na: [8], [25], [27]

- chromatografii nízkotlakou (gravitační),
- chromatografii středotlakou FPLC (Fast Protein Liquid Chromatography) - do 3 MPa,
- chromatografii vysokotlakou HPLC - 7-20 MPa.

Podle způsobu umístění pevné fáze rozlišujeme chromatografii na sloupci a chromatografii v tenké vrstvě. Chromatografie v tenké vrstvě (TLC) se používá velmi zřídka jako prostředek kvantitativního, resp. semikvantitativního stanovení, avšak častěji slouží jako prostředek identifikace látek ve směsi [8]. Používá se převážně k separaci za normálního tlaku. Při TLC se chromatografický materiál rozetře v tenké vrstvě na desku z inertního materiálu (sklo, hliníková folie, atd.). Na desku se nanese vzorek, deska se pomocí filtračního papíru či papírové vaty napojí na mobilní fázi, která pak přetéká přes stacionární fázi. Když mobilní fáze dojde k okraji desky, deska se vyjme, usuší a separované látky se musí na desce zviditelnit (je vytavena barevné reakci podle typu separovaných látek). [25], [26], [27]

Vybavení potřebné pro sloupcovou kapalinovou chromatografii se velice liší podle typu chromatografie, který budeme provádět. Zařízení pro nízkotlakou (gravitační) chromatografii je nenáročné a představuje ji skleněná nebo plastová kolona z průhledného materiálu. Naproti tomu, zařízení pro HPLC je poměrně nákladné. Dnešní řešení chromatografických laboratoří je pro nízkotlakou chromatografii automatizováno, což umožňuje práci bez přítomnosti obsluhy. Nejmodernější přístroje tohoto typu jsou plně řízeny průmyslovými počítači a zaručují přesné a rychlé výsledky. Instrumentaci pro chromatografii v podstatě tvoří: [8], [25], [27], [26]

- kolona s chromatografickým materiálem,
- aplikátor vzorku,
- čerpadlo a reservoár na mobilní fázi,
- gradientový mixér,
- detektor,

- jímač frakcí - výstup analyzovaných dat.

## 2.3 Spektrometrické metody

Spektrometrické metody představují rozsáhlou skupinu analytických metod, které zkoumají interakce mezi různými druhy energie<sup>18</sup> a hmotou, jejichž cílem je určení látky na základě pozorovaných interakcí. Základem těchto metod je zejména teorie kvantové fyziky, kterou přehledně shrnuje např. [18]. Z porovnání metod je patrné, že na základě způsobu interakce mezi zářením a látkou můžeme rozlišovat dvě základní skupiny. První skupinu tvoří metody, při kterých dochází k výměně energie mezi zkoumanou látkou a zářením, přičemž druhou skupinu tvoří ty metody, u kterých zkoumaná látka pouze určitým způsobem ovlivňuje vlastnosti jím procházejícího záření, ale nedochází k výměně energie. [8], [28]

Základním kritériem pro klasifikaci metod, při kterých dochází k výměně energie mezi zkoumanou látkou a zářením, je hledisko, zda při výměně této energie dochází k absorpci nebo emisi záření látkou nebo k jinému jevu, který s těmito reakcemi souvisí, např. luminiscence, fluorescence. Při absorpci<sup>19</sup> látka pohlcuje záření určité vlnové délky, které představuje energetické kvantum, přičemž je zkoumána velikost a charakter této absorpce. Tato energie je pohlcována v každé metodě různými absorbenty, např. valenčními elektrony atomů u atomové absorpční spektrometrie (AAS), vnitřními elektrony při rentgenové absorpční spektrometrii, vazebními i nevazebními elektrony při molekulové absorpční spektrometrii v ultrafialové nebo viditelné oblasti nebo při absorpci dochází ke změně vibračního a rotačního stavu molekuly při infračervené molekulové spektrometrii. Podle vlnové délky nebo také podle frekvence absorbovaného záření lze látku identifikovat nebo určovat její strukturu. Na základě velikosti měřené absorpce je pak možné určit množství této látky. V úvahu je však nutné brát ohled na skutečnost, že část absorbovaného záření je rozpuštěna a část rozptýlena nebo odražena. Při absorpční spektrometrii je žádoucí minimalizovat právě rozptýlení, resp. rozpuštění záření. Existují však metody, které jsou přímo založeny na měření rozptylu záření zakalenými vzorky (nefelometrie, turbidimetrie) nebo odrazu záření na povrchu vzorků (reflexní metody). Pro hodnocení velikosti absorpce se využívá měření propustnosti a odvozených veličin, přičemž je hodnocena jejich závislost na vlnových délkách záření, o čemž vypovídá tzv. absorpční spektrum, ve kterém jsou znázorněny jednotlivé energetické přechody. [8], [28], [29]

---

<sup>18</sup> Historicky se jedná o záření elektromagnetického charakteru, v současnosti se tato definice zobecňuje na interakci mezi hmotou a jinými druhy energie.

<sup>19</sup> V tomto významu se jedná o interakci látky se zářením o hodnotě  $h \cdot \nu$ .



Při měření absorpce je propustnost  $T$  (transmitance) poměrem toku  $\Phi$  monochromatického záření propuštěného látkou (po absorpci) k toku vstupujícího záření  $\Phi_0$  [28]

$$T = \frac{\Phi}{\Phi_0}, T \in \langle 1; 0 \rangle [\%]. \quad (1)$$

Absorptance  $\alpha$  je podíl toku absorbovaného monochromatického záření a toku vystupujícího záření [28]

$$\alpha = \frac{\Phi_0 - \Phi}{\Phi_0} = 1 - T, \alpha \in \langle 0; 1 \rangle [\%]. \quad (2)$$

Absorbance  $A$  toku monochromatického záření je definována [28]

$$A = \log \frac{\Phi_0}{\Phi} = -\log T, A \in \langle 0; \infty \rangle [-]. \quad (3)$$

Pásky mají většinou charakter Gaussových křivek a jsou charakterizovány amplitudami vlnové délky a jejich intenzitou, kterou představuje výška píku, vyjádřená absorbcí nebo propustností. Často se také vyhodnocuje pološířka pásu, která je důležitá pro volbu vhodné štěrbinu nebo filtru. Pro účely kvantitativního hodnocení se v absorpčních metodách využívá vztahu mezi absorbcí  $A$ , počtem částic  $N$  absorbujících monochromatické záření v jednotce objemu a tloušťce absorbentu  $l_a$

$$A = a_\lambda \cdot l_a \cdot N [-], \quad (4)$$

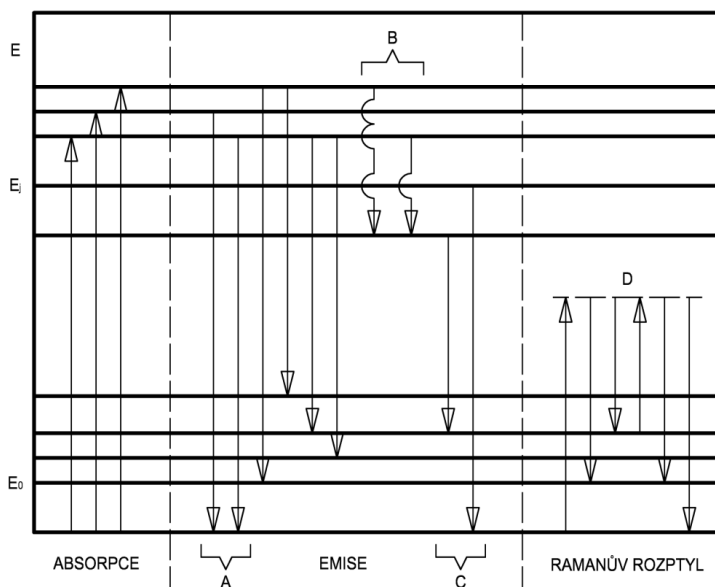
kde  $a_\lambda$  je monochromatický absorpční koeficient. [28]

Při emisi je látka dodáním energie převedena (excitována) do vyššího energetického stavu a po té přechází spontánní emisí na některý nižší nebo základní energetický stav. Přitom emituje záření, které je pro ni charakteristické. Jestliže látka přejde do základního stavu, a při tom emituje záření o stejné frekvenci, které přijala, jedná se o tzv. rezonanční emisi. Prakticky existuje několik možností, jak lze tohoto jevu dosáhnout: [28]

- dodáním tepla,
- vybuzením látek urychlenými částicemi s vysokou energií,
- elektromagnetickým zářením, tzn. pohlcením fotonů.

Základem atomové emisní spektrometrie je sledování emise záření excitovaných atomů v oblasti rentgenového, ultrafialového nebo viditelného záření. U některých látek však po absorpci dochází k přechodu z vyšších energetických stavů do nižších složitějším mechanismem, při kterém mohou excitované částice podléhat kolizím s jinými částicemi bez emise záření a až po té se vrací do základních energetických stavů emisí záření, což je

označováno pojmem fluorescence, na které jsou založeny metody atomové / rentgenové / molekulární fluorescenční spektrometrie, viz obr. 5 [22], [28]. Vlnová délka fluorescence je zpravidla větší než vlnová délka absorbovaného záření. U molekulové spektrometrie se uvádí časový interval mezi absorpcí a reemisí, tzv. dosvit<sup>20</sup>. Zvláštní typ je Ramanův rozptyl, při kterém rozptýlené záření získá jinou vlnovou délku než dopadající záření. Výměna energie se obecně řídí na základě určitých spektroskopických (výběrových) pravidel, které vycházejí z kvantové kvantové mechaniky. Některé přechody podle těchto zákonů probíhají s velkou pravděpodobností (přechody jsou dovolené) a intenzita měřeného signálu je poměrně velká. U zakázaných přechodů jsou přechody málo intenzivní nebo neprobíhají vůbec. Spektrometrické metody v této skupině můžeme označit jako metody, které se zabývají vznikem, měřením a interpretací energetických spekter, vznikající při absorpci, resp. emisi záření nebo částic. [28], [29], [30]



Obr. 5: Schéma absorpce, emise, fluorescence a Ramanova rozptylu v molekulách: a) rezonanční emise, b) kolizní deaktivace (nezářivý přechod), c) fluorescence, d) energie. [22], [28], [30]

Druhým kritériem pro klasifikaci metod, při kterých dochází k výměně energie mezi zkoumanou látkou a zářením, je hledisko, zda při absorpci nebo emisi dochází ke změně energie atomů, molekul nebo hmotnosti zkoumané látky. U metod atomové spektrometrie, mezi které patří emisní spektrální analýza, plamenová fotometrie, atomová absorpční a fluorescenční spektrometrie, dochází k přeměně zkoumané látky do plynného atomárního stavu a pozorujeme emitované nebo absorbované záření, které odpovídá změně energetického stavu elektronů v atomech látky. Při rentgenové emisní / absorpční / fluorescenční spektrální

<sup>20</sup> U fosforence je dosvit  $10$  až  $10^{-4}$  s, u fluorescence je kratší v rozmezí  $10^{-8}$  až  $10^{-4}$  s [28].

analýze je sice vzorek v molekulární formě, ale energetické změny probíhají u vnitřních elektronů. Vzniká tak čárové spektrum, které se sestavuje na základě jednotlivých tenkých linií, u nichž jsou vyvolány přechody mezi jednotlivými elektronovými stavy atomů. U metod molekulové spektrometrie, např. ultrafialová / viditelná / infračervená, dochází při absorpci záření ke změně energetického stavu celé molekuly. Absorpční spektrum je pak tvořeno odlišně širokými pásy, které jsou dány současnou změnou elektronového, vibračního nebo rotačního stavu molekuly. U metod nukleární magnetické a elektronové paramagnetické rezonance, dochází za jistých podmínek, za změny energetického stavu k absorpci záření částicemi atomů, avšak počet, tvary a polohy energetických pásů jsou ovlivněny celou molekulou. Tyto metody mohou vedle kvalitativních, resp. kvantitativních informací poskytnout i cenné údaje o struktuře molekul. [28], [30]

Třetím hlediskem klasifikace spektrometrických metod je klasifikace na základě oblasti vlnových délek (nebo také vlnočtů a frekvence) emitovaného, resp. absorbovaného záření nebo energie, které znázorňuje obr. 6. [8], [28], [30]

Energie E [eV]	10 <sup>4</sup> 10 <sup>2</sup> 10 <sup>0</sup> 10 <sup>-2</sup> 10 <sup>-4</sup> 10 <sup>-6</sup>							
Vlnočet $\tilde{\nu}$ [1/cm]	10 <sup>8</sup> 10 <sup>6</sup> 10 <sup>4</sup> 10 <sup>2</sup> 10 <sup>0</sup> 10 <sup>-2</sup>							
Frekvence $\nu$ [Hz]	10 <sup>18</sup> 10 <sup>16</sup> 10 <sup>14</sup> 10 <sup>12</sup> 10 <sup>10</sup>							
Vlnová délka $\lambda$ [m]	0,1.10 <sup>-9</sup> 2.10 <sup>-7</sup> 4.10 <sup>-7</sup> 8.10 <sup>-7</sup> 2,5.10 <sup>-6</sup> 25.10 <sup>-6</sup> 5.10 <sup>-4</sup> 1.10 <sup>-2</sup> 1							
Záření	Rentgenové	Vakuové Ultrafialové	Blízké Viditelné	Blízké	Střední	Daleké Infračervené	Mikrovlné	Radiofrekvenční
Děje	Přechody elektronů na vnitřních orbitalech	Přechody elektronů na vnějších orbitalech		Molekulární oscilace a rotace		Přechody mg. momentu, změny spinu	Přechody mg. momentů v jádru	
Metody	Rentgenová spektrometrie	Ultrafialová a Optická spektrometrie		Infračervená spektrometrie		Elektronová paramagnetická rezonance	Nukleární magnetická rezonance	

Obr. 6: Přehled oblastí elektromagnetického záření [22], [28]

### 3 METODY STRUKTURÁLNÍ ANALÝZY V DIAGNOSTICE ELEKTROTECHNICKÝCH MATERIÁLŮ

Řešení současných elektrických zařízení představuje ucelený systém, který je tvořen z nejrůznějších materiálů. Degradacnímu procesu jsou nejvíce vystaveny prvky tohoto systému, obsahující organické komponenty, které jsou vystaveny působení vnějších vlivů, provozu zařízení nebo samotnému výrobnímu procesu. Degradacnímu procesu také velmi významně přispívá proces stárnutí nebo opotřebení materiálu, při kterých dochází ke změnám a zásadnímu ovlivňování vlastností materiálu. [22] Významné vlivy lze pro potřeby této práce v souvislosti s popisem následujících metod shrnout do několika níže uvedených bodů: [22], [31]

a) Vlivy prostředí:

- teplota okolí – je proměnlivá, působením tepla společně s kyslíkem většinou dochází k termooxidačním procesům,
- vlhkost – je zdrojem volných nosičů elektrického náboje a vede ke zhoršení elektrických vlastností,
- záření – energie záření roste s jeho frekvencí,
- chemické ovlivnění.

b) Vliv provozního namáhání:

- elektrické namáhání,
- mechanické namáhání,
- tepelné namáhání.

Prostřednictvím metod strukturální analýzy lze úspěšně modelovat podmínky těchto procesů a tím analyzovat chování materiálů při experimentálních podmínkách. [22]

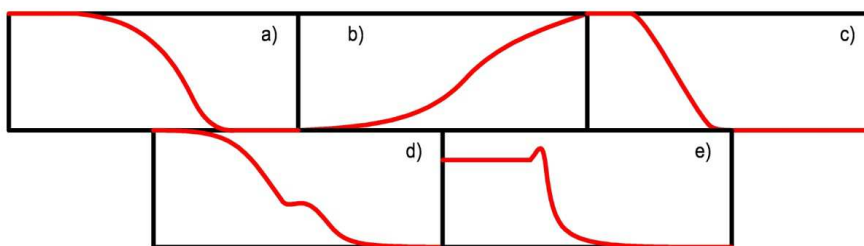
#### 3.1 Termogravimetrie (TG)

Termogravimetrie (TG) je experimentální technika, při které je sledována závislost změny hmotnosti vzorku jako funkce teploty, při řízeném teplotním programu. Tato metoda byla definována asociací ICTAC. Vzorek je obvykle zahříván při konstantní rychlosti ohřevu (tzv. dynamické měření) nebo je ohříván konstantní teplotou (tzv. izotermické měření), ale může být také podroben analýze podle nelineárního teplotního programu. Volba teplotního programu závisí na druhu požadovaných informací o vzorku. Atmosféra v peci hraje také důležitou roli, může být reaktivní, oxidační nebo inertní, přičemž změny atmosféry v peci jsou v průběhu experimentu také přípustné. Výsledky TG mohou být prezentovány různými

grafickými způsoby, nejčastěji jsou však interpretovány formou termoanalytických TG křivek, ve kterých je hmotnostní úbytek, resp. přírůstek  $\Delta m$ , vyjádřený procenty nebo  $\mu g$ , v závislosti na teplotě  $T$  nebo čase  $t$ . Alternativní nebo doplňkovou interpretaci výsledků představuje vyjádření první derivace podle teploty, resp. času. Takto vyjádřená závislost je označována jako termoanalytická DTG křivka. Lokální extrémy termoanalytické křivky TG, resp. DTG popisují zásadní změny jedné nebo několika různých příčin reakce nebo reakcí s okolní atmosférou. Tyto vlivy, které představují jednotlivé kroky na TG křivce, mohou způsobit přírůstek nebo úbytek hmotnosti vzorku. [3], [7], [13] Mezi tyto procesy patří: [7]

- odpařování těkavých látek, sušení, adsorpce a desorpce plynů, vlhkosti, atd.,
- oxidace kovů,
- oxidační rozklad organických látek,
- uvolnění interních plynů při tepelném rozkladu v inertní atmosféře,
- u organických sloučenin proces známý jako pyrolýza nebo karbonizace<sup>21</sup>,
- u některých feromagnetických materiálů dochází ke ztrátám magnetických vlastností vlivem teplotních změn (Curieova teplota), mizí spontánní uspořádání elektrických dipólů feroelektrika,
- absorpce nebo ztráta vody při analýze vlhkosti.

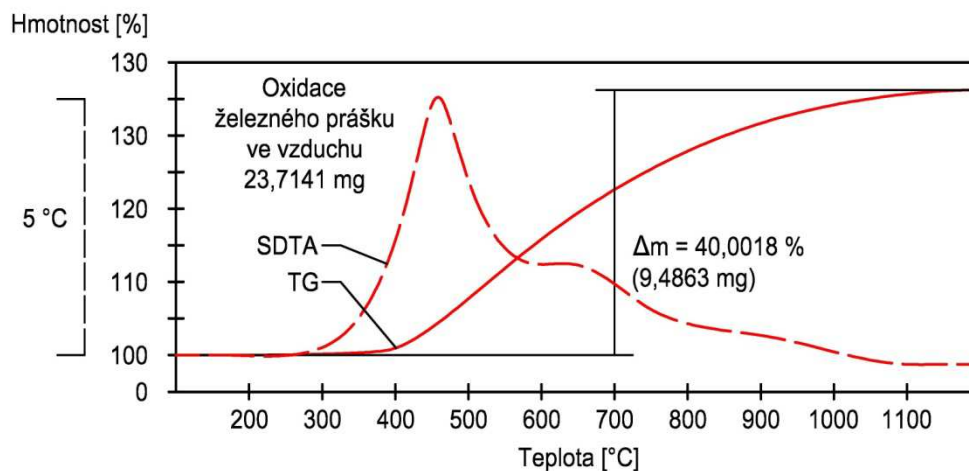
Na obr. 7 jsou znázorněny typické průběhy TG křivek vybraných chemických reakcí. Obr 7 a) znázorňuje krok způsobený dílčí rozkladovou reakcí, která má za následek úbytek hmotnosti. Šířka tohoto kroku může být až okolo 100 K a vývoj reakce je obvykle velmi pomalý z oblasti tepelné stability TG křivky. Inflexní bod je přibližně v 60 % přechodu. Poloměr zakřivení na konci reakce je výrazně menší než na začátku reakce. [7]



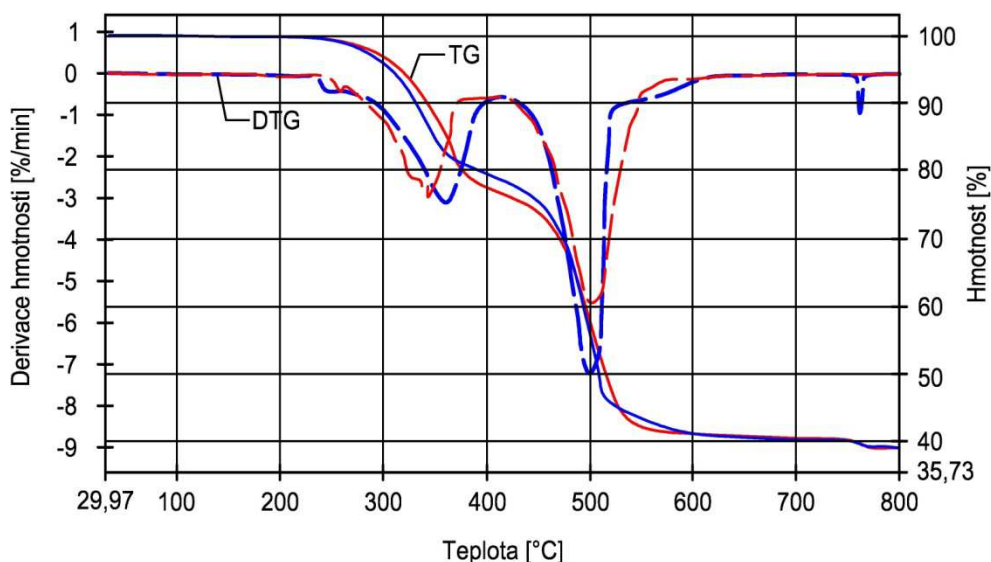
Obr. 7: Typické průběhy TG křivky u vybraných chemických reakcí: a) hmotnostní úbytek, b) oxidační reakce u kovů projevující se hmotnostním přírůstkem, c) difuzní reakce hořlavých látek, d) víceúrovňová rozkladová reakce, e) rozkladová reakce doprovázená výbušnou reakcí. [7]

<sup>21</sup> Pyrolytický rozklad organických látek za nepřístupu vzduchu a za vzniku tuhých, kapalných a plyných produktů. Podle konečné teploty rozkladu je karbonizace, například uhlí, nízkotepelná (do 600°C) a karbonizace vysokotepelná (do 1200°C). [45]

Oxidační reakci kovů znázorňuje obr. 7 b). Tyto reakce obvykle vedou k přírůstku hmotnosti, což ovlivňuje charakteristické vlastnosti vzorku např. Curieova teplota. Příklad analýzy oxidace železného prášku ilustruje také obr. 8. Difúzně řízenou reakci procesu spalování s téměř konstantní rychlostí znázorňuje obr. 7 c). Limitujícím faktorem je zde doprava reaktantů a příslušných meziproductů vzniklých při pyrolýze. Rozkladové reakce probíhají v několika krocích nebo jsou doprovázeny výbušnou reakcí, což ilustrují obr. 7 d), e) a obr. 9. [7]



Obr. 8: Příklad chemické reakce s přírůstkem hmotnosti. Železný prášek váže až 40 % kyslíku ze vzduchu a vznikají tak  $Fe_3O_4$  a  $Fe_2O_3$ . SDTA křivka potvrzuje, že se jedná o exotermní reakci. Rychlost ohřevu  $20\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ . [7]



Obr. 9: Průběhy TG a DTG křivek dvou oheň retardujících plášťů kabelů. Rychlost ohřevu  $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ , v rozmezí teplot 20 až 750 °C. [7]

### 3.1.1 Termomagnetometrie (TM)

S TG velmi úzce souvisí termomagnetometrie (TM), při které je vzorek vystaven působení gradientu magnetického pole. TM umožňuje sledovat reakce nebo postupy, které se však reálně neprojevují na změně hmotnosti, ale je zkoumána právě její zdánlivá změna. Tato zdánlivá změna je způsobena magnetickou přitažlivostí nebo odporem, v důsledku slabších diamagnetických nebo paramagnetických interakcí. Silnější interakce jsou patrné pouze u feromagnetických nebo u ferimagnetických materiálů [13]. Intenzita aplikovaného magnetického pole přímo souvisí s účelem měření. Pro zjištění Curieovy teploty  $T_c$  se využívá pouze slabší intenzity, potřebné pro zaznamenání zdánlivé změny, silnější intenzita je v tomto případě nežádoucí. Avšak pro určení vzniku magnetických meziproductů nebo finálních výrobků se pak gradient intenzity magnetického pole postupně zvyšuje. Při působení magnetického pole se také zohledňuje vliv na přesnost mikrovah. [14], [20]

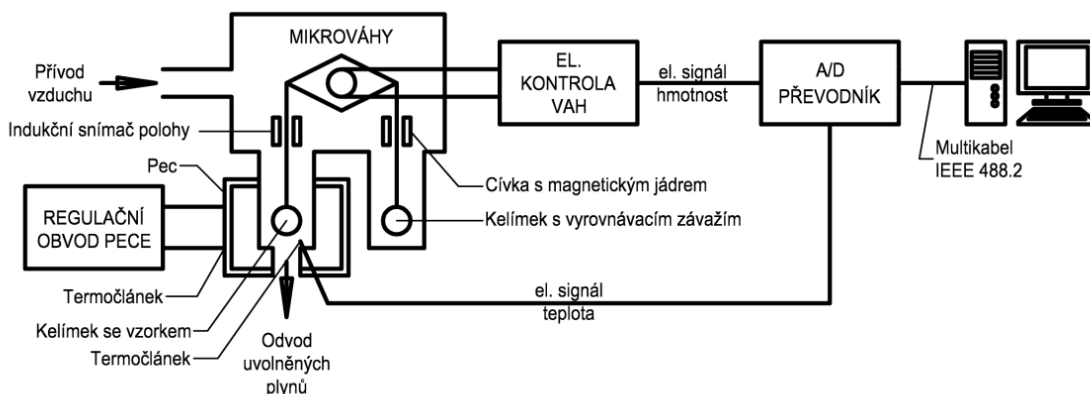
### 3.1.2 Analýza a detekce uvolněných plynů (EGA a EGD)

Další velmi blízce příbuznou metodou související s TG je metoda analýzy uvolněných plynů (EGA) a později vyvinutá metoda detekce uvolněných plynů (EGD). EGA je používána zejména pro identifikaci uvolněných interních plynů a může být jak kvantitativní, tak kvalitativní, zatímco EGD je přímo analogická k TG a v podstatě stanoví jen přítomnost plynných produktů. Tyto metody bývají převážně přímým doplňkem TG a prakticky lze říci, že měří stejnou změnu hmotnosti, avšak jiným způsobem. Důležitým aspektem je také skutečnost, že EGA přímo identifikuje sloučeniny v porovnání s TG, která zjišťuje míru změny hmotnosti. [6], [9], [17]

### 3.1.3 Konstrukční uspořádání

Typické řešení TG aparatury znázorňuje obr. 10 [17]. Vzorek je umístěn na žáruvzdorném kelímku, v provedení z keramiky nebo platiny, který je zavěšen na vysoce citlivé mikrováhy v horké zóně pece. Pec může být z pohledu mikrovah v různých pozicích, přičemž zejména záleží na výrobcí konkrétní aparatury. Nejčastěji používané uspořádání je horizontální nebo vertikální pozice. Moderní mikrováhy mají otočný čep a jsou elektronicky kompenzovány nulovacím detekčním zařízením, obvykle permanentním magnetem a pohyblivou cívkou pro obnovení rovnováhy. Řídicí systém mění proud, který prochází cívkou, aby se pokusil udržet rovnovážnou polohu, čímž je zabráněno pohybu kelímku se vzorkem i v důsledku hmotnostního přírůstku, resp. úbytku. Teplota se v systému měří

pomocí termočlánu, který je umístěn v bezprostřední blízkosti vzorku. Měření je však prováděno bezkontaktně, aby nepřekážel vahadlu ve volném pohybu. Tento měřicí systém



Obr. 10: Typické řešení TG aparatury [17]

bývá také označován jako termováhy. [13], [17]

Pece jsou konstruovány pro potřebný teplotní rozsah, obvykle pro maximální teploty 1100 °C (s topnými tělíska ze slitin NiCr nebo kaňhal, navinutých na keramickém nebo křemíkovém jádře) nebo až 1600 °C (platinové nebo slitiny platiny a rhodia). Rychlost ohřevu bývá od zlomků stupně až 100 °C/min. Moderní zařízení může dosáhnout ochlazení v kontrolovaném poměru, stejně jako topení, což nabízí i řešení složitějších teplotních režimů v držení požadované konstantní teploty po naprogramovanou dobu a pak obnovení růstu teploty. Pro ochlazování se používá kapalného dusíku. [17]

Systém regulace atmosféry pece umožňuje provádět experimenty v jiné atmosféře, vyžaduje-li to experiment, a současně zajišťuje čištění vnitřního prostoru pece. Obvykle se využívá inertního plynu, jako je dusík nebo argon, ale v některých případech se můžeme setkat se záměrným využitím reaktivního plynu. [13]

Teplota v prostoru pece je měřena také prostřednictvím termočlánu a je zavedena do regulačního obvodu. Termočlánek musí být schopen reagovat rychle na změnu teploty pece, protože v důsledku zpoždění může dojít k teplotním výkyvům namísto trvalého lineárního zahřívání. Z tohoto důvodu je měření teploty umístěno co nejbližší k topnému tělíska. Řídicí jednotka umožňuje přepínání měřících rozsahů, kalibraci termovah, tlumení vibrací nebo výkyvů. Výstupem z řídicí jednotky je elektrický signál v řádu mV, který se mění podle hmotnosti vzorku. Původně byla data zaznamenávána zapisovačem, v současnosti využívá průmyslového počítače. Analogové signály, které představují údaje o teplotě a hmotnosti jsou graficky prezentovány na zobrazovači. [7], [17]



### 3.1.4 Kalibrace

Hlavním důvodem kalibrace je minimalizace systematických chyb. Kritické veličiny pro TG jsou hmotnost, teplota a čas. [7]

### 3.1.5 Ovlivňující faktory měření

Klíčovými faktory přímo ovlivňující výsledky analýzy jsou: [7]

- parametry metody – rychlost ohřevu, atmosféra,
- příprava vzorku – velikost, homogenita a morfologie vzorku,
- výběr velikosti a tvaru kelímku,
- vliv vztlaku a plynu na aparaturu,
- změny ve fyzikálních vlastnostech vzorku při měření.

### 3.1.6 Typické aplikace

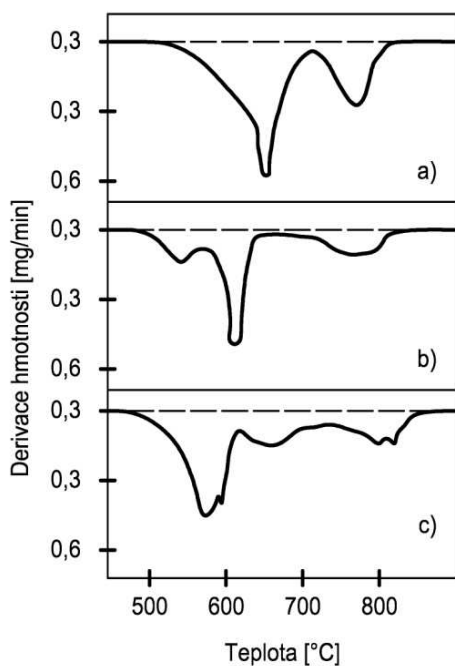
TG je vhodná pro kvantitativní analýzu hlavních složek izolačních materiálů, zejména polymerů. V zásadě je možné rozlišit následující hlavní oblasti: [7], [22]

- identifikace polymerů a určení jejich teplotní stability,
- určit množství těkavých látek, aditiv (např. změkčovadla) a vlhkosti,
- analyzovat anorganická plniva a popel,
- určit teplotu oxidace kovů.

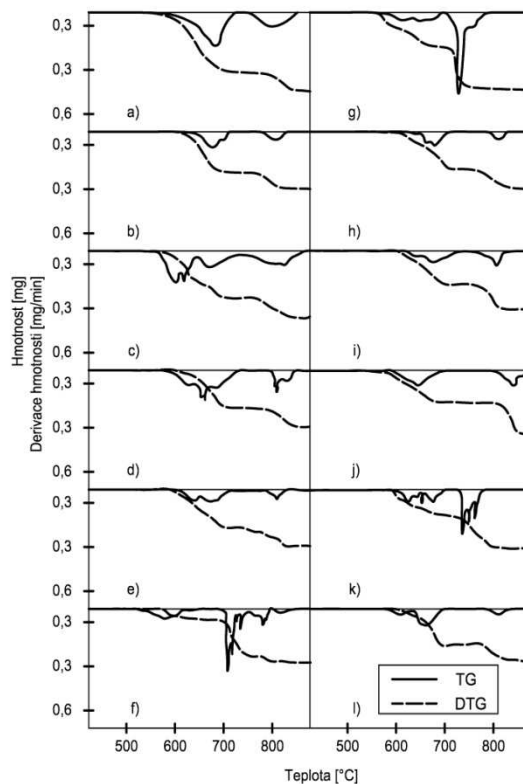
### 3.1.7 Příkladové studie

Autoři uvádějí ve svém příspěvku [32] využití TG, resp. DTG při srovnání tepelných rozkladových reakcí polymerů s různým obsahem aditiv. Obr. 11 a) znázorňuje termoanalytickou křivku DTG termoplastického polymeru akrylonitril-butadien-styrenu (ABS). Obr. 11 b) ilustruje průběh křivky DTG u ABS se 40% příměsí trihydrátu hydroxidu hlinitého  $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , kdy se polymer rozkládá ve dvou hlavních fázích. Tato přísada má na ABS prakticky dvojitý účinek. Snižuje jeho termickou stabilitu a je příčinou třetí etapy termického rozkladu. Obr. 11 c) popisuje chování ABS s 22,5% příměsí decabromobiphenilu DBB a 7,5% příměsí oxidu antimonitého  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Podrobnější rozbor znázorňují obr. 12 a) až l), na kterých jsou znázorněny termické rozkladové reakce různých materiálů. Některé z uvedených příkladů jsou s oheň retardujícím účinkem. [32]

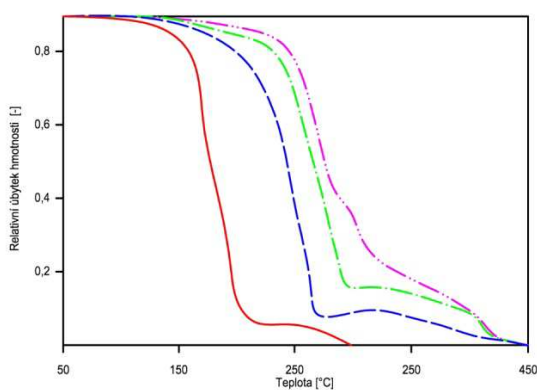
Obr. 13 poskytuje jednoduchý příklad oxidace a vlivu rychlosti ohřevu na polyvinylbutyralu (PVB), který se používá jako pojivo ve vícevrstvých kondenzátorech. Z obrázku je patrné, že zvýšení rychlosti ohřevu oddaluje rozklad a zpožďuje jeho vyhoření.



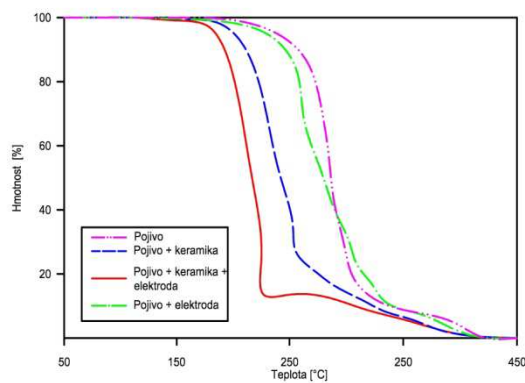
Obr. 11: Průběhy termoanalytických křivek DTG pro a) ABS, b) ABS (60 %) +  $AlOH_3H_2O$ (40 %), c) ABS (70 %) + DBB(22,5 %) +  $Sb_2O_3$  (7,5 %) [32]



Obr. 12: TG, resp. DTG analýza polymerních systémů ABS s obsahem DBB a jednodokových oxidů: a) ABS, b) ABS + DBB, c) ABS +  $Sb_2O_3$ , d) ABS + DBB +  $SnO$ , e) ABS + DBB +  $SnO_2 \cdot H_2O$ , f) ABS + DBB +  $ZnO$ , g) ABS + DBB +  $Fe_2O_3$ , h) ABS + DBB +  $AlOOH$ , i) ABS + DBB +  $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ , k) ABS + DBB + molybdenan amonný, l) ABS + DBB + mastek [32]



Obr. 13: TG analýza rozkladu pojiva v proudícím vzduchu [1]

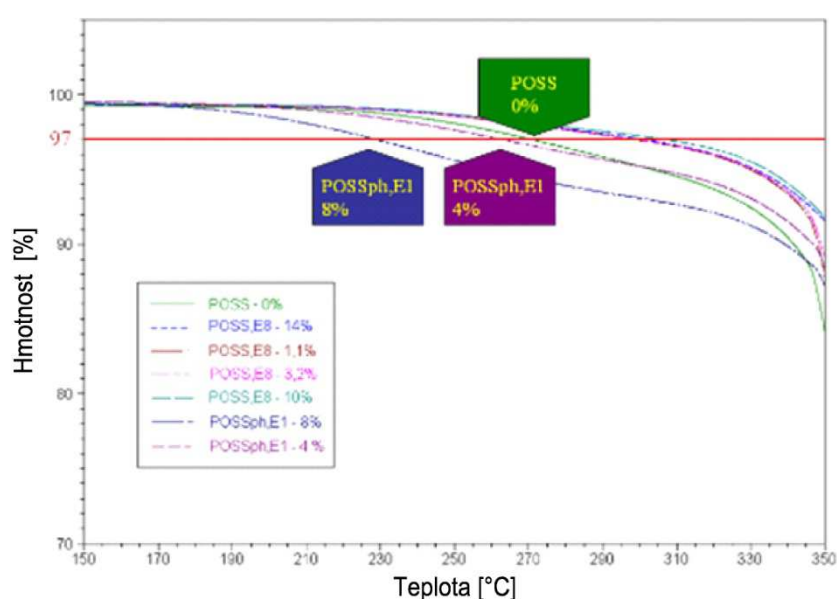


Obr. 14: TG analýza rozkladu pojiva s rychlostí ohřevu  $10 \text{ } ^\circ\text{Cmin}^{-1}$  v proudícím vzduchu [1]

Autoři Gallagher et al. ve svém příspěvku [1] popisují studii, při které byl pozorován vliv kovové elektrody na keramický kondenzátor na počátku rozkladu pojiva, viz obr. 14. Z této studie je zřejmé, že keramika a kovové elektrody mají zásadní vliv na rozkladovou

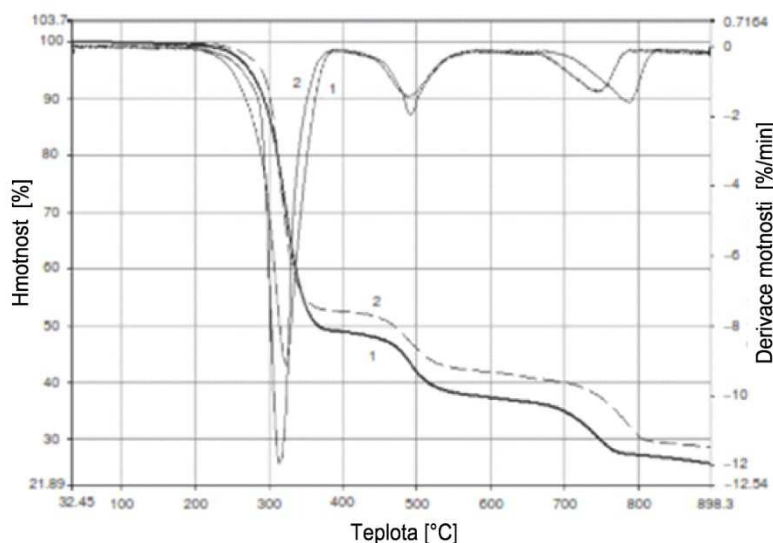
teplotu pojiva, což se zohledňuje při samotné výrobě. [1] V tomto příspěvku Gallagher et al. také popisují distribuci rozkladových produktů pojiva polyvinylbutyralu z keramického kondenzátoru za přispěním simultánních technik TG/EGA. [1]

Boček, Matějka a Mentlík uvedli ve svém článku [33] srovnání TG na vzorcích na základě polymerní matice modifikované epoxidové pryskyřice bisfenol-A (DGEBA) se dvěma rozdílnými plnivy, na bázi nanokompozitních materiálů POSS E8 a POSS<sub>ph</sub> E1. Výsledek TG analýzy ilustruje obr. 15, na kterém je vyznačeno kritérium 3% ztrát materiálu. To je obecně považováno za hranici, kdy začíná izolační systém degradovat. Vzorky neobsahující plnivo a vzorky s plnivem POSS E1 dosahují této 3% hranice jako první. [33]



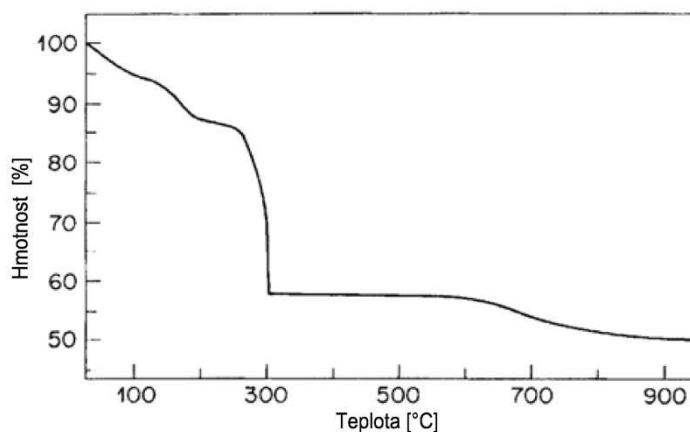
Obr. 15: TG analýza polymerních nanokompozitních materiálů na bázi DGEBA a plnivy POSS E8 a POSS<sub>ph</sub> E1 (převzato z [33])

Uhličitan vápenatý nebo ftaláty se běžně používá jako změkčovací aditiva do kabelové izolace z polyvinylchloridu (PVC). Uhličitan vápenatý je obvykle termicky stabilní až do teploty 600 °C, po které se obvykle začíná uvolňovat oxid uhličitý a zanechává popel uhličitanu vápenatého. Samotná PVC začíná dehydrochlorovat těsně nad 200 °C. Brevis popisuje v [7] právě využití TG v kabelovně pro vyšetřování kontroly kvality nebo k účelu vyšetření procesních problémů, při přimísení jednotlivých složek před samotnou extruzí. Obr. 16 ilustruje TG analýzu vzorku PVC izolace a ovlivnění prachovými částicemi o hmotnosti 10 mg při rychlosti ohřevu 10 °C min<sup>-1</sup>. Graf je interpretován prostřednictvím křivek TG i DTG. Z obrázku je patrné, že první hmotnostní úbytek je způsoben dehydrochlorací PVC a odpařením změkčovadel. Poslední reakce je způsobena právě rozkladem uhličitanu vápenatého. [7]



Obr. 16: TG a DTG analýza PVC izolace (křivka 2) a ovlivnění průběhu křivky prachovými částicemi (křivka 1) (převzato z [7])

Kromě výše uvedených aplikací se také můžeme setkat s využitím metody TG při procesu syntézy např.  $\text{BaTiO}_3$ <sup>22</sup> nebo  $\text{LiNbO}_3$ <sup>23</sup>. TG křivka na obr. 18 znázorňuje, že prekurzory  $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  se rozkládají v několika krocích až na téměř konstantní hodnotu hmotnosti kolem 800 °C, což odpovídá vzniku  $\text{BaTiO}_3$ . [1]

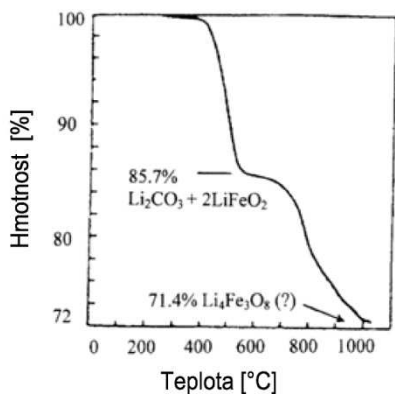


Obr. 17: TG křivka rozkladové reakce prekurzorů  $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (převzato z [1])

Gallagher et al., se také věnovali významu TG pro analýzu reaktivity oxidů s přebytkem  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  za vzniku  $\text{LiFeO}_2$ . Výsledky shrnuje obr. 19, na kterém je patrné, že  $\text{LiFeO}_2$  vzniká přibližně při 85,7% hmotnostním úbytku  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Tab. 2 dokazuje, že reaktivita se dramaticky mění podle použitých oxidů, ale všechny usnadňují rozklad  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . [1]

<sup>22</sup> Barium titanát

<sup>23</sup> Lithium niobát



Obr. 18: TG křivka rozkladové reakce a reaktivity  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (převzato z [1])

Tab. 2: Výsledky šetření reaktivity  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (převzato z [1])

Železité soli	Kalcinovaná železitá sůl [°C]	85 % Hmotnosti $\text{Li}_2\text{CO}_3$
Iron (III) sulfate	700	535
Ammonium iron (III) sulfate	660	495
Iron (II) sulfate	720	580
Ammonium iron (II) sulfate	660	490
Iron (III) nitrate	390	570
Ammonium hexacyanoferrate (III)	670	600
Ammonium hexacyanoferrate (II)	480	840
Iron (III) oxalate	325	560
Ammonium trisoxalatoferrate (III)	500	560
Ammonium iron (III) citrate	580	800
Magnetite + ethylenediaminetetraacetic acid	525	615
Commercial iron (III) oxide		670
Lithium carbonate		950

### 3.2 Diferenční termická analýza (DTA) a diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)

Diferenční termická analýza (DTA) a diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) patří mezi nejrozšířenější metody. Princip obou metod je poměrně jednoduchý, vychází z měření teplotního rozdílu, resp. rozdílu tepelné energie mezi vzorkem a referenčním vzorkem, tzv. teplotně inertním standardem<sup>24</sup> [22]. Termín diferenční zde představuje velmi důležitou podstatu obou metod a to takovou, že je použito dvou identických měřicích senzorů. Jeden senzor pro zkoumaný vzorek a druhý pro referenční vzorek. Výsledný signál je závislý na rozdílu mezi hodnotami naměřenými z obou senzorů. Tímto způsobem získaný signál představuje teplotní změny, které jsou předmětem zájmu v rámci experimentu. Na rozdíl do TG nejsou výsledky měření závislé na změně hmotnosti vzorku, ale vyhodnocuje se zde vliv tepelné energie. [13], [17], [20]

DSC představuje mladší metodu, která byla vyvinuta zejména pro kvantitativní kalorimetrická měření, a proto byla postupně nahrazena metodou DSC i pro měření v rozsahu 750-1600 °C, což bylo jednou z hlavních výhod DTA. V současnosti je používána ještě pro kvantitativní identifikaci materiálů, nebo pro měření při teplotách vyšších než 1600 °C, u kterých jsou značná konstrukční omezení. Obě tyto metody jsou používány ke studiu pevných látek a kapalných látek. [17], [20]

<sup>24</sup> Teplotně inertní substance, která nevykazuje žádné fázové přechody v oblasti teplotního rozsahu experimentu [22].

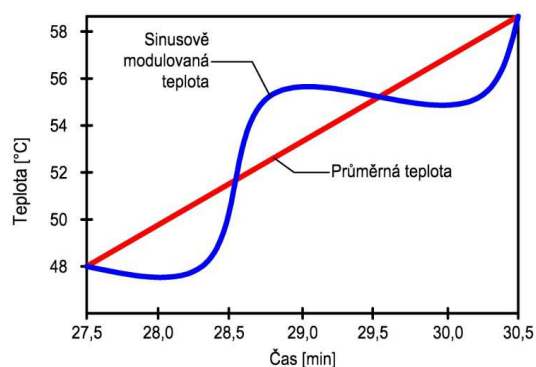
Zásadní rozdíl mezi oběma metodami spočívá v povaze výstupního signálu získaného měřením. V případě DTA je tento signál úměrný rozdílu teplot  $\Delta T$ , které byly naměřeny mezi vzorkem  $T_s$  a teplotně inertním standardem  $T_r$ , jako funkce teploty, přičemž jsou zkoumaná látka a teplotně inertní standard podrobeny stejnému řízenému teplotnímu programu. [13]

$$\Delta T = T_s - T_r \quad (5)$$

Naproti tomu je výstupní signál DSC úměrný rozdílu tepelné energie mezi zkoumaným a referenčním vzorkem, jako funkce teploty, přičemž jsou zkoumaná látka a teplotně inertní standard podrobeny stejnému řízenému teplotnímu programu. [13]

$$\Delta \frac{dQ}{dT} \quad (6)$$

Obvykle se používá lineárního teplotního programu v závislosti na čase. Složitější programy mohou být realizovány různými rozsahy ohřívání nebo ochlazování s izotermickými periodami. Důležitým módem je možnost superponování, resp. modulování lineární teplotní změny s periodickým průběhem, což znázorňuje obr. 19. Tato metoda je známa jako teplotně modulovaná DSC (TMDSC). Původně bylo pro modulaci lineární teplotní změny použito sinusového průběhu, ale z důvodu patentování modulace sinusovým signálem jedním výrobcem, začali ostatní postupně využívat i další periodické průběhy. Výsledný teplotní program se pak řídí rovnicí. [7]



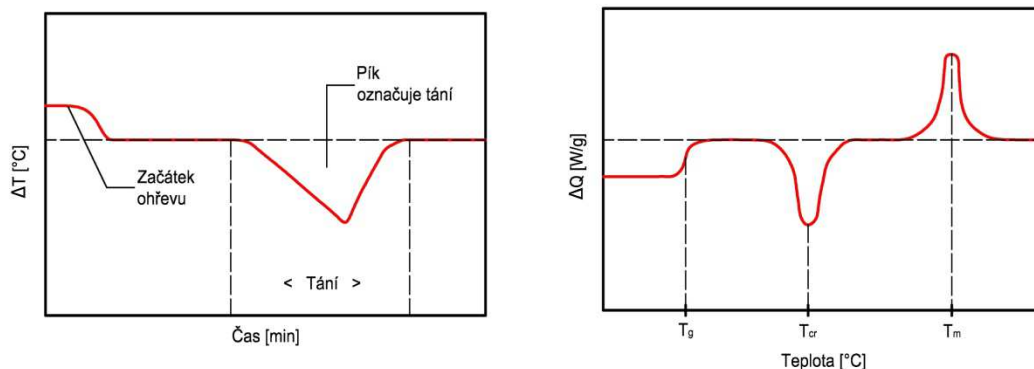
Obr. 19: Sinusová modulace teplotního programu. [17], [22]

$$T(t) = T_0 + B\tau + A_r \sin(\omega t), \quad (7)$$

kde  $A_r$  je amplituda teplotní modulace,  $B$  je rychlost ohřevu nebo chlazení. Oproti konvenční DSC představuje TMDSC mnoho výhod, včetně vyšší citlivosti a rozlišovací schopnosti. Většina DSC aparatur je známa v provedení jako výkonově kompenzovaná DSC a heat-flux DSC. [7], [17], [7]

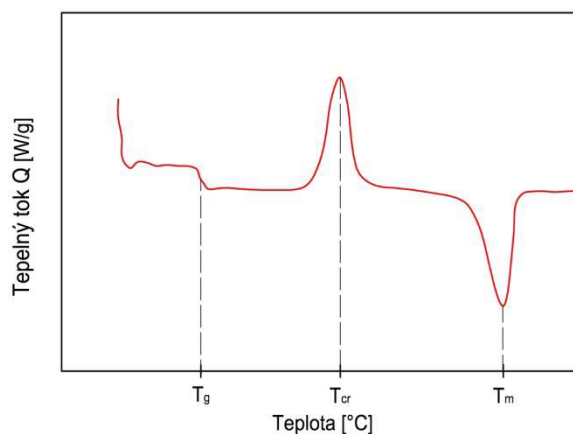
Výsledky DTA i DSC jsou prezentovány formou termoanalytických křivek DTA, resp. DSC, které představují závislost výsledných signálů na teplotě, případně jejich závislosti na čase. Obr. 20 zobrazuje v levé části závislost  $\Delta T$  na čase  $t$  a lokální extrém křivky, resp. pík je důsledkem dosažení bodu tání. Pravá část obrázku znázorňuje obecnou DTA křivku jako závislost  $\Delta T$  na teplotě  $T$ . Na této křivce píky představují reakce dosažení teploty

krystalizace  $T_{cr}$  a teploty tání  $T_m$ . [7], [13]



Obr. 20: Termoanalytická křivka DTA znázorňuje teplotu krystalizace a teplotu tání [33]

Obr. 21 zobrazuje termoanalytickou křivku DSC, jako závislost  $\Delta Q$  na teplotě  $T$ . Na této křivce píky představují reakce při dosažení teploty skelného přechodu  $T_g$ , teploty krystalizace  $T_{cr}$  a teploty tání  $T_m$ . [34]



Obr. 21: Termoanalytická křivka DSC [34]

### 3.2.1.1 Výkonově kompenzovaná DSC

Tento termín se vztahuje na konstrukci, která byla ve své původní podobě představena v roce 1964. při kterém je vzájemné uspořádání zkoumaného vzorku realizováno v samostatných pecích. V případě rozdílu teplot mezi vzorkem a referenčním materiálem je rozdílový tepelný výkon dodáván ohřivači pro odstranění rozdílu a udržení na hodnotě programu. Diferenciální tepelný výkon je pak zdrojem signálu přístroje. [13], [17]

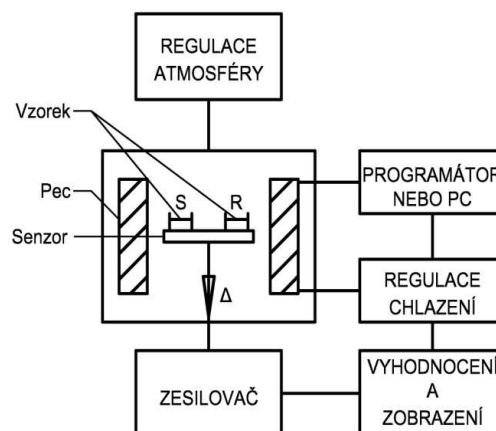
### 3.2.1.2 Heat-flux DSC

V tomto případě je signál odvozený z rozdílu teplot vzorku a referenčního materiálu, které se ohřívají ve stejné peci. Zjišťuje se prostřednictvím teplotních čidel, obvykle se jedná o termočlánky. [13], [17]

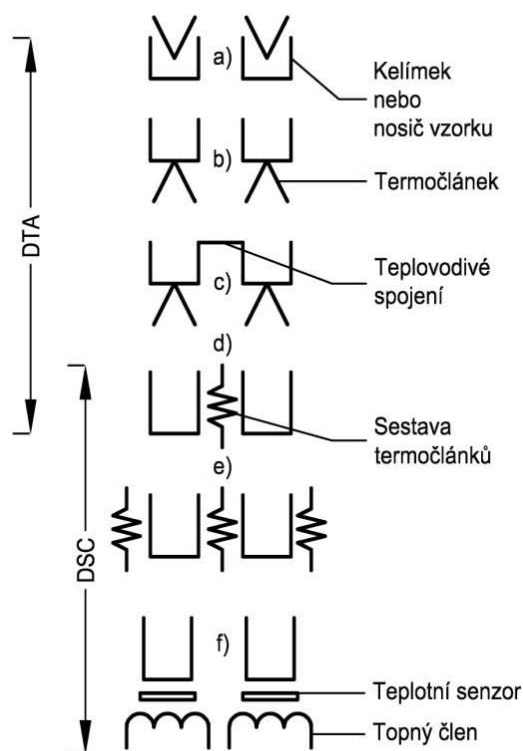
### 3.2.2 Konstrukční uspořádání

Schematické znázornění aparatury poskytuje obr. 22. Aparatury jsou obvykle dostupné pro rozsahy teplot od 150 °C přibližně do 1600 °C. Čidla používaná u výkonově kompenzované DSC umožňují díky malým velikostem kelímků, a tedy i vzorků, velmi rychlé odezvy. Tyto snímače jsou převážně platinové odporové prvky. Jednotlivé pece jsou vyrobeny ze slitiny platiny a rhodia. Maximální provozní teplota bývá většinou kolem 750 °C. Pouze u vysokoteplotní DSC jsme schopni provádět experimenty v rozmezí teplot 750 °C až 1600 °C. Termočlánky jsou převážně ze slitin platiny a rhodia a jsou často používány jako podpěry. U heat-flux DSC, se pro teploty asi do 750 °C, používají termočlánky ze slitin chromelu a alumelu nebo chromelu a konstantanu. Sestava více termočlánků umožňuje zvýšení citlivosti zařízení. V DTA se obvykle používají termočlánky ze slitin wolframu a rhenia pro teploty nad 1600 °C. Základem je zde provozní teplota, která definuje design a materiály používané pro účely DTA a DSC. Výkon termočlánků může být časem ovlivněn v důsledku chemického znečištění nebo mechanického namáhání. [13], [17]

Vzorky jsou obvykle o velmi malých hmotnostech v řádu mg. Výběr kelímků závisí na typu aparatury, reaktivitě vzorků a samozřejmě na teplotním rozsahu experimentu. Pro nízké až střední teploty (-150 °C až 600 °C) se používají hliníkové mělké



Obr. 22: Schematické znázornění DTA, resp. DSC aparatury  $\Delta$  představuje výsledný signál, tzn. platí pro DTA a pro DSC. [13]



Obr. 23: Možné umístění kelímků vůči sensorům. a) kvalitativní DTA, b) kvantitativní DTA, c) heat-flux DSC, d) heat-flux se sestavou termočlánků, e) Calvet DSC, f) výkonově kompenzovaná DSC. [13]



nebo hluboké kelímky. Pro některé experimenty se kelímky uzavírají víčky lisováním, pak tyto kelímky odolávají vnitřnímu tlaku asi 0,3 MPa. Pro vysoké teploty se používají platinové kelímky, nebo také kelímky vyrobené ze stříbra, zlata, hliníku nebo grafitu. Dostupné jsou také kelímky vyrobené z nerezové oceli, ke kterým je možné víčko přišroubovat na těsnění. Ty jsou vhodné pro tlak do 10 MPa, ale jsou poměrně velké, což výrazně zvyšuje odezvy měření. Více specializované jsou skleněné kapiláry. Pozice kelímků pro jednotlivé modifikace znázorňuje obr. 23. [11], [17]

Funkce zařízení jsou zcela řízeny prostřednictvím softwaru. Rychlost ohřevu i ochlazování se pohybuje v rozmezí 0,1 až 500 °C / min, což lze zvolit na konkrétním zařízení. Veškeré vybavení je navrženo s možností kontroly atmosféry v samotné DTA nebo DSC buňce. Atmosféra může být reaktivní nebo inertní. Některá zařízení umožňují plynulý přechod z jedné atmosféry do druhé přímo v průběhu experimentu. Volitelný chladicí systém zde představují buď obyčejné ventilátory, nebo u dražších zařízení se jedná o chlazený kovový blok přímo v DSC nebo DTA buňce. Na trhu jsou také systémy umožňující automatickou výměnu vzorků, nebo analyzátory konstruované přímo pro vysoký tlak. DSC analyzátory také umožňují také další spojení s jinými analytickými nástroji, kterými mohou být hmotnostní spektrometry nebo umožňující simultánní experimenty DTA nebo DSC s TG na stejném vzorku a za stejných podmínek. [11], [17]

### 3.2.3 Kalibrace

U DCS a DTA jsou hlavním zdrojem nepřesností měření teplotní senzory a mohou tak znamenat potenciální proměnou, v důsledku znečištění nebo vysokých teplot. Aby tedy byla zajištěna přesnost a opakovatelnost těchto měření, musí být systém kontrolován a kalibrován, zejména se jedná o: [7]

- tepelný tok nebo energie se převážně kalibruje pomocí známých hodnot teploty tání referenčního vzorku, nebo přímo pomocí známého měrného tepla,
- teplota zaznamenaná analyzátozem se kalibruje podle známých bodů tání referenčních vzorků,
- kalibrace regulace teploty analyzátoru, nebo také kalibrace pece je prováděna v závislosti na podmínkách, které platí při experimentu.

### 3.2.4 Ovlivňující faktory měření

Klíčovými faktory přímo ovlivňující výsledky DTA nebo DSC jsou: [13]

- vliv atmosféry, která hraje důležitou roli při generování DTA a DSC křivky, zejména

v případech, kdy dochází v průběhu experimentu k uvolnění interních plynů,

- velikost vzorku může způsobit nepřesnosti, i když jsou používány velmi malé vzorky. V případě materiálů o velikosti zrn může vzniknout problém s přenosem tepla.

### 3.2.5 Aplikace

Protože DSC v současnosti nahrazuje DTA, jsou i oblasti použití obou metod velmi podobné. Obě metody lze s výhodou využít pro analýzu polymerů, elastomerů nebo také keramik [7], [13], [35], [36]. Převážně jsou předmětem analýzy tyto vlastnosti: [13]

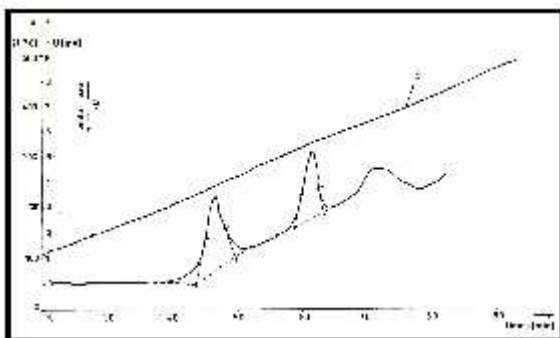
- identifikace fázových přechodů,
- stanovení tepelné kapacity,
- stanovení teploty fázových přechodů, např. teploty tání, teploty tavení, teploty skelného přechodu, teploty krystalizace, atd.,
- polymorfní chování,
- vyšetřování vad vniklých při extruzi (vytlačování) izolačních materiálů,
- oxidační chování vzorků,
- analýza tepelné historie vzorku.

### 3.2.6 Příkladové studie

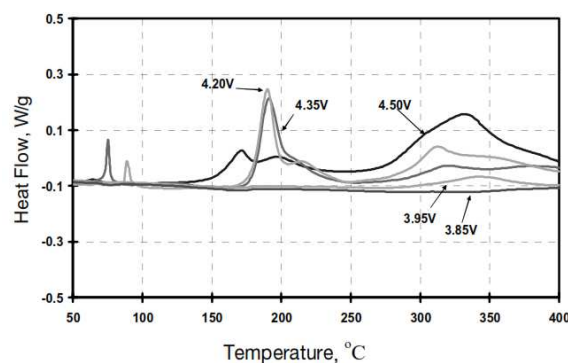
Mentlík a Polanský popisují v článku [37] využití DTA při analýze kompozitního vzorku, skelné tkaniny modifikované aminosilanem a bromovanou epoxidovou pryskyřicí. Obr. 24 znázorňuje termoanalytickou křivku DTA se dvěma exotermními píky, což je důsledkem izomerace a také teplotě oxidačními reakcemi. Čas vytvrzení je 52 min. Obr. 25 popisuje závislost uvedených vlastností na čase vytvrzování. Tento experiment dokazuje vhodnost použití DTA pro studium vlastností kompozitních materiálů. [37]

Příklad využití DSC uvádějí Doh et al. v [38] pro analýzu tepelného chování katody  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  a pevného elektrolytu, při teplotách kolem  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . Termoanalytická křivka DSC zde popisuje, že exotermní energie se uvolňuje v rozmezí  $125\text{ až }250\text{ }^\circ\text{C}$  a také její hodnotu pro konkrétní katodové buňky. Termoanalytickou křivku DSC tohoto experimentu znázorňuje obr. 26. [38]

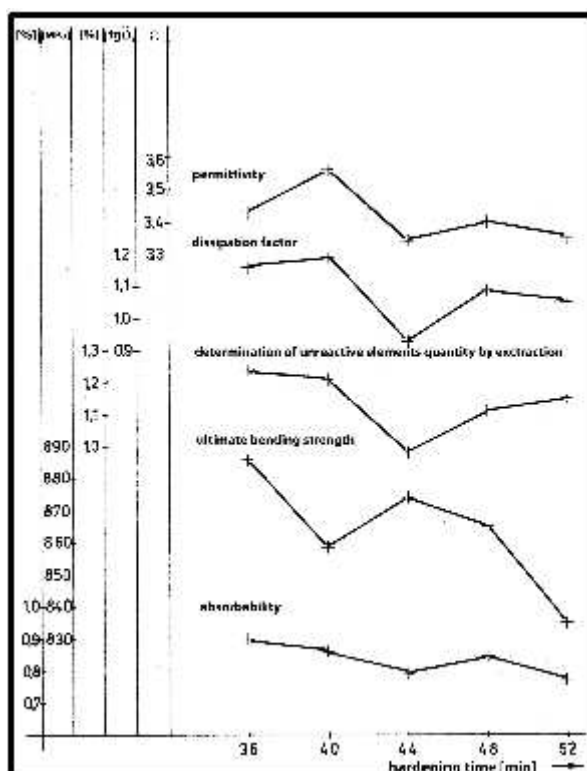
V článku [39] Nelson et al. provedli s DSC termomechanickou charakteristiku nanokompozitních materiálů na bázi XLPE. Vzorky o hmotnosti  $5\text{ mg}$  byly ohřívány v rozmezí  $25\text{ až }150\text{ }^\circ\text{C}$  při rychlosti  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Tab. 3 zobrazuje, že stupeň krystalizace jednotlivých vzorků jsou podobné, vyjma nanokompozitu s obsahem vinylsilanu, jehož stupeň krystalizace je zhruba o  $33\text{ }\%$  vyšší než u ostatních materiálů. [39]



Obr. 24: Termoanalytická křivka DTA vzorku při v době tvrzení 52 min (převzato z [37])



Obr. 26: Termoanalytická křivka DSC pro katody 3,85, 5,95, 4,20, 4,35 a 4,5 V (převzato z [39])

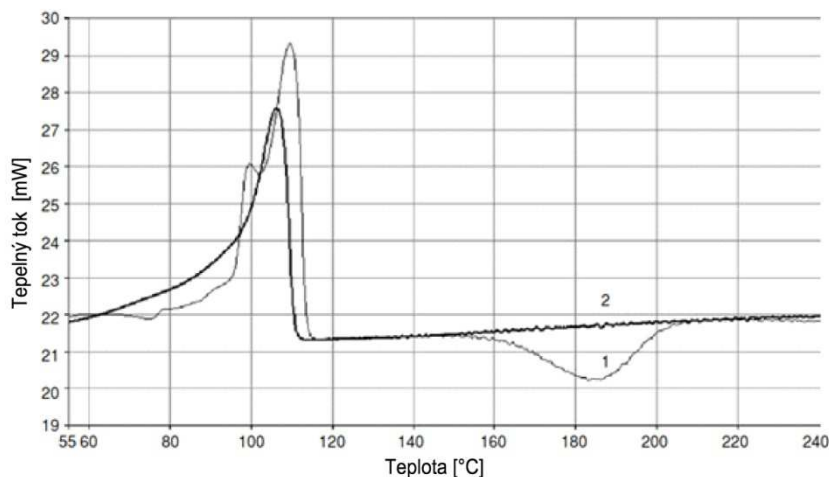


Obr. 25: Závislost uvedených vlastností na čase vytvrzování (převzato z [37])

Tab. 3: Výsledky DSC analýzy stupně krystalizace a bodu tání pro materiály na bázi XLPE (převzato z [40])

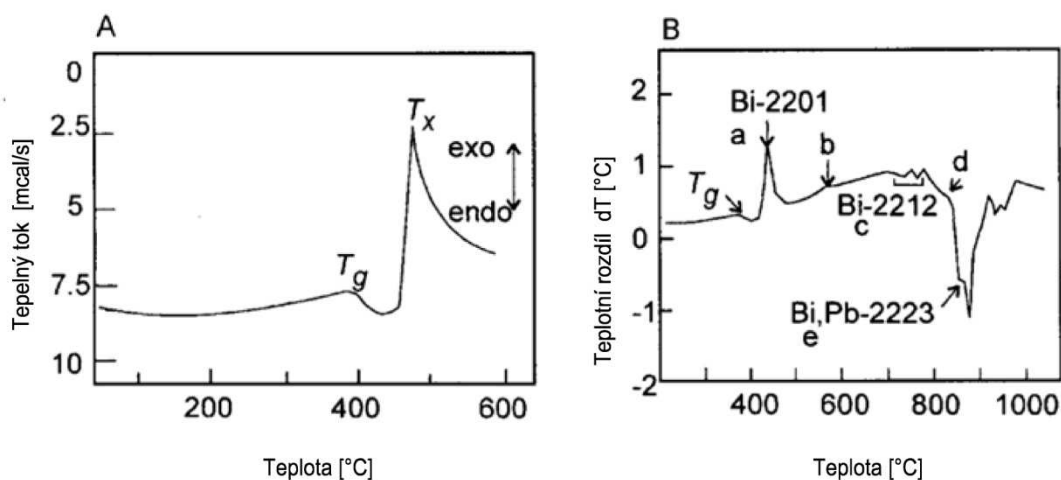
Sample Type	Degree of crystallinity (%)	Melting Point (°C)
XLPE Only	45 ± 1	103.2 ± 1.4
5% untreated nanosilica + XLPE	44 ± 1	109.0 ± 0.5
5% vinylsilane treated nanosilica + XLPE	60 ± 1	108.1 ± 1.1
5% untreated microsíllica + XLPE	44 ± 1	108.3 ± 1.2

Brevis popisuje v [7] DSC křivku pro pro analýzu tepelné historie vzorku polyetylenu obsahujícího vhodný peroxid. Experiment byl prováděn v hliníkové hermeticky uzavřené nádobě a rychlost ohřevu byla 10 °C za minutu. Po prvním zahřátí byl vzorek ochlazen a opět zahříván. Obr. 27 znázorňuje vliv tepelné historie na polymer. Podobné exotermní chování bylo zjištěno při analýze čistého peroxidu. Se stejným principem se lze setkat i při šetření neúplné reakce, resp. při časové prodlevě během vulkanizace. Vzorek je ohříván izotermicky v hermeticky uzavřeném kelímku. Poté je vzorek prudce ochlazen a opět zahříván za účelem zjištění zbytkového peroxidu. Tato měření se ukázala velmi užitečná pro vyšetření vhodného použití alternativních peroxidů, nebo při výrobě odlitků vysokonapěťových kabelových spojů a izolací, které jsou převážně vyráběny ve dvoustupňových cyklech. [7]



Obr. 27: Termoanalytické křivky DSC pro počáteční ohřev polyetylénu (převzato z [7])

Valo a Laskelä uvádějí v [1] použití DSC a DTA pro syntézu supravodičů. Obr. 28 zobrazuje tvorbu částečně roztavených fází  $\text{Bi}_{1,5}\text{Pb}_{0,5}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}$  a formování meziproduktů  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ , Bi-2212 a Bi, Pb-2223. V případě Bi, Pb-2223 byla teplota skelného přechodu zaznamenána při teplotě 400 °C. Závěr tohoto měření fokazuje, že podíl Pb zásadně ovlivňuje teplotu skelného přechodu a tvorbu jednotlivých meziproduktů. [1]



Obr. 28: A) DSC skla  $\text{Bi}_{1,5}\text{Pb}_{0,5}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}$  v atmosféře Ar, rychlost ohřívání  $40^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Teplota skelného přechodu 392 °C a teplota krystalizace 473 °C. B) DTA křivka popisuje tvorbu jednotlivých meziproduktů. (převzato z [1])

### 3.3 Termomechanická analýza (TMA)

Jak již bylo poznamenáno v kapitole 2.1, termomechanická analýza (TMA), představuje skupinu metod, které se zabývají analýzou mechanických vlastností jako funkce teploty nebo času, při atmosférickém tlaku a při statickém nebo dynamickém zatížení. V mnoha ohledech je TMA nejjednodušší formou termoanalytických metod a její užitečnost spočívá v použití na skutečných výrobcích různých tvarů, za předpokladu, že jsou dostatečně

malé pro uchycení v aparatuře. [13], [20]

TMA se obvykle provádí při statickém zatížení s různými sondami, určenými pro měření vzorků v tlaku, tahu nebo v ohybu. Tímto způsobem lze zjistit koeficienty teplotní rozměrové nebo objemové roztažnosti. Mnoho materiálu se také vyznačuje schopností deformace v určitém teplotním rozmezí aplikovaného zatížení, což je nejčastěji spojeno s hodnotami teplot tání  $T_m$  nebo skelného přechodu  $T_g$ . Při zahřívání dochází k rozměrovým změnám v důsledku uvolnění vnitřního pnutí. Napětí  $\sigma$  je definováno jako poměr mechanické síly  $F$  na jednotku plochy  $S$  kolmé k působící síle: [13], [17], [22]

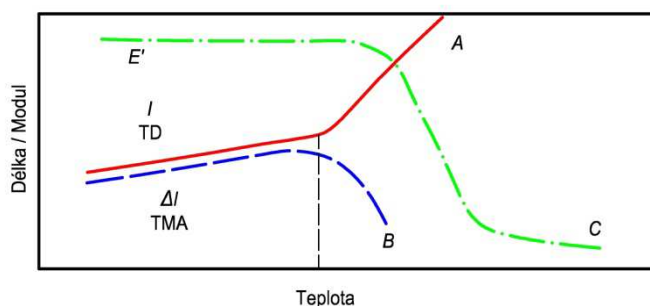
$$\sigma = \frac{F}{S} \text{ [Pa]}. \quad (8)$$

Toto napětí je obvykle aplikováno formou komprese nebo při napínání, ale také zkrutem nebo jinými režimů namáhání, viz obr. 34. V nejjednodušším případě se zjišťuje roztažnost vzorku při zanedbatelném zatížení<sup>25</sup> [6]. Tato metoda je často označována také jako termodilatometrie (TD) a je zejména používána pro zjištění součinitele tepelné roztažnosti  $\alpha$  podle vztahu [13]

$$\alpha \cdot l_0 = \frac{dl}{dT} \text{ [ppm} \cdot \text{°C}^{-1} \text{ nebo } \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{°C}^{-1} \text{]}, \quad (9)$$

kde  $l_0$  je původní délka vzorku,  $\frac{dl}{dT}$  je míra změny délky vzorku podle teploty  $T$ .

Výsledkem měření jsou termoanalytické křivky, které v případě TMA znázorňují závislost  $\Delta l$  na teplotě  $T$  a při TD je zobrazována závislost  $l$  na teplotě  $T$ . Obr. 29 Znárodnuje chování polystyrenu vyšetřovaného pomocí rozdílných mechanických metod. [13], [17], [22]



Obr. 29: Termoanalytické křivky polystyrenu při použití metod: a) TD, b) TMA, c) DTMA při oscilujícím zatížení 1Hz [13]

<sup>25</sup> V řádu  $10^{-3}$  N [17], [22]

### 3.3.1 Dynamická mechanická analýza (DTMA)

Prostřednictvím dynamické mechanické analýzy (DTMA), jsou především zjišťovány teplotní závislosti mechanických vlastností a modulů, tuhosti nebo tlumení, při zatížení oscilující silou. DTMA je velmi citlivá metoda, která je schopna charakterizovat vlivy molekulární mobility v materiálech při chemických reakcích. Vzorek je při měření vystaven působení proměnlivého mechanického napětí obvykle sinusového průběhu: [17], [22]

$$\sigma(t) = \sigma_{\max} \sin(\omega t + \delta), \quad (10)$$

kde  $\sigma(t)$  je mechanické napětí v čase  $t$ ,  $\sigma_{\max}$  je amplituda napětí,  $\omega$  je úhlová frekvence oscilace a  $\delta$  je fázové zpoždění deformace vzorku. Toto napětí pak způsobuje odpovídající deformaci vzorku  $\varepsilon$ , kterou lze vyjádřit jako poměr rozměrový přírůstek nebo úbytek  $\Delta l$  k původnímu rozměru  $l_0$ . [17], [22]

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} [-, \%] \quad (11)$$

Obr. 30 znázorňuje právě fázové posunutí deformace  $\varepsilon$  a napětí  $\sigma$  u viskózního materiálu. Deformace závisí na způsobu aplikace napětí na vzorek, viz obr. 34. Ačkoli představuje bezrozměrnou veličinu, často je vyjádřena v procentech. Pro elastické materiály platí Hookův zákon, a proto lze definovat vztah mezi napětím a deformací: [17], [22]

$$E = \frac{d\sigma}{d\varepsilon} [Pa], \quad (12)$$

kde  $E$  je Youngův modul pružnosti. Tato měření jsou obvykle prováděna v tahu nebo v ohybu. Když je materiál měkký nebo se jedná o tekutinu, pak je měřen modul pružnosti ve smyku  $G$ , který je dán vztahem: [17], [22]

$$G = \frac{E}{2 + 2\nu} [Pa], \quad (13)$$

kde  $\nu$  je Poissonova konstanta, která obvykle nabývá pro většinu materiálů hodnot 0 až 0,5 a představuje míru zkreslení, které vzniká během experimentu. V případě viskózních materiálů vzniká odpor proti této deformaci a viskozita  $\eta$  je pak úměrná míře aplikovaného napětí. [17], [22]

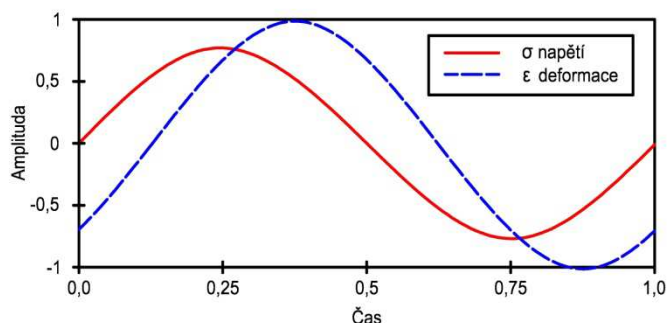
$$\eta = \frac{d\sigma}{d\varepsilon} \frac{1}{dt} [Pa] \quad (14)$$

Pro DTMA je podstatná právě odezva vzorku na deformaci vůči sinusovému oscilujícímu napětí. Proto je zde zaveden komplexní nebo také dynamický modul  $E^*$ , který je

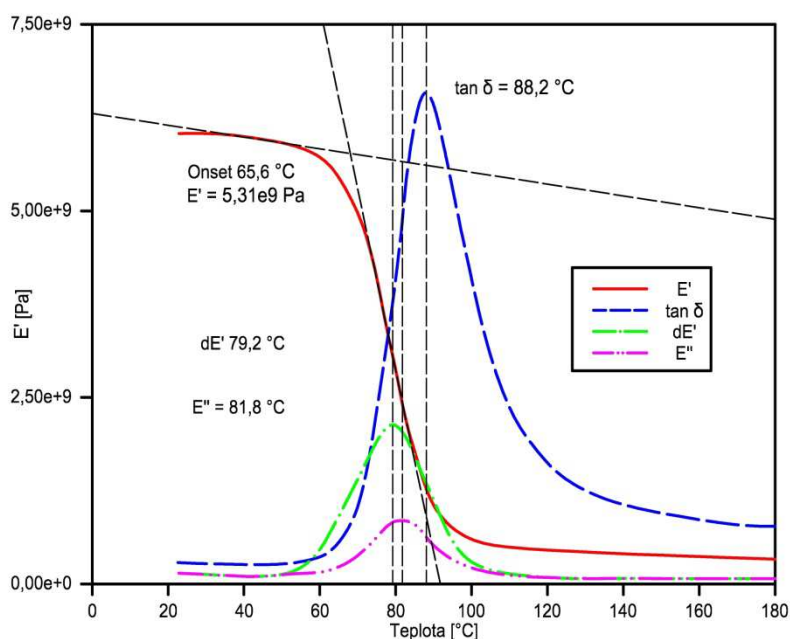
tvořen elastickým modulem  $E'$ <sup>26</sup>, jako reálnou částí a viskózním (ztrátovým) modulem  $E''$ <sup>27</sup>, který představuje jeho imaginární část. [22]

$$E^*(\omega) = E'(\omega) + iE''(\omega) \quad (15)$$

Poměr mezi  $E''$  a  $E'$  představuje ztrátový činitel  $\tan \delta$ <sup>28</sup>, který udává míru množství deformační energie, která se rozptýlí ve formě tepla během každé periody. Jednotlivé moduly  $E'$ ,  $E''$  a  $\tan \delta$  jsou vynášeny prostřednictvím termoanalytických křivek, a jejich závislosti na teplotě nebo na čase, což je znázorněno na obr. 29 a podrobněji jsou všechny moduly znázorněny na obr. 31. [7], [22]



Obr. 30: Fázové posunutí deformace  $\varepsilon$  a napětí  $\sigma$  viskózního materiálu ( $\delta = 90^\circ$ ). [7]



Obr. 31: Stanovení teploty skelného přechodu, která je vyjádřena moduly  $E'$ ,  $E' \tan \delta$  a derivací modulu  $E'$ . [7]

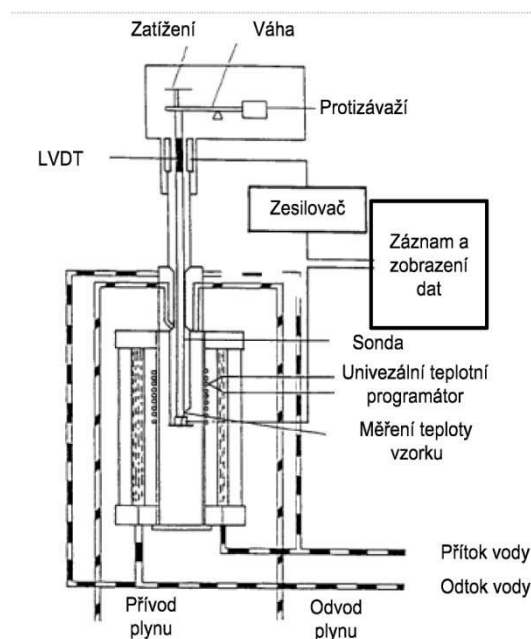
<sup>26</sup> Elastický modul prakticky představuje vratnou složku, která charakterizuje schopnost akumulace energie [22].

<sup>27</sup> Viskózní modul charakterizuje schopnost energii ztratit nebo rozptýlit [22].

<sup>28</sup> Pokud je  $\tan \delta$  vyšší, převládá v materiálu viskózní složka, naopak menší hodnota ukazuje na více elastický materiál [7], [22].

### 3.3.2 Konstrukční uspořádání

Typické znázornění TMA aparatury představuje obr. 32. Vzorek je umístěn v peci, kde je teplota kontrolována termočlánkem nebo jiným snímacím zařízením, umístěným v těsné blízkosti vzorku. Protože se zde využívá mnohem větších vzorků a větší pece, např. ve srovnání s TG aparaturou, bývá rychlost ohřevu nebo ochlazení obvykle pomalejší. Doporučovaná maximální rychlost je  $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , z důvodu dobré tepelné rovnováhy v celém vzorku. I tato rychlost ohřevu však může u některých vzorků způsobovat problémy s homogenní teplotou v celém vzorku. Nejdůležitějším prvkem celé aparatury je indukční snímač polohy LVDT, který se skládá



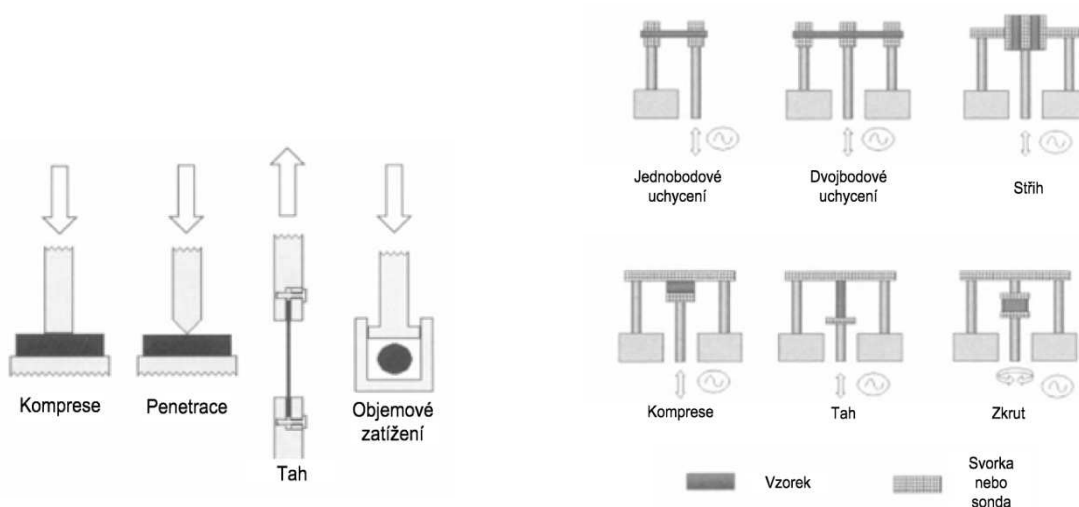
Obr. 32: Schématické znázornění TMA analyzátoru (převzato z [13])

ze tří toroidních cívek, které tvoří elektrický transformátor. Primární vinutí představuje prostřední cívka a sekundární vinutí je rozděleno mezi dvě krajní. Feromagnetické jádro tohoto transformátoru je spojeno s měřicí sondou. Výstupní napětí sekundárního transformátoru je přímo závislé na posunu sondy, což je způsobeno změnou indukovaného napětí v obou sekundárních cívkách, zatímco v jednom vinutí se snižuje, ve druhém se zvyšuje [22]. Většina aparatur je dodávána s širokou škálou sond určených pro různé aplikace, některé jsou znázorněny na obr. 33. Sonda s plochou kontaktní ploškou se používá pro měření teplotní roztažnosti, protože je zde třeba aplikovat zatížení v širším okolí. Sondy s ostrými nebo polokulovými hroty se převážně používají pro penetraci při stanovení teploty měknutí. Filmy a vlákna, která nejsou samonosná, např. pro zjištění délkové roztažnosti jsou jejich volné konce uchyceny mezi dva úchyty. Objemová roztažnost je zjišťována ve válci, ve kterém je vzorek umístěn v inertním materiálu, např. v hliníkovém prášku nebo v silikonovém oleji, při stlačování pístem. [13]

Ačkoliv jsou mezi analyzátory pro DTMA a TMA drobné rozdíly, jejich konfigurace je v podstatě shodná. Tyto rozdíly spočívají zejména v řídicích obvodech, které umožňují generovat oscilující zatížení na vzorek a následně vyhodnotit výslednou deformaci. Stejně jako v ostatních předchozích příkladech metod termické analýzy, i zde je umožněno využití

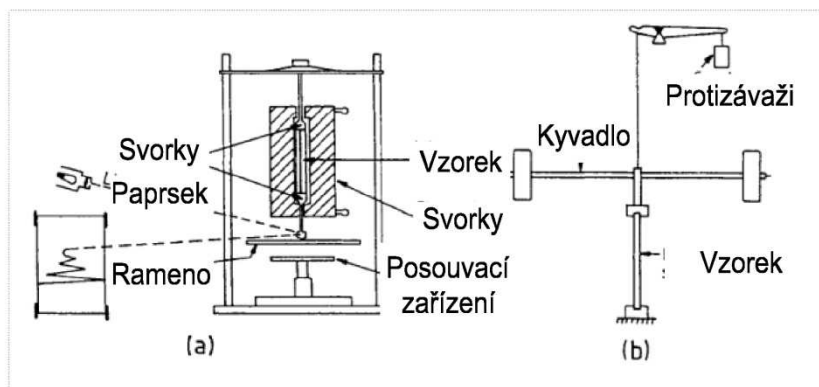


různých teplotních programů. U DTMA se však doporučuje využití teplotního programu při relativně pomalé postupné (krokové) změně při více frekvencích zatížení, aby bylo co nejvíce docíleno tepelné rovnováhy vzorku. Frekvenční rozsah je obvykle 0,01 až 100 Hz. Minimální hodnota je pak ovlivněna časem, potřebným k pokrytí dostatečného množství cyklů a maximální hodnota je obvykle stanovena mechanickými vlastnostmi pohonu a svorek. Pro upínání vzorku se používá několika geometrických uspořádání, což znázorňuje obr. 34. Např. smykové zatížení se používá pro měkké a tlusté vzorky, v tahu se obvykle zatěžují tenké filmy a vlákna. [13], [17]



Obr. 33: Vybrané druhy statického zatížení vzorku při TMA (převzato z [7]) Obr. 34: Geometrická uspořádání vzorku pro DTMA (převzato z [7])

Torzní zatížení se obvykle provádí pomocí speciální nástrojové konstrukce (torzní kyvadlo), viz obr. 35, neboť většina TMA aparatur je schopna vyvíjet spíše lineární síly. Torzní kyvadlo má zejména význam pro zjišťování pružnosti v kovových drátech. Vliv teploty na mechanické vlastnosti kapaliny může být zkoumán prostřednictvím speciálního nástroje, který je znám pod pojmem oscilační reometr. V tomto zařízení je vzorek umístěn ve formě tenké vrstvy mezi rovnoběžnými deskami, přičemž je jedna fixní a druhá rotační. Modul pružnosti v kmitu se obvykle dopočítává podle amplitudy rotace a odporu vzorku při deformaci. Další geometrická uspořádání jsou například používána podle viskozity vzorku, kdy se často používají soustředné válce. [13], [17]



Obr. 35: Schematické znázornění torzního kyvadla na obr a) a uchycení vzorku na obr. b). (převzato z [13])

### 3.3.3 Kalibrace

Kalibrace zatěžovacího zařízení síly se provádí vyvážením síly generované tímto zařízením při zatížení certifikovaným závažím. Tak přístroj vyvine zatížení potřebné pro rovnovážný stav. Díky tomu je pak možné upravit hodnotu protékajícího proudu cívkou pohonu. Kalibrace délky posunutí se provádí pomocí vzorku známé tloušťky a výsledné posunutí je zřejmé na primárním nebo sekundárním vinutí LVDT. U DTMA se kalibrace provádí pomocí referenčních vah. [7], [17]

Kalibrace teploty se obvykle u TMA i u DTMA provádí prostřednictvím referenčního vzorku a jeho známé hodnoty bodu tání  $T_g$ . [7]

### 3.3.4 Ovlivňující faktory měření

Nejdůležitějším faktorem je výběr vhodného geometrického uspořádání a sondy ve vztahu se vzorkem a jeho tuhostí. Jednobodové nebo dvoubodové uchycení se nejčastěji používá pro měření teploty skelného přechodu u vzorků s tloušťkou do 2 mm. Jednobodové uchycení se obvykle využívá u samonosných vzorků, a pokud je to možné, je toto uchycení preferováno před dvojbodovým, protože při upnutí vzorku na obou koncích dochází k hromadění vnitřního pnutí, což v důsledku ovlivňuje výsledek měření. Pro smyková zatížení platí zejména omezení na modul tuhosti vzorku, kde platí že, by neměly být používány vzorky s tuhostí nad 107 Pa. Pro kompresní a režim v tahu dochází k překrývání statické a dynamické síly za účelem vytvoření co nejlepších podmínek měření. Tříbodový ohyb je prakticky nejlepší volbou pro přesné určení modulu. Také je třeba zohlednit tu skutečnost, že upnutí vzorku je poměrně složité, pokud se nejedná o plochý vzorek. [7]

Při režimech zatížení v tahu, při kompresi nebo při tříbodovém ohybu je potřeba využít větší statickou sílu v porovnání s dynamickou aby bylo zajištěno, že na vzorek působí

právě jen statická síla. Při nesplnění této podmínky dochází k uvolnění vzorku z upnutí a tím jsou zásadně ovlivněny výsledky měření. [7]

### 3.3.5 Aplikace

TMA je používána převážně na širokou škálu pevných vzorků. Některé materiály jako materiály z tenkých vrstev nebo filmy vykazují anizotropní chování, tzn., že se liší v závislosti, na které ose se měření provádí. Dominuje zde uplatnění v zejména v oblasti polymerních materiálů. V poslední době se můžeme setkat i s použitím v oblasti fotovoltaických materiálů [35] pro analýzu jejich tepelné roztažnosti a jejich obecnou charakterizaci. V podstatě lze shrnout možnosti použití do níže uvedených bodů: [2]

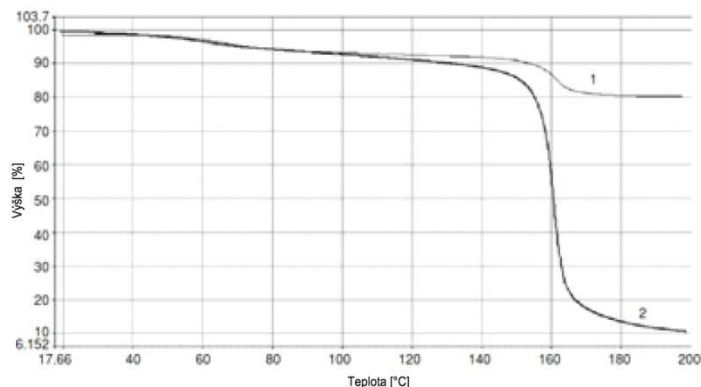
- vyhodnocení tepelné roztažnosti, rozpínivosti nebo objemové expanze nebo smrštění,
- analýza změny hustoty,
- teplota slinování,
- vyhodnocení termokinetického chování,
- vliv aditiv,
- vyhodnocení fázových přechodů.

Protože DMA je prakticky citlivější metodou oproti TMA, její použití je opět nejčastěji možné vyhledat u polymerních materiálů a materiálů určených pro izolaci kabelů. Například se používá pro: [7]

- vyšetření defektů při extruzi,
- charakterizaci materiálů,
- vyhodnocení technologie síťování,
- vyhodnocení vlivu přísad používaných u oheň retardujících plášťů kabelů, apod.

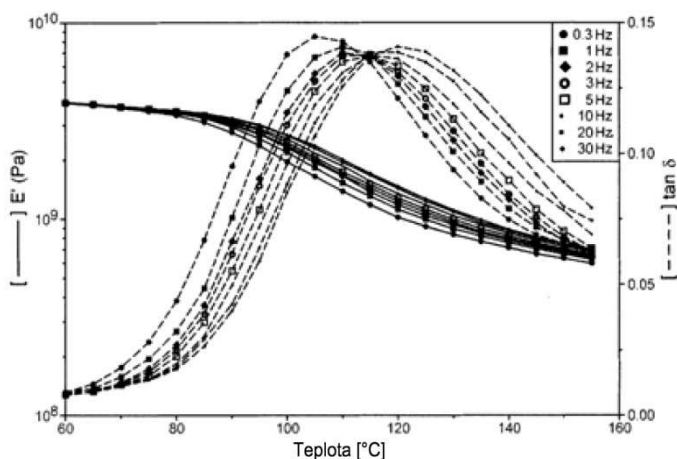
### 3.3.6 Příkladové studie

Brevis popisuje v [7] DTA analýzu vlivu procesu síťování izolace kabelů. Obr. 36 znázorňuje průběh experimentu na dvou vzorcích při rychlosti ohřevu  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  maximální teploty  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , při statickém zatížení  $110\text{ mN}$ . Výsledek dokazuje, že síťovaná izolace je schopna podstatně lépe odolávat deformaci. Síťovanou izolaci zobrazuje průběh 1. [7]



Obr. 36: Průběh TMA kabelové izolace 1) síťovaná izolace, 2) nesíťovaná izolace (převzato z [7])

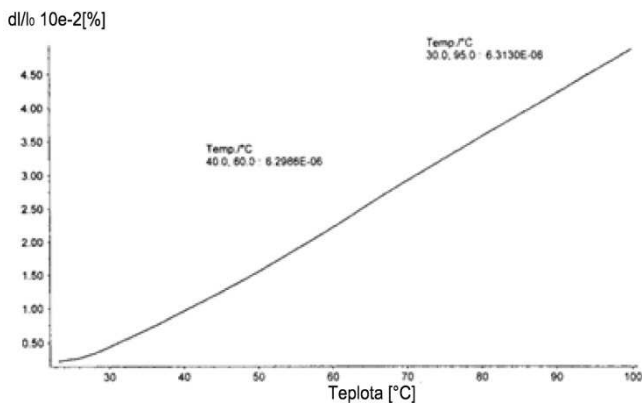
Obr. 37 znázorňuje vliv teploty na průběh ztrátového činitele  $tg \delta$  a elastické složky  $E'$  při DTMA tenké vrstvy polyetylén tereftalátu (PET). Měření byla provedena v rozsahu oscilačního zatížení 0,3 až 30 Hz. Před každou změnou frekvence byla teplota skokově zvýšena o 5 °C a pro docílení rovnováhy byla zajištěna prodleva 5 min. Z experimentu je patrné, že vrchol  $tg \delta$  se přesouvá na základě aplikované oscilační frekvence, důsledkem časové závislosti přechodu ze sklovitého do kaučkovitého stavu. Tento experiment také znázorňuje teplotu, při které se materiál deformuje. Teplota materiálu totiž příliš pomalu reaguje na deformaci, a proto se chová jako pevná látka. Nad hodnotou teploty přechodu ze sklovitého do kaučkovitého stavu, se materiál uvolňuje rychleji než v důsledku deformace a chová se jako viskózní kapalina. [13]



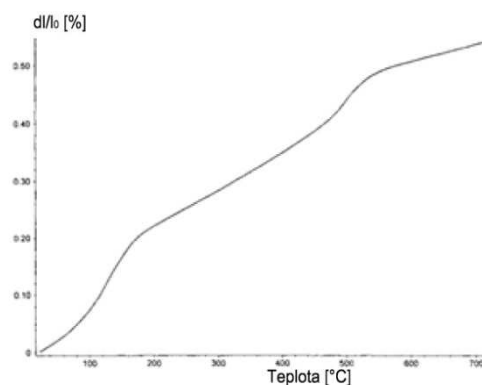
Obr. 37: Termoanalytické křivky DTMA při napínání PET. V grafu jsou znázorněny průběhy činitele  $tg \delta$  a elastické složky  $E'$  a jejich závislosti na teplotě a aplikovaném oscilačním zatížení. (převzato z [13])

Gallagher et al., se v [1] také věnují zkoumání teplotní roztažnosti silikátových keramik s přítomností oxidu křemičitého  $SiO_2$ . Přítomnost oxidu křemičitého vede k nespojitě teplotní roztažnosti, v důsledku reverzibilních fázových změn spojených s inverzí křemíku v krystalové mřížce. Např. fázová přeměna křemene na

kristobalitu u keramik vypálených teplotami nad 1300 °C. Naopak kristobalitu reaguje již při zhruba 220 °C. Křemík a kristobalitu reagují při prudkém ohřátí roztažností nebo při ochlazení kontrakcí. Obr. 38 popisuje typickou teplotní roztažnost vypálené keramiky, sledované v rozsahu 40 – 60 °C, je zde patrná téměř lineární závislost. Obr. 39 popisuje kristobalitu a křemene při ohřívání. Tento experiment dokazuje, že změna teplotní roztažnosti je přímo úměrná množství křemene nebo kristobalitu v keramických materiálech. Jejich vystavení náhlým teplotním změnám vede ke vzniku trhlin v mikrostruktuře keramik. [1]

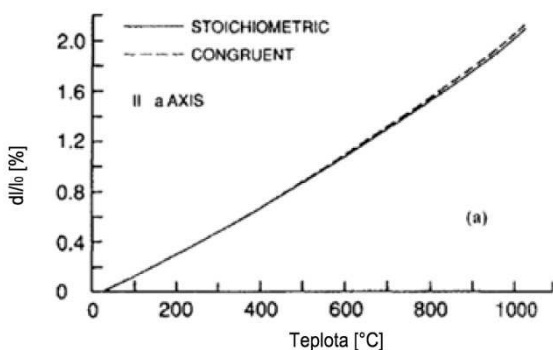


Obr. 38: Typická teplotní roztažnost vypálené keramiky. Rychlost ohřevu 5 °C.min<sup>-1</sup> (převzato z [1])

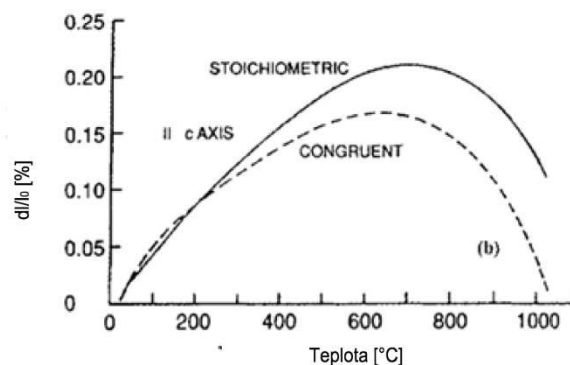


Obr. 39: Závislost teplotní roztažnosti pálené silikátové keramiky a reakce kristobalitu a křemíku na teplotní růst. Rychlost ohřevu 5 °C.min<sup>-1</sup> (převzato z [1])

Gallagher et al., se v [1] také věnují zkoumání teplotní roztažnosti lithium niobátu LiNbO<sub>3</sub> používaného v elektro-optických aplikacích. Obr. 40 a 41 znázorňují závislost teplotní roztažnosti LiNbO<sub>3</sub>, na krystalografické orientaci. Teplotní roztažnost, která je pozorována rovnoběžně s osou a je poměrně malá, viz obr.40, zatímco ve směru osy c je značně vysoká, viz obr.41. [1]



Obr. 40: Teplotní roztažnost lithium niobátu ve směru osy a (převzato z [1])



Obr. 41: Teplotní roztažnost lithium niobátu ve směru osy c (převzato z [1])

### 3.4 Dielektrická termická analýza (DETA)

Dielektrická termická analýza (DETA) je další důležitou analytickou metodou, pomocí které se zjišťují změny dielektrických vlastností materiálu při působení elektrického pole, jako funkce času, teploty a frekvence. DETA je v podstatě určitou analogií k TMA. Hlavní rozdíl však spočívá v tom, že namísto působení mechanické síly je materiál vystaven vlivu působení elektrického pole. Na základě této metody jsou přímo získávány dielektrické vlastnosti polymerů, tzn. permitivita, ztrátový činitel a konduktivita. Kromě toho mohou být na základě této metody odvozeny údaje o teplotě skelného přechodu  $T_g$  a dalších sekundárních přechodech polymerních materiálů. Dielektrické vlastnosti prakticky souvisejí s počtem a silou molekulárních dipólů, a proto tato metoda může být použita ke studiu molekulární kinetiky v polymerních systémech, což přímo souvisí s procesem vytvrzování a dalšími reologickými změnami během polymerace. [13], [17]

#### 3.4.1 Dielektrická odezva

Vzorek je umístěn mezi dvěma elektrodami, ke kterým je přiváděno harmonické napětí. Z mikroskopického hlediska představuje tato odezva reorientaci nabitých částic v materiálu. Charakteristické vlastnosti materiálu, kterými jsou permitivita a vodivost, lze přímo získat na základě této analýzy. Dipóly mají tendenci se souhlasně reorientovat ve směru v působení elektrického pole a ionty se pohybují směrem k elektrodám s opačnou polaritou. Obvykle jsou v dielektriku zastoupeny oba druhy nosičů náboje v různém poměru. Ve střídavém poli zavádíme frekvenčně závislou komplexní permitivitu  $\varepsilon^*$ , kterou tvoří frekvenčně závislá reálná  $\varepsilon'(\omega)$  a imaginární část  $\varepsilon''(\omega)$ . Tuto komplexní permitivitu lze vyjádřit jako: [13], [40]

$$\varepsilon^*(j\omega) = \varepsilon' - j\varepsilon''(\omega). \quad (16)$$

Vzhledem ke skutečnosti, že  $\varepsilon''(\omega)$  charakterizuje ztráty vzniklé při působení elektrického pole, tak i poměr imaginární a reálné části komplexní permitivity  $\varepsilon''(\omega)/\varepsilon'(\omega)$  představuje charakteristiku těchto dielektrických ztrát jako ztrátový činitel  $tg\delta$ . Podle Debyeho modelu [40] můžeme jednotlivé složky komplexní permitivity vyjádřit prostřednictvím statické relativní permitivity  $\varepsilon_r$  a teoretické hodnoty relativní permitivity pro nekonečnou frekvenci  $\varepsilon_\infty$ : [13], [40]

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_r - \varepsilon_\infty)}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (17)$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_r - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2}, \quad (18)$$

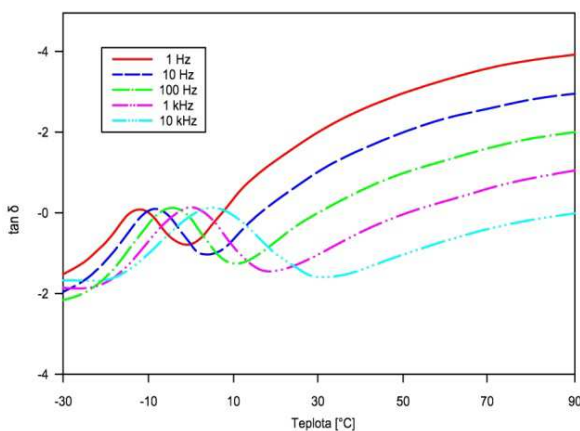
kde  $\tau$  je relaxační doba. Dipólový moment je závislý na teplotě jen v případě, že se mění konfigurace molekuly. Teplotní závislost relaxační doby může být vyjádřena prostřednictvím Frölichova vztahu: [40]

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{W}{kT}}, \quad (19)$$

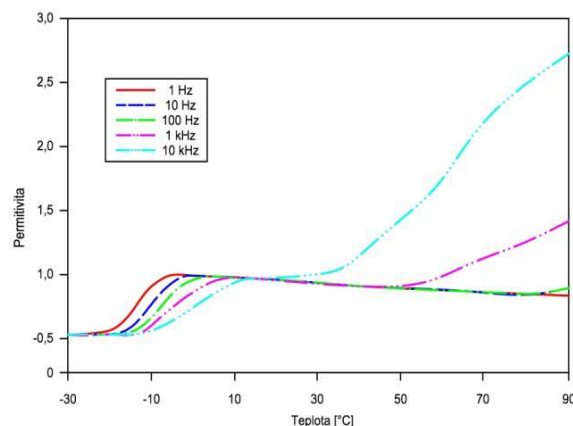
kde  $W$  je aktivační energie děje,  $\tau_0$  je relaxační doba pro  $W = 0$  a  $k$  je Boltzmannova konstanta. Teplotní závislost imaginární části komplexní relativní permitivity vyjádřit vztahem: [13]

$$\varepsilon''(T) = (\varepsilon_r - \varepsilon_\infty) \frac{\exp\left(\frac{W}{k} \frac{1}{T - T_{\max}}\right)}{1 + \exp\left(\frac{W}{k} \frac{1}{T - T_{\max}}\right)}. \quad (20)$$

U polymerů existuje souvislost relaxační doby i iontové vodivosti s jejich teplotou skelného přechodu  $T_g$ . Materiál je obvykle ohříván přes tuto teplotu, přičemž dipóly se stávají mobilní a začínají se pohybovat v elektrickém poli, což v důsledku způsobuje nárůst permitivity s odpovídající hodnotou ztrátového činitele. Při teplotách pod  $T_g$  reagují dipóly pouze na nízké frekvence. Materiály bez statických dipólů vykazují jen malé změny v permitivitě. To v podstatě platí i pro iontovou vodivost, kdy při teplotách nad  $T_g$  přispívá mobilita iontů ke ztrátám vodivosti. [13] Toto chování ilustrují obr. 42 a 43 na vzorku pryskyřice EPON 825 [13].



Obr. 42: Teplotní závislost ztrátového činitele epoxidové pryskyřice EPON 825 při různých frekvencích. [13]



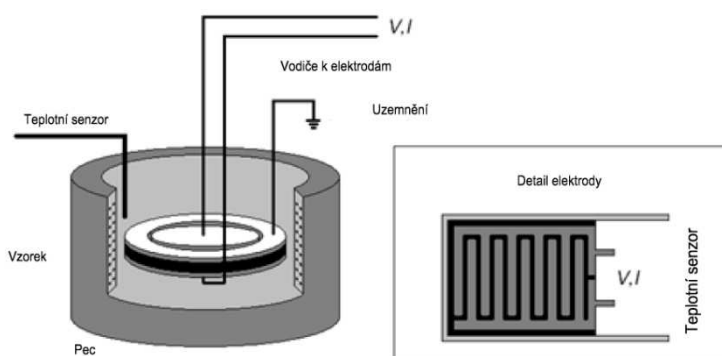
Obr. 43: Teplotní závislost permitivity epoxidové pryskyřice EPON 825 při různých frekvencích [13]

### 3.4.2 Ovlivňující faktory měření

Zásadní ovlivnění spočívá v absorbované vlhkosti v izolačním materiálu, čímž se zvyšuje míra polarizace a tím dochází ke zvýšení permitivity a dielektrických ztrát. Tyto účinky vlhkosti obvykle spočívají v absorpci vody do objemu materiálu nebo ionizované tenké vrstvy na povrchu materiálu. [6], [13]

### 3.4.3 Konstrukční uspořádání

Vzorek je umístěn mezi dvěma elektrodami, přičemž je na jednu z elektrod přivedeno harmonické napětí, které vytváří elektrické pole ve vzorku. Sestava elektrod prakticky slouží k přenosu aplikovaného napětí na vzorek a ke snímání odezvy signálu. Typický dielektrický měřicí systém je tvořen dvěma kovovými deskami, mezi kterými je nalisována tenká vrstva polymerního materiálu. U přesnějších systémů jsou elektrody umístěny v odstíněném krytu, viz obr. 44. Elektrické pole je mezi deskami buzeno sinusovým napětím o frekvencích od  $1 \cdot 10^{-3}$  do  $1 \cdot 10^6$  Hz. Výsledný průběh harmonického proudu, resp. odezva je měřena na druhé elektrodě. Reakce výsledného signálu je v zásadě ovlivněna mobilitou iontů a orientací dipólů. [13], [17]



Obr. 44: Znárodnění měřicího zařízení DETA. [13]

### 3.4.4 Aplikace

Tato metoda je používána pro vyšetřování dielektrických vlastností polymerů, tzn. permitivity, ztrátového činitele a konduktivity reaktoplastických pryskyřicových systémů, kompozitních materiálů, lepidel nebo nátěrů. Také je používána pro vyšetření stavu, doby a stupně vytvrzení nebo rozkladových reakcí materiálů a jejich přechodových hodnot. [13], [17]



## **ZÁVĚR**

V oblasti diagnostiky elektrotechnologických materiálů jsou metody strukturální analýzy velmi užitečným a nezastupitelným pomocníkem, a to na úrovni všech procesních úrovní, tzn. od výzkumu, zdokonalování procesů výroby až po odhalování příčiny defektu nebo degradace materiálů. Jak bylo uvedeno v této práci, spektrum těchto metod je pro využití v elektrotechnologickém odvětví opravdu pestré. Metody strukturální analýzy představují moderní analytické prostředky, poskytující bohaté informace při modelování podmínek vnějšího vlivu na vlastnosti materiálů, což dokazují i uvedené příkladové studie. I v budoucnu lze očekávat další vývoj analytických metod, a také zdokonalování stávajících metod za použití sofistikovanějších technologií. Hlavním principem těchto zdokonalení však zůstane poskytnutí přesnějších analytických dat a urychlení analytického procesu.

## POUŽITÁ LITERATURA

- [1] BROWN, M. E.; GALLAGHER, P. K. *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry: Volume 2 - Applications to Inorganic and Miscellaneous Materials*. Amsterdam: Elsevier Science, B.V., 2003. ISBN 0444820868.
- [2] CHENG, Stephen Z.D. *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry: Volume 3 - Applications to Polymers and Plastics*. Amsterdam: Elsevier Science, B.V., 2002. ISBN 0444512861.
- [3] BROWN, M. E. *Introduction to Thermal Analysis Techniques and Applications*. 2nd ed. vyd. New York: Kulwer Academic Publishers, 2001. ISBN 0-306-48404-8.
- [4] HATAKEYAMA, T.; QUINN, F. X. *Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science*. 2nd ed. vyd. West Sussex: Wiley, 1999. ISBN 0471983624.
- [5] JACOBSEN, Neil E. *NMR Spectroscopy Explained: Simplified Theory, Applications and Examples for Organic Chemistry and Structural Biology*. Hoboken: Wiley, 2007. ISBN 9780471730965.
- [6] MENCZEL, J. D.; PRIME, R. B. *Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Application*. Hoboken: Wiley, 2009. ISBN 9780471769170.
- [7] GABBOTT, P. *Principles and Application of Thermal Analysis*. Oxford: Blackwell Publishing, 2008. ISBN 9781405131711.
- [8] SKOOG, Douglas A. et al. *Principles of Instrumental Analysis*. 6th ed. vyd. Thomson Higher Education, 2007. ISBN 9780495012016.
- [9] GALLAGHER, P. K. *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry: Volume 5 - Recent Advances, Techniques and Applications*. Amsterdam: Elsevier Science, B.V., 2008. ISBN 9780444531230.
- [10] BROWN, M. E.; GLASS, B. D. Thermoanalytical Methods Applied to Medicine. 2009, roč. 81, č. 10, [cit. 2012-03-17]. doi: 10.1351/PAC-CON-08-11-21 Dostupné z: <http://iupac.org/publications/pac/81/10/1881/>
- [11] WUNDERLICH, B. *Thermal Analysis of Polymeric Materials*. Berlin: Springer, 2005. ISBN 3540236295.
- [12] KOPSCH, H. *Thermal Methods in Petroleum Analysis*. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1995. ISBN 352728740X.

- [13] BROWN, M. E. *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry: Volume 1 - Principles and Practice*. Amsterdam: Elsevier Science, B.V., 1998. ISBN 044482085X.
- [14] DELGADO, Ana H. et al. *Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials*. New York: Noyes Publications, 2002. ISBN 0-8155-1487-5.
- [15] VANÍČEK, J. *Metody termické analýzy*. Liberec: TU Liberec, 2005.
- [16] ARGONNE NATIONAL LABORATORY. Proceedings of the 13th Symposium on Energy Engineering Sciences: Thermal processes - System analysis and control [online]. Argonne: Argonne National Laboratory, 1995, doi: CONF-9505200
- [17] HAINES, P. J. *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2002. ISBN 0854046100.
- [18] HALLIDAY, D. et al. *Fyzika*. Brno: VUTIUM / PROMETHEUS, 2000. ISBN 8021418680.
- [19] P, Štarha; TRÁVNÍČEK, Z. *Termická analýza*. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2011.
- [20] SPEYER, R. F. *Thermal Analysis of Materials*. New York: Marcel Dekker, Inc., 1997. ISBN 0-8247-8963-6.
- [21] ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY. The Newsletter of the Thermal Methods Group. *The Newsletter of the Thermal Methods Group*. 2005, č. 27,
- [22] MENTLÍK, Václav et al. *Diagnostika elektrických zařízení*. Praha: BEN, 2008. ISBN 9788073002329.
- [23] WENDLANT, W. W. *Thermal Analysis*. New York: Wiley, 1986. ISBN 0471884774.
- [24] SEIKO INSTRUMENT INC. *Thermal Analysis* [online]. Dostupné z: [http://www.siint.com/en/documents/technology/thermal\\_analysis/](http://www.siint.com/en/documents/technology/thermal_analysis/) [cit. 2012-01-26].
- [25] ROWAN DESIGN. *Biochemical web* [online]. Dostupné z: <http://biochemie.sweb.cz/x/metody/chromatografie.htm> [cit. 2012-05-8].
- [26] SCOTT, R. P. W. *Principles and Practice of Chromatography* [online]. Riyadh: King Saud University, 2003. Dostupné z: [http://faculty.ksu.edu.sa/MFarouk/Mfarouk PDF Library/PRINCIPLES of Chromatography.pdf](http://faculty.ksu.edu.sa/MFarouk/Mfarouk%20PDF%20Library/PRINCIPLES%20of%20Chromatography.pdf) [cit. 2012-03-17].
- [27] CORRADINI, D. et al. *Handbook of HPLC*. Dekker, 2002. ISBN 0824794443.
- [28] NĚMCOVÁ, Irena et al. *Spektrometrické analytické metody I*. Praha: Vydavatelství Karolinum, 1997.
- [29] PAVIA, D. L. et al. *Introduction to spectroscopy*. 4th ed. vyd. Belmont: Brooks / Cole, 2009. ISBN 0495114782.

- [30] GAULITZ, G.; VO-DINH, T. *Handbook of Spectroscopy*. Weinheim: Wiley, 2003. ISBN 3527297820.
- [31] KUDLÁČEK, I. *Degradační procesy I*. Praha: Vydavatelství ČVUT, 1994.
- [32] BEYLER, Craig L; HIRSCHLER, Marcelo M. Thermal Decomposition of Polymers. SFPE Handbook of Fire Protection Engineering. 3 ed. vyd. Natl Fire Protection Assn, 2002. ISBN 0877654514. Thermal Decomposition of Polymers., s. 110-131.
- [33] BOČEK, Jiří et al. Novel Nanocomposite Materials for Power Engineering. *Nanocon 2010*. 2010, s. 10-15.
- [34] FRÖBERG, L. *Thermal analysis TGA / DTA* [online]. Dostupné z: [http://web.abo.fi/instut/biofuelsGS-2/kursen/ÅA/lectures/Lecture\\_Thermal Analysis.pdf](http://web.abo.fi/instut/biofuelsGS-2/kursen/ÅA/lectures/Lecture_Thermal Analysis.pdf) [cit. 2012-03-12].
- [35] NETZCH. *Product / Solution* [online]. Dostupné z: <http://www.netzsch-thermal-analysis.com/en/products/detail/pid,2,t,6.html> [cit. 2012-04-22].
- [36] POLANSKÝ, R. DTA a její využití v elektrotechnické diagnostice. *Elektrorevue* [online]. 2008, roč. 12, Dostupné z: <http://www.elektrorevue.cz/cz/download/diferencni-termicka-analyza-a-jeji-vyuziti-v-elektrotechnologicke-diagnostice/&ei=Zp5pT8iVIsLAhAe9tfWfCg&usg=AFQjCNGe6n0Hjvz4ZI2yHgXhO33fOnyrag&cad=rja>
- [37] MENTLÍK, Václav; POLANSKÝ, Radek. Application of Thermoanalytical Diagnostic Methods in Electrotechnology. *Maszyny Elektryczne*. 2005, č. 72, s. 71-74.
- [38] DOH, Chil-Hoon et al. Thermal Behavior of LixCoO2 Cathode and Disruption of Solid Electrolyte Interphase Film. *Bull. Korean Chem. Soc.* 2009, roč. 30, č. 4, s. 2-5.
- [39] ROY, M et al. Polymer Nanocomposite Dielectrics – The Role of the Interface. 2005, Dostupné z: <http://homepages.rpi.edu/~nelsoj/nanoface.pdf>
- [40] MENTLÍK, Václav. *Dielektrické prvky a systémy*. Praha: BEN, 2006. ISBN 8073001896.
- [41] ENCYKLOPEDIÉ COJECO.CZ. *Stechiometrie* [online]. Dostupné z: [http://www.cojeco.cz/index.php?s\\_term=&s\\_lang=2&detail=1&id\\_desc=90901](http://www.cojeco.cz/index.php?s_term=&s_lang=2&detail=1&id_desc=90901) [cit. 2012-05-6].
- [42] INSTITUT GEOLOGICKÉHO INŽENÝRSTVÍ VŠB TU OSTRAVA. *Anorganická pojiva* [online]. Dostupné z: [http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/anorganicka\\_pojiva.html](http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/anorganicka_pojiva.html) [cit. 2012-05-6].

- [43] PROVODÍNSKÉ PÍSKY A.S. *Kristobalit* [online]. Dostupné z: [www.pisky.cz/pp\\_cristo.htm](http://www.pisky.cz/pp_cristo.htm) [cit. 2012-04-9].
- [44] WIKIPEDIA. *Ionex* [online]. Dostupné z: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Ionex> [cit. 2012-05-6].
- [45] ENCYKLOPEDIA COJECO.CZ. *Karbonizace* [online]. Dostupné z: [http://www.cojeco.cz/index.php?detail=1&id\\_desc=43340&title=karbonizace&s\\_lang=2](http://www.cojeco.cz/index.php?detail=1&id_desc=43340&title=karbonizace&s_lang=2) [cit. 2012-05-8].