



Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej

Polska Akademia Nauk

# Skaningowa kalorymetria różnicowa – wykorzystanie w nauce o materiałach

Tomasz Czeppe

*II Sympozjum Sekcji Badań Materiałów Komitetu Nauki o  
Materiałach PAN*



## Program:

- 1. Jak to się zaczęło –rys historyczny
- 2. Rozwój techniki- podstawowe metody badawcze w analizie cieplnej i kalorymetrii
- 3. Kalorymetria wysokotemperaturowa – od DTA do DSC; podstawowa konstrukcja, plusy i minusy metod.
- 4. Przykłady zastosowań
- 5. Kalorymetry DSC- podstawowe konstrukcje
- 6. Kalorymetry DSC – co można zbadać?; przykłady zastosowań
- 7. Nowa metoda (technika?) pomiarowa- MTDSC
- 8. Przemiany fazowe w warunkach cyklicznych zmian temperatury
- 9. Przykłady zastosowań
- 10. Nasze możliwości



## Wprowadzenie *Jak to się zaczęło?*

### *Termometria*

Rozwój kalorymetrii musiał być poprzedzony rozwojem termometrii, poczynając od termometru powietrznego Galileusza (XVII w), poprzez termometry wodne, alkoholowe, do termometrów rtęciowych.

Równolegle poznano eksperymentalne standardy temperatury (np. klasyczną mieszaninę wody i lodu, lub wody, lodu i amonu)

W konsekwencji opracowano uniwersalną (i powtarzalną!) skalę temperatur. Początkowo były to skale empiryczne (Fahrenheita - Gdańszczanina, i Celsjusza - Szweda), ale dały w końcu podstawę do zaproponowania przez lorda Kelvina (Anglia) bezwzględnej, czyli termodynamicznej skali temperatur (w drugiej połowie XIX w).

*Daniel Gabriel Fahrenheit (1686-1736) kupiec z Gdańska, ewangelik, poddany króla polskiego; wybitny uczony i wynalazca w dziedzinie pomiarów temperatury i ciśnienia oraz technologii rurek szklanych, zastosowania rtęci i budowy urządzeń na nich opartych. Pracował w Gdańsku, Berlinie, Amsterdamie. Członek Towarzystwa Królewskiego w Londynie. Niemały majątek po rodzicach i karierę kupca poświęcił dla budowy urządzeń pomiarowych, głównie termometrów i barometrów. **Pierwszy w historii nauki uzyskał precyzyjne wyniki i udowodnił powtarzalność pomiarów temperatury i ciśnienia.** Na skutek programu nauczania Gimnazjum Akademickiego w Gdańsku (nauka religii tygodniowo -13 godzin, matematyki -2 godziny) miał poważne problemy z matematyką wyższą, co obniżało jego autorytet w oczach uczonych europejskich. Wprowadził skalę temperatur (°F): Punkt topnienia lodu: 32, ciepłe powietrze 64, ciepłota krwi 96, nieznośny upał 128. [1]*



## Wprowadzenie

### *Jak to się zaczęło?*

### *Idea ciepła*

- Badano dwa zagadnienia: przepływ ciepła i ciepło związane ze zmianami stanu skupienia ciał, np. topnieniem lodu. Do tego typu pomiarów stworzono pierwsze kalorymetry: wodny (Wilke Szwed 1781r) i lodowy (Lavoisier i Laplace 1783 r).
- W miarę rozumienia podstaw przepływu ciepła, po wprowadzeniu pojęcia pojemności cieplnej ciał nastąpił dynamiczny rozwój rodzajów kalorymetrii i wyspecjalizowanych kalorymetrów. Do niedawna kalorymetrię stosowano głównie w dziedzinach badań związanych blisko z fizyką i chemią. W metalurgii i inżynierii materiałowej szersze zastosowanie znajdowały różne techniki analizy cieplnej i analizy zmian temperatury ciał.



## Wprowadzenie

### *Postęp !*

## Typowe konstrukcje kalorymetrów:

### DSC nie jest klasycznym kalorymetrem

Wraz z pojawieniem się :

- możliwości pomiaru wielkości elektrycznych
- sterowania elektronicznego
- nowych materiałów
- możliwości szybkiego zbierania i przetwarzania wielkich ilości danych liczbowych (komputery osobiste)
- i prostym wynalazkiem (Boersma), który legł u podstaw rozwoju różnicowej kalorymetrii

skaningowej, metody tej specyficznej techniki kalorymetrycznej i pokrewne znalazły bardzo szerokie zastosowanie właśnie w nauce o materiałach.



## Metody Analizy cieplnej (I)

<b>METODA</b>	<b>SKRÓT</b>	<b>ZAKRES (°C)</b>	<b>WŁASNOŚĆ MIERZONA</b>	<b>ZASTOSOWANIE</b>
<b>Termograwimetria</b>	<b>TGA</b>	<b>100 -- 1500 ; 1600</b>	<b>Masa (zmiana masy)</b>	<b>Rozkład Utlenianie</b>
<b>Różnicowa Analiza Ciepłna</b>	<b>DTA</b>	<b>100 -- 1600; 1700</b>	<b>Różnica temperatur</b>	<b>Przemiany fazowe Reakcje chemiczne</b>
<b>Różnicowa Kalorymetria Skaningowa</b>	<b>DSC</b>	<b>-170 -- 600; 710</b>	<b>Przepływ ciepła lub różnica mocy</b>	<b>Pojemność cieplna Przemiany fazowe Reakcje chemiczne</b>



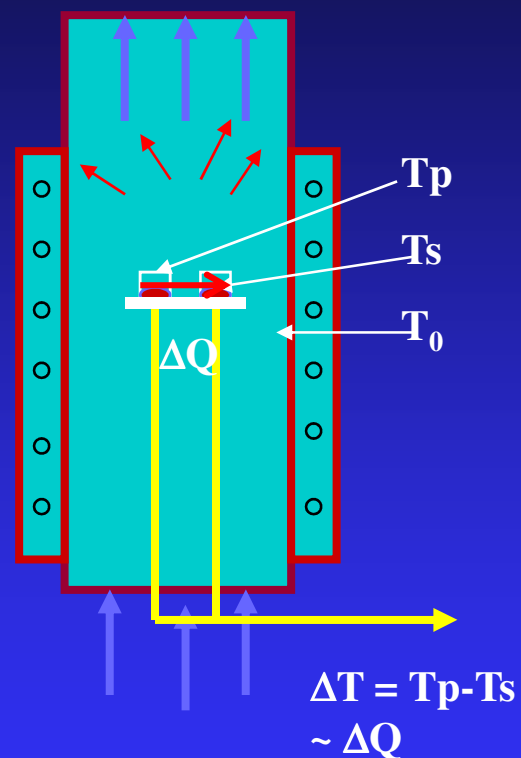
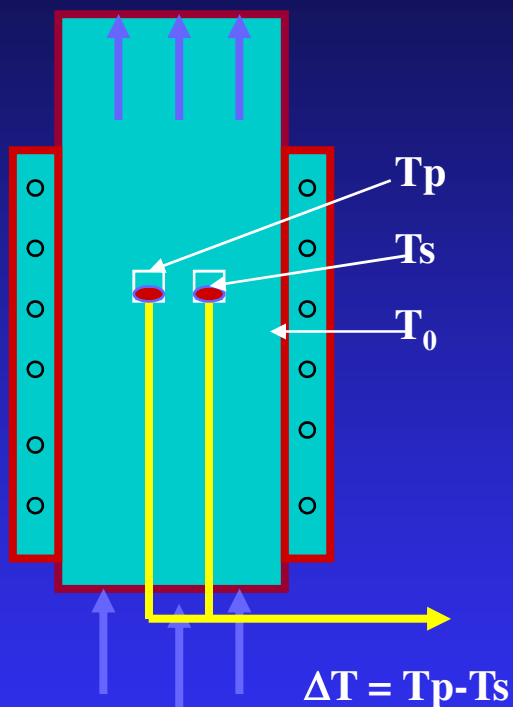
## Metody Analizy cieplnej (II)

<b>METODA</b>	<b>SKRÓT</b>	<b>ZAKRES (°C)</b>	<b>WŁASNOŚĆ MIERZONA</b>	<b>ZASTOSOWANIE</b>
<b>Analiza termomechaniczna</b>	<b>TMA</b>	<b>25 – 2000</b>	<b>Odkształcenie zmiana rozmiarów geometrycznych</b>	<b>Rozszerzalność cieplna Zmiany mechaniczne</b>
<b>Analiza dynamo- mechaniczna</b>	<b>DMA</b>	<b>-110 – 400</b>	<b>Moduły sprężystości (dynamicznie)</b>	<b>Przemiany fazowe Przemiana szklista</b>

# Różnicowa analiza cieplna / Kalorymetria wysokotemperaturowa technika pomiarowa



Najczęściej  
używana !

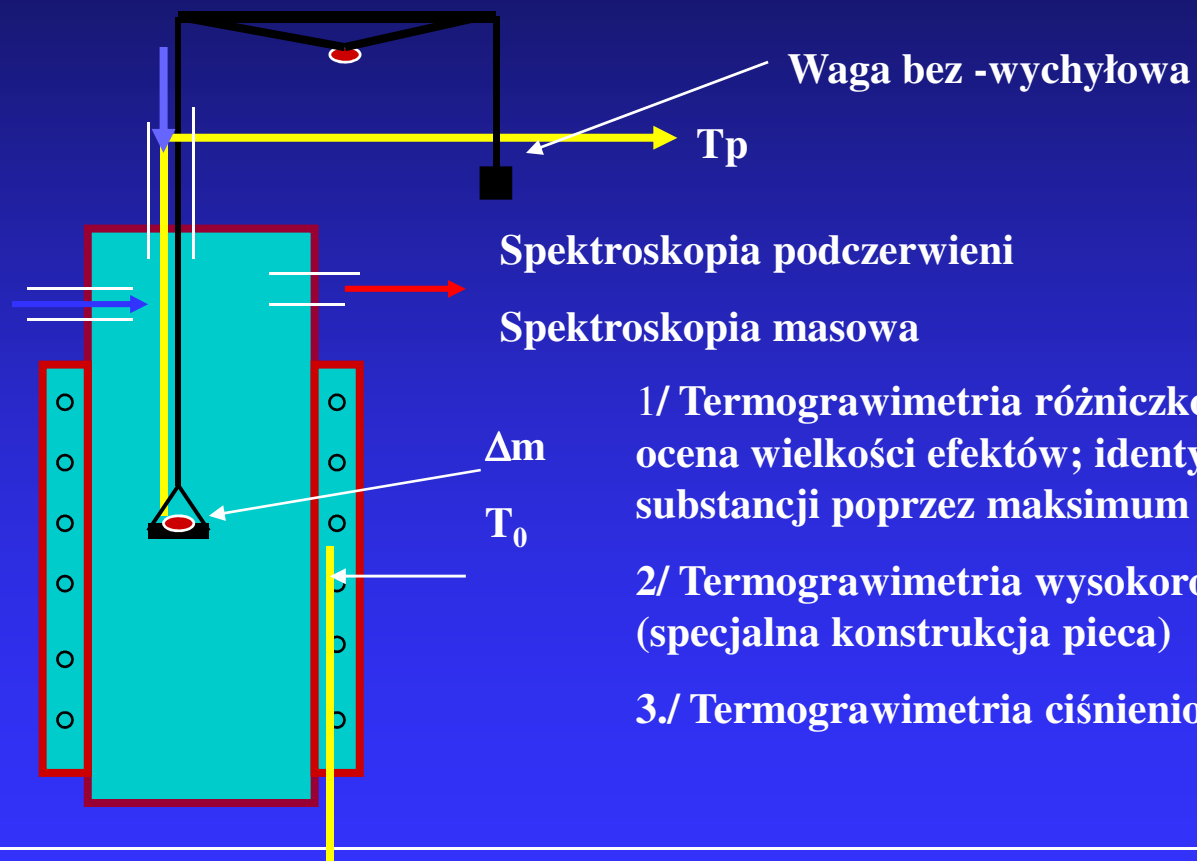


Naczynka pomiarowe: alund, platyna, krzem, grafit



# Termogravimetria – technika pomiarowa

Pomiar termogravimetryczny pokazuje zmianę masy próbki poddanej programowanemu przebiegowi ogrzewania w funkcji temperatury i czasu.



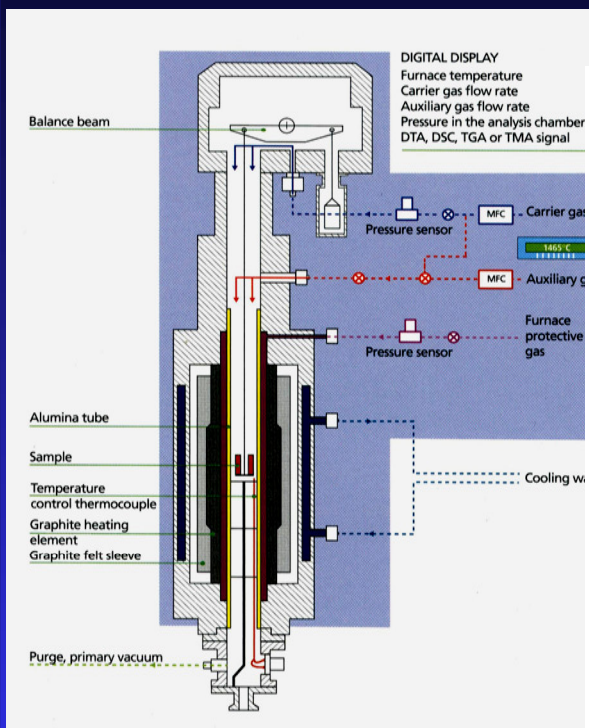
1/ Termogravimetria różniczkowa – wygodna ocena wielkości efektów; identyfikacja substancji poprzez maksimum piku;

2/ Termogravimetria wysokorozdzielcza (specjalna konstrukcja pieca)

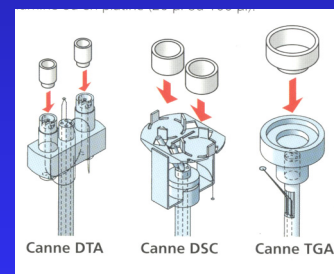
3./ Termogravimetria ciśnieniowa



# Technika mieszana: TG + DSC = SDT



SETARAM Setsys Evolution



# Różnicowa analiza cieplna / Kalorymetria wysokotemperaturowa

## zastosowania



(temperatury wyższe niż 700°C)

przemiany fazowe,  
reakcje chemiczne,  
procesy rozpadu,



skład chemiczny



czystość

temp. topnienia /  
krystalizacji



układy  
równowagi faz

stabilność cieplna  
materiałów



materiały wybuchowe

minerały

szkła na bazie  $\text{SiO}_2$

stopy metali

związki chemiczne



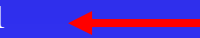
cementy, materiały wiążące (hydratyzacja i dehydratyzacja)



minerały krzemowe – zawartość Si



minerały gliniaste, gleby




wydzielanie i rozpuszczanie faz



oxysole, chlorki, polimorfy organiczne i nieorganiczne



# Termogravimetria –zastosowania

Procesy z syntezą lub  
uwalnianiem składnika lotnego:  
korozja,   
rozpad

kinetyka utleniania powierzchni np.: diamentu naturalnego, warstw diamentowych CVD, warstw grafitowych;

utlenianie kompozytów  $\text{TiC-XB}_2$  ( $\text{X}=\text{Zr, Hf}$ )

utlenianie stopów  $\text{Mg} - \text{Li}$

pyroliza gumy itp.

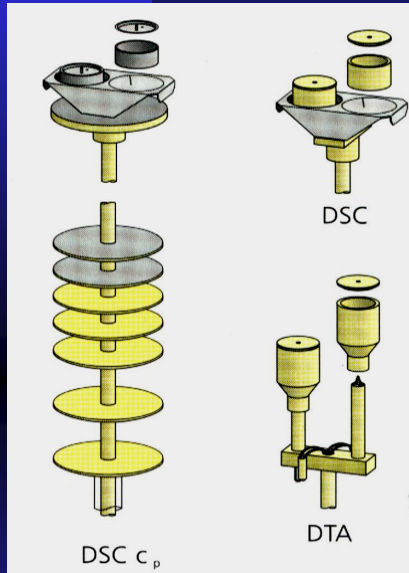
Zawartość wody nieodparowanej w cementach i innych materiałach wiążących (hydratyzacja i dehydratyzacja)

Ocena zawartości  $\text{Ca(OH)}_2$  – reakcja pucolanowa (C-H-S) – właściwości kompozytu cementowego, betonu itp.

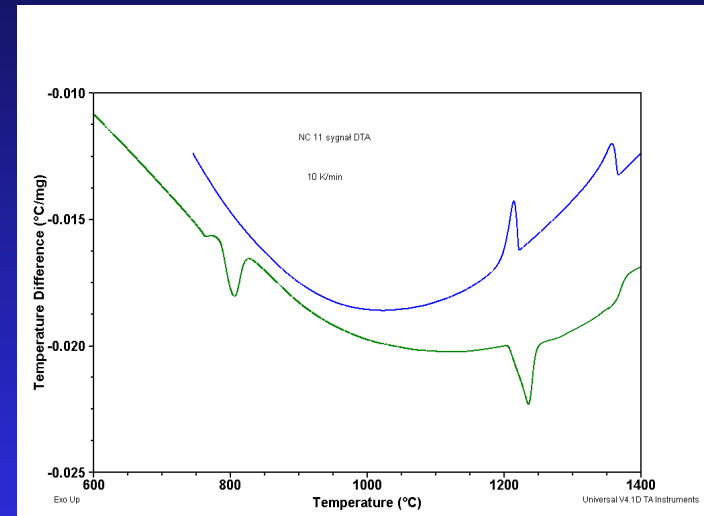
Kontrola jakości: np. wapno niedolomitowe, wełna mineralna, kompozyty polimer – stabilny napełniacz nieorganiczny



# Różnicowa analiza cieplna / Kalorymetria wysokotemperaturowa zalety i wady



**Paraboliczna linia  
bazowa DTA**



- Prosta konstrukcja odporna na utlenianie**
- Dostępne wysokie temperatury**
- Metoda sprawdzona**
- Wyraźne temperatury początku i maksimum efektu**
- Łatwe chłodzenie**

- Nieliniowa i zmienna linia bazowa**
- Niepewny związek kształtu efektu z kinetyką procesu**
- Brak powtarzalności wielkości efektów**



# Metoda SDT problem linii bazowej

Zastosowanie; stale: do czego służy krystalizacja?

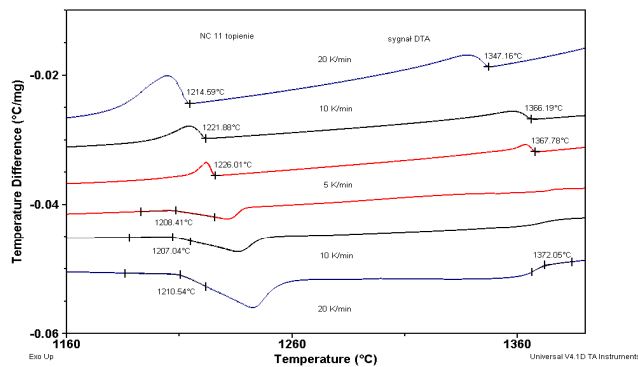
Procent fazy ciekłej

Stal NC 11

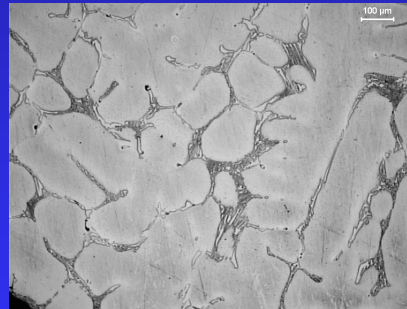
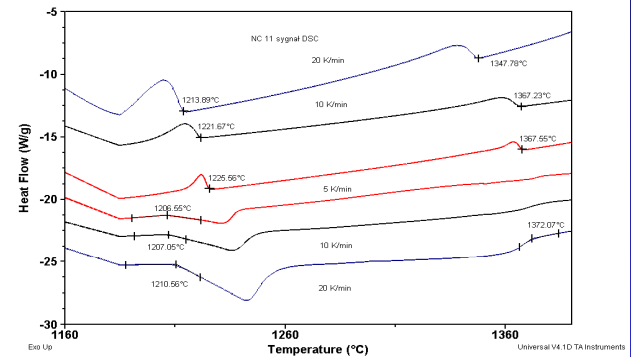
Fe<sub>83</sub>Cr<sub>12</sub>C<sub>2,5</sub>(Si,Mn  
,Mo,Ni)

Wpływ szybkości ogrzewania, słabo widoczne efekty stają się widoczne przy krystalizacji ale jakie jest przechłodzenie?

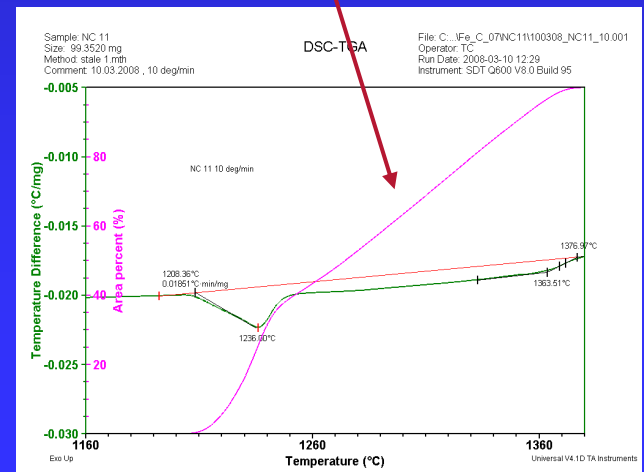
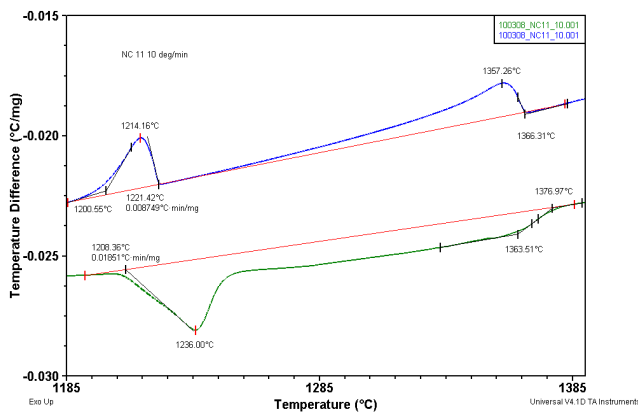
## DTA



## DSC



## % fazy ciekłej

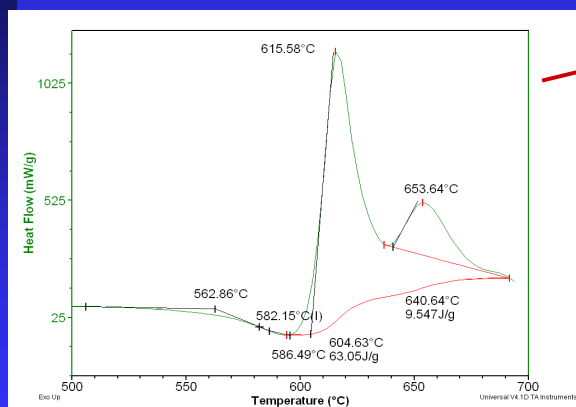
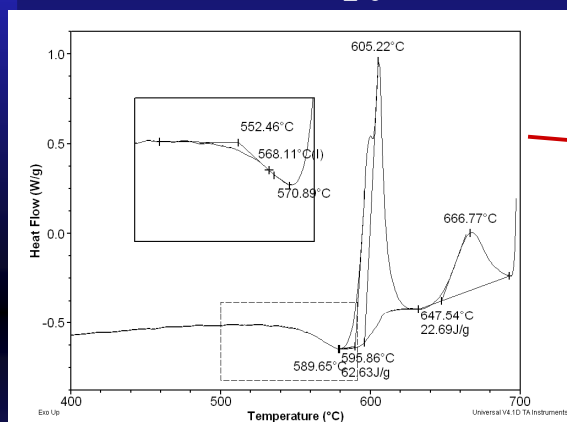




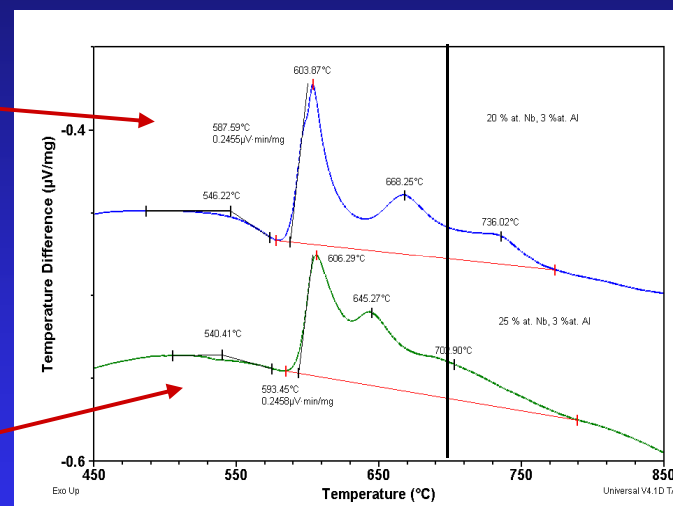
# Różnicowa analiza cieplna / kalorymetria wysokotemperaturowa; przykłady – kształt efektu

DSC

Stopy amorficzne NiNbZrTiAl - krystalizacja



SDT (DTA)



DTA (DSC w.t.) – paraboliczny kształt linii bazowej i duża bezwładność pieca powodują gorsze odtworzenie kształtu efektu cieplnego

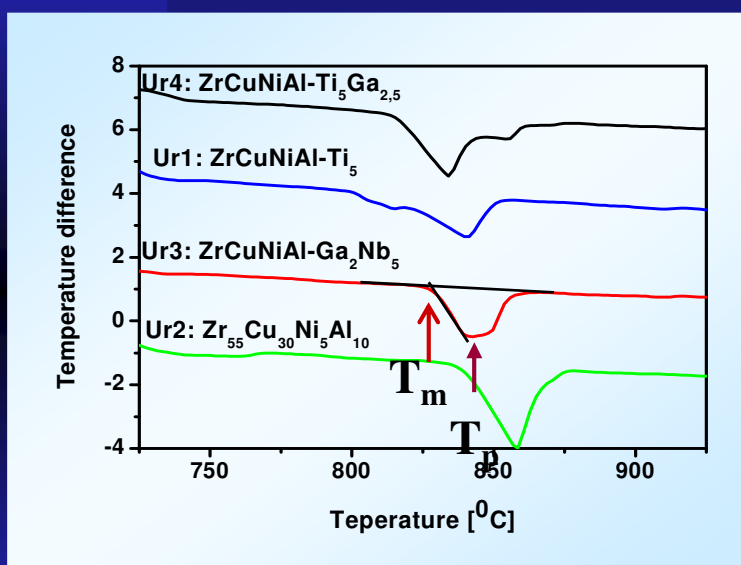
# Różnicowa analiza cieplna / kalorymetria wysokotemperaturowa

## przykłady – krystalizacja szkieł



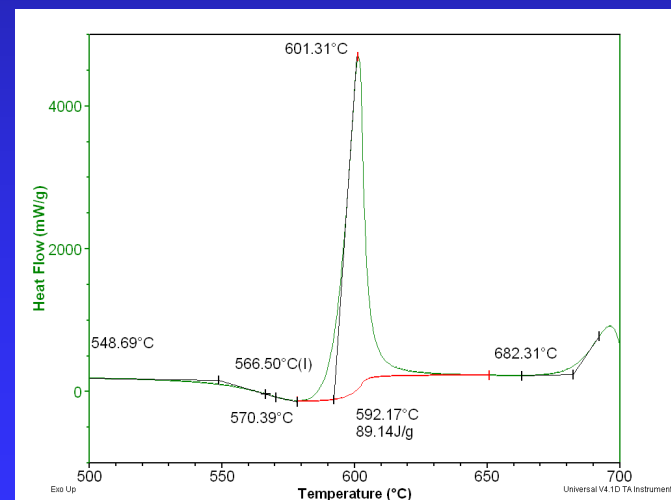
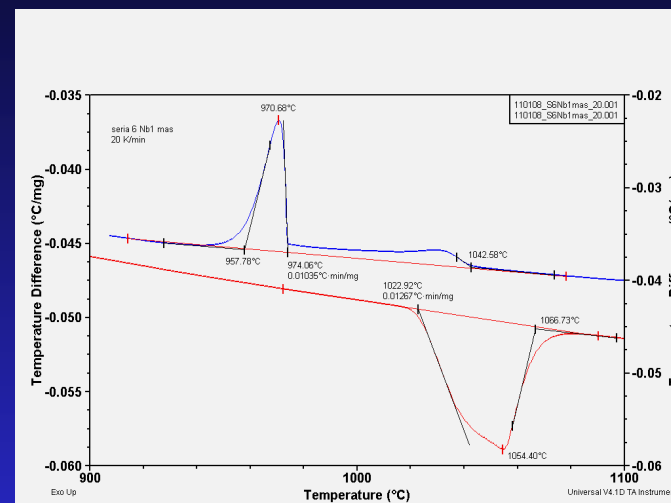
Określanie „zdolności do tworzenia szkła”  $T_g/T_l$ ;  $T_g/T_m$  itp..

NiNbZrTiAl



Topnienie serii szkieł masywnych

Krystalizacja szkieł z fazy stałej („zimna”) i z fazy ciekłej

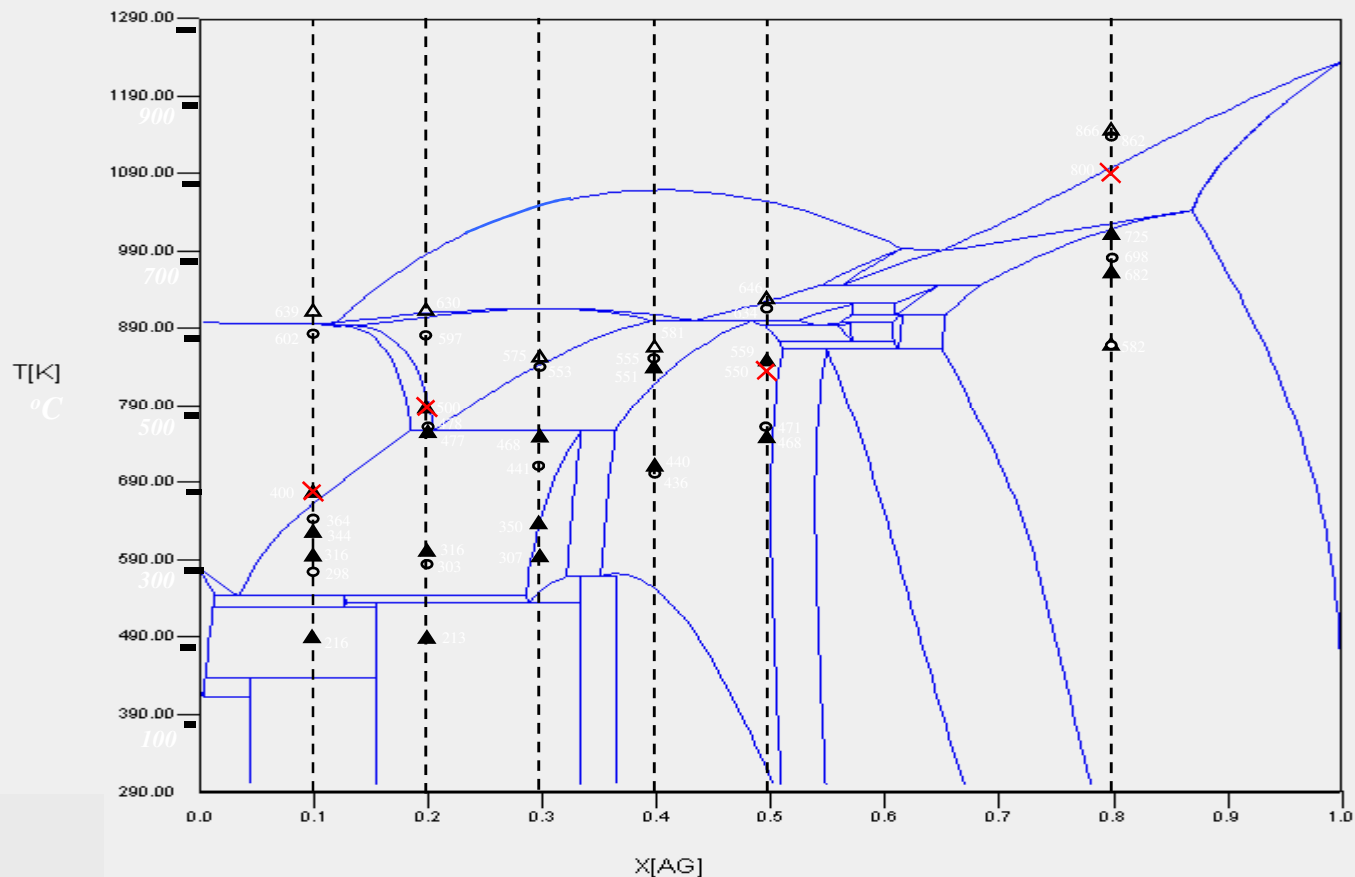


Maria-Curie Action RTN „BMG’s” i RTN „BMG’s and Composites”

# Różnicowa analiza cieplna / Kalorymetria wysokotemperaturowa

## przykłady zastosowań – tworzenie układów równowagi

(układ Ag-Cu-In)

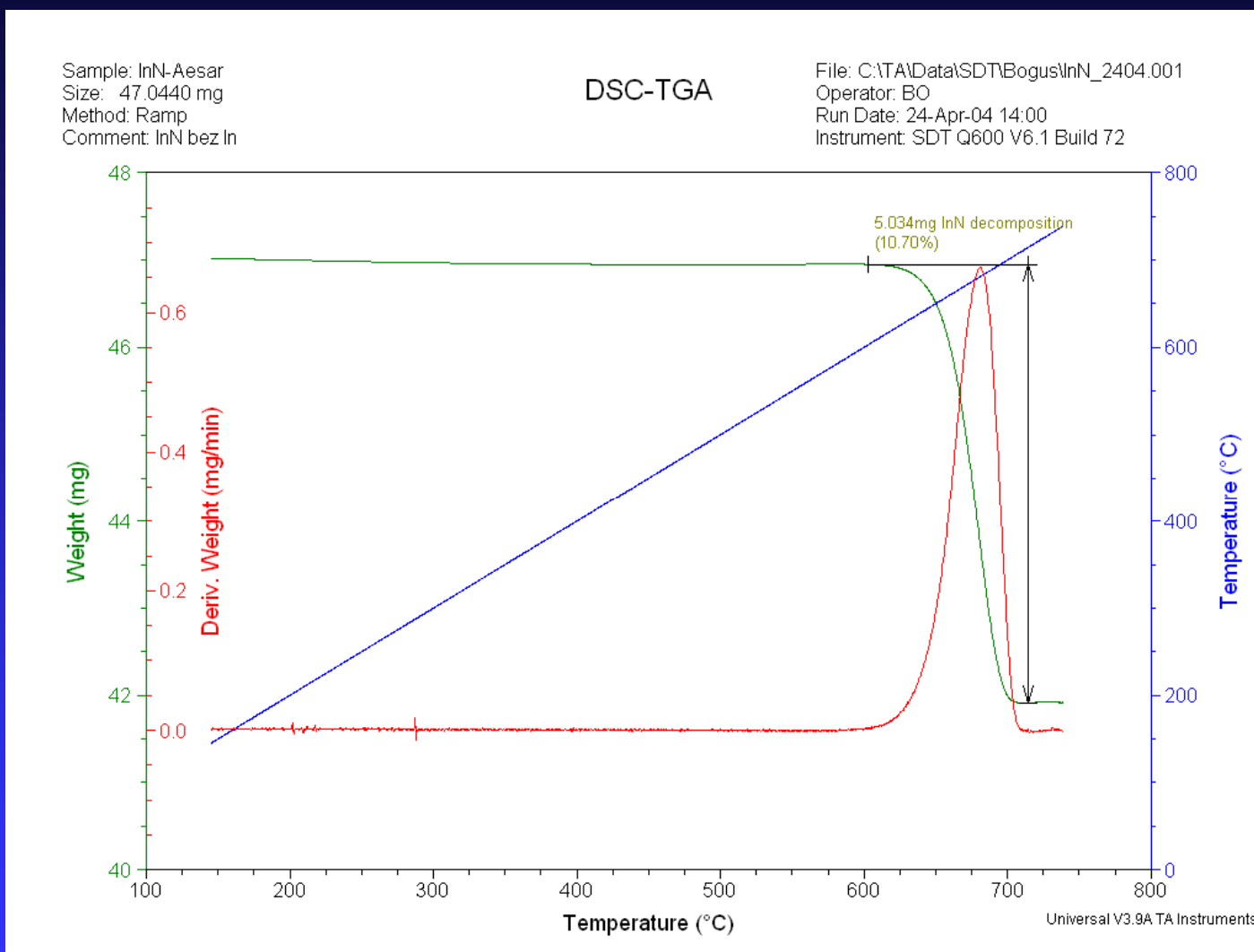


*dr. Anna Wierzbicka - Miernik: Praca Doktorska IMIM PAN 2006*

*W ramach Programu COST 531 „Luty bezołowiowe”*



# Termogravimetria – przykład zastosowań



Dr B. Onderka: Właściwości termodynamiczne fonicznych materiałów Ga-In-N”  
habilitacja; IMIM PAN 2006

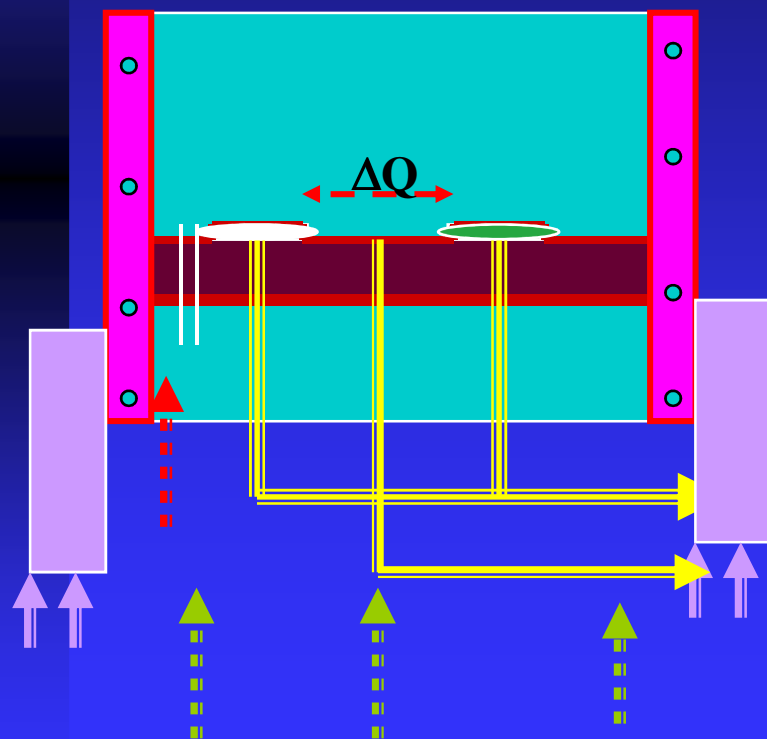


# Różnicowa kalorymetria skaningowa DSC

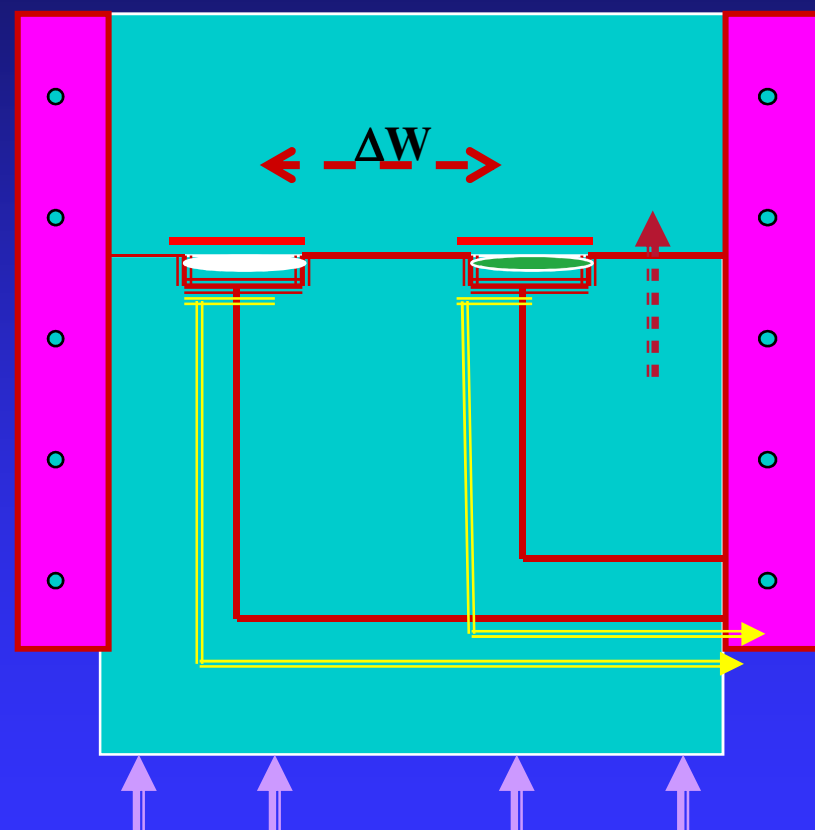
Najczęściej  
stosowana,  
największy rozwój  
techniczny!

Zakres: -170 ---- 700°C

## Flux type



## Power compensated





Netsch

NiCr

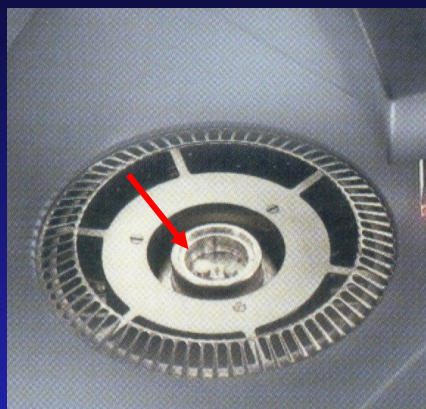
Ag -?

Si-dot.

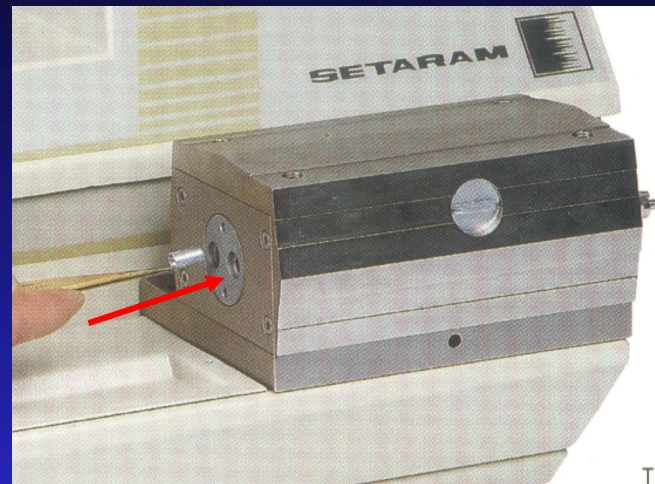
Perkin-  
Elmer

# Różnicowa kalorymetria skaningowa DSC

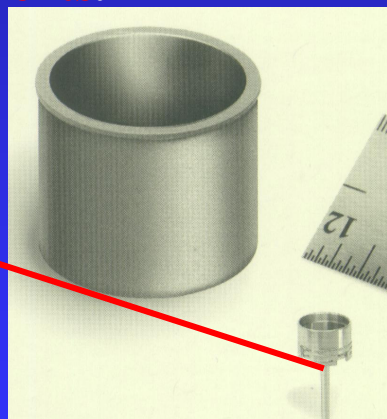
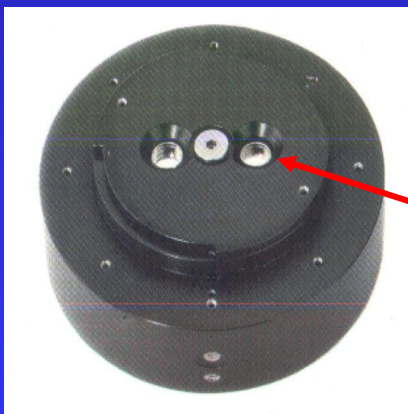
## Przykłady sensorów



TA  
Instruments.



Setaram





# Różnicowa kalorymetria skaningowa DSC

## Równanie przepływu ciepła

### Postęp konstrukcji!

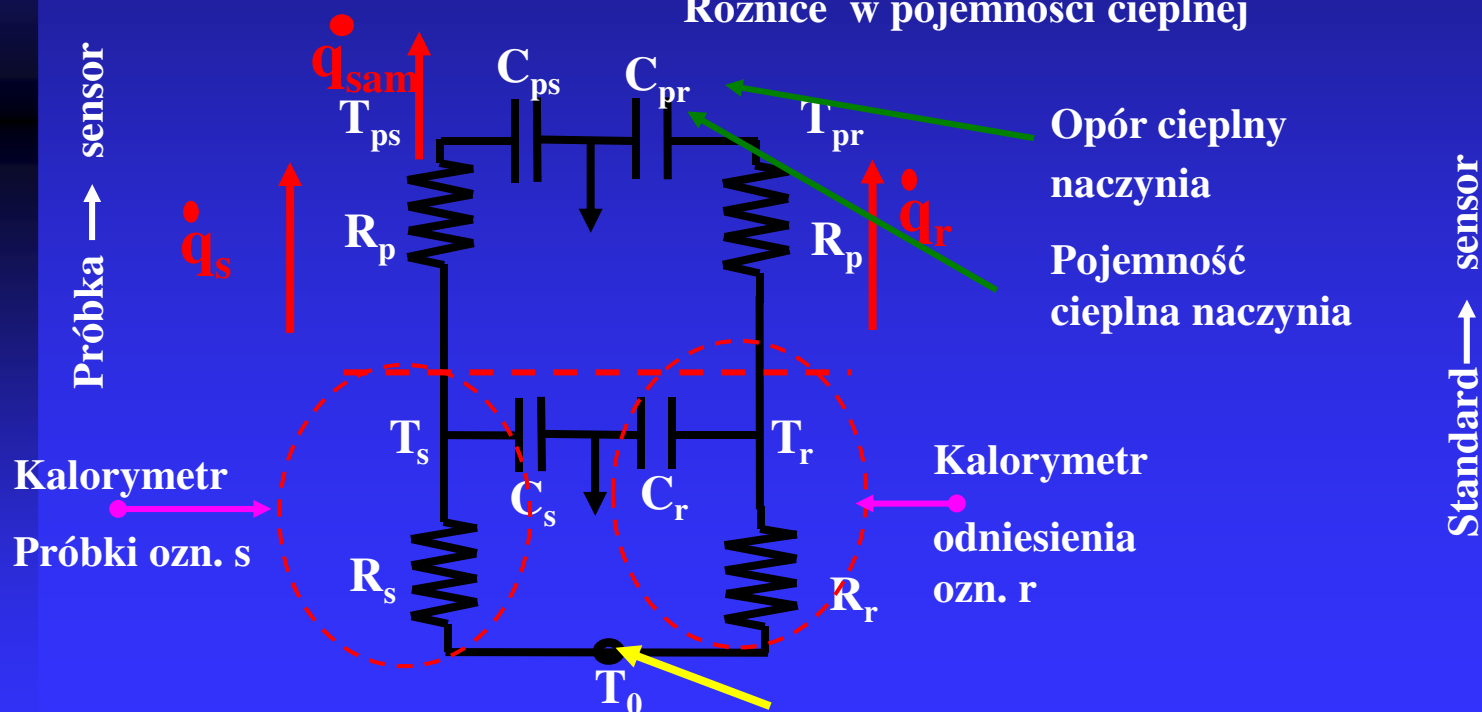
$$q = -\Delta T/R_r + \Delta T_0 (R_r - R_s / R_r R_s) + (C_r - C_s) dT/dt - C_r d\Delta t/dt$$

R - oporność cieplna sensora

C - pojemność cieplna sensora

Różnica w szybkości  
ogrzewania

Różnice w pojemności cieplnej



Nie powinno być przepływu q tutaj między kalorymetrami



## Różnicowa kalorymetria skaningowa DSC

### Techniki pomiarowe

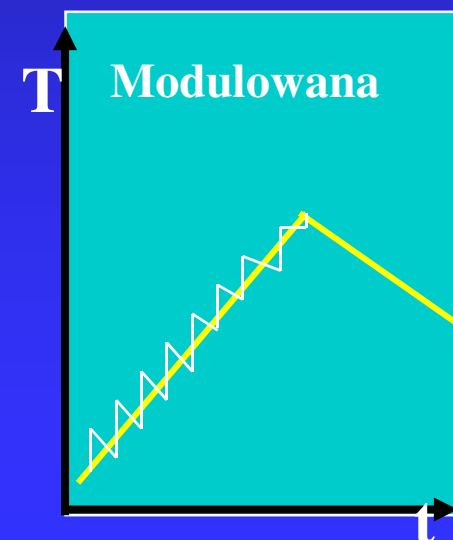
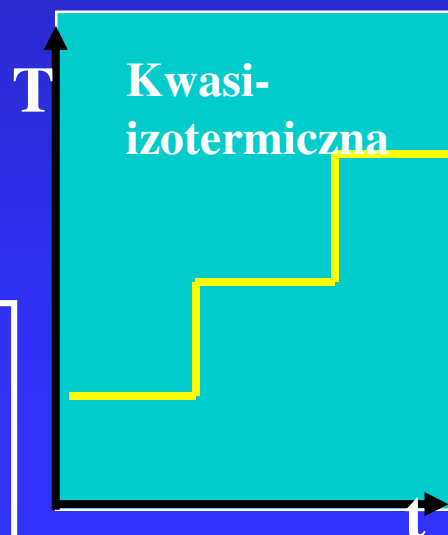
#### Klasyfikacja kalorymetru:

Nieadiabatyczno-  
nieizotermiczny; bliźniaczy,  
skaningowy,  
o kontrolowanej  
temperaturze osłony.

Do pomiarów efektów  
cieplnych dynamicznych o  
odpowiedniej stałej czasowej  
(kinetyce procesu)

W. Zielenkiewicz; „Pomiary efektów  
cieplnych” PAN CUP 2000;

R.L. Danley; Thermochimica Acta 402  
(2003) 91-98





# Różnicowa kalorymetria skaningowa DSC

## Zastosowania

Przemiana fazowa, zmiana stanu termodynamicznego

Zakres temperaturowy

Identyfikacja polimorfu

Entalpia przemiany

Kinetyka przemiany

Pojemność cieplna

$C_p$

Zakres niedostępny

Kontrolowana obróbka materiału

energia

czystość

Kontrola jakości

polimery

farmaceutyki

oleje, tłuszcze, woski

ciekle kryształy

paliwa i pokrewne

mat. biologiczne

metale i stopy

minerały

związki wybuchowe

katalizatory



## Różnicowa kalorymetria skaningowa DSC

### Kinetyka procesów

Problem kinetyki procesów jest problemem złożonym ponieważ wszystkie parametry kinetyczne ulegają zmianom w trakcie przemiany (reakcji). Obecnie w dodatkowym oprogramowaniu urządzeń firmy umieszczają wybrane analizy kinetyczne.

#### Typy kinetyk dostarczanych przez Ta Instruments:

1. Kinetyka izotermiczna (tylko reakcje egzotermiczne). Wymaga kilku pomiarów izotermicznych w różnych temperaturach. Bazuje na równaniach:

$C$  = % konwersji

$\Delta H$  = ciepła cząstkowe

$dH/dt$  = strumień ciepła

$\Delta H_0$  = teoretyczne ciepło reakcji

$$C = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_0}$$
$$\frac{dC}{dt} = \frac{dH}{dt} / \Delta H_0$$

2. Borchardta – Danielsa nieizotermiczna, dzieli efekty cieplne na fragmenty i dokonuje liniowej regresji wyznaczając parametry. Do reakcji  $n$  - tego rzędu. Bazuje na równaniach:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)[1 - \alpha]^n$$



## Różnicowa kalorymetria skaningowa DSC

### Kinetyka procesów

Energia aktywacji →

$\Delta H_0$  = całkowite  
ciepło procesu

N = rząd reakcji

$$k(T) = Z e^{E/RT}$$

$$\ln\left\{\frac{dH}{dt} \frac{1}{\Delta H}\right\} = \ln(Z) - \frac{E}{RT} + n \ln\left(1 - \frac{\Delta H_T}{\Delta H_0}\right)$$

Analiza czystości: jeżeli mamy efekt topnienia i znamy temperaturę topnienia substancji czystej stosuje się równanie van't Hoffa:

$$T_s = T_0 - \frac{R T_0^2 X}{\Delta H_f} \left( \frac{1}{F} \right)$$

$T_s$  = temperatura bieżąca

$T_0$  = temperatura topnienia substancji czystej

X = udział zanieczyszczenia

$\Delta H_f$  = entalpia topnienia substancji czystej

F = Udział frakcji ciekłej w  $T_s$

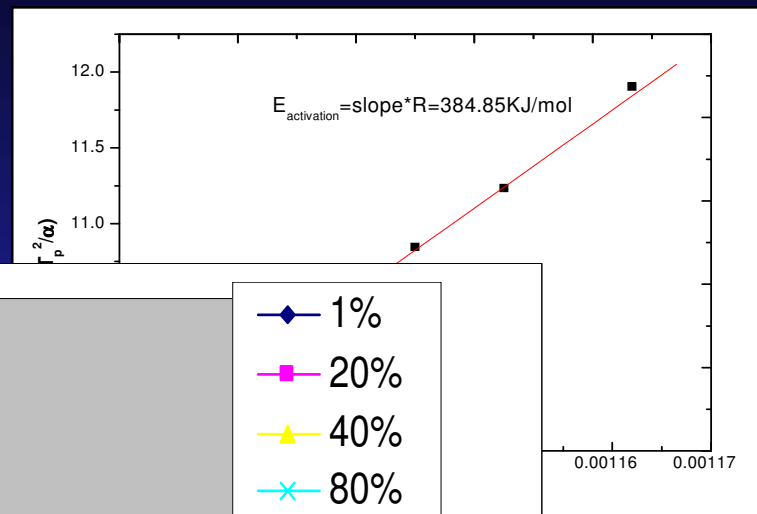
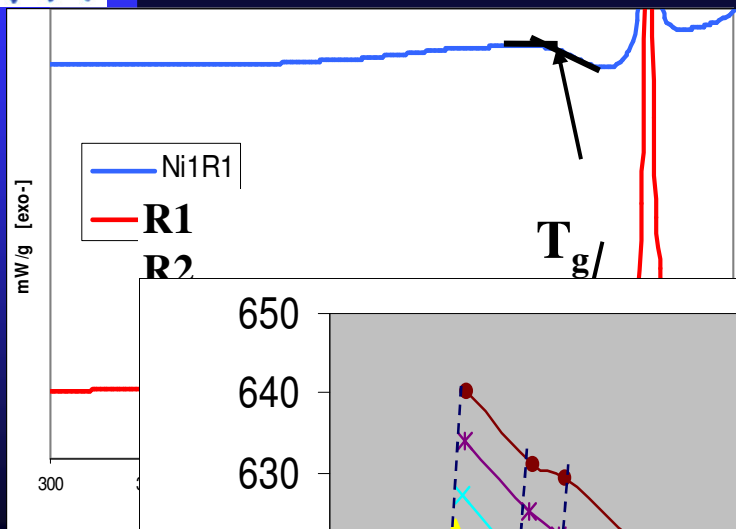
Są inne

np. siły  
wybuchowej,  
stabilności,  
utleniania itp..

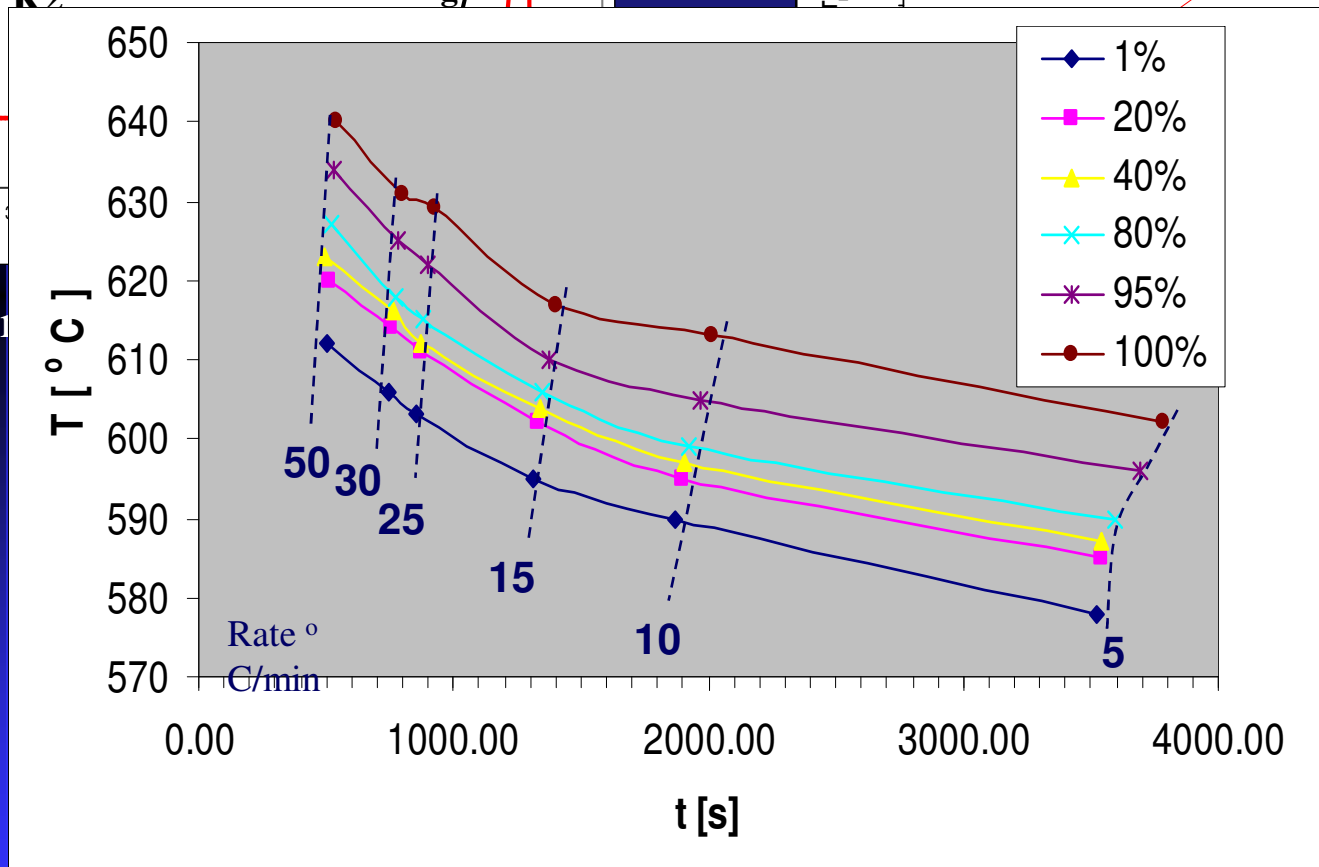


# Różnicowa kalorymetria skaningowa DSC

## Przykłady zastosowań



Enery



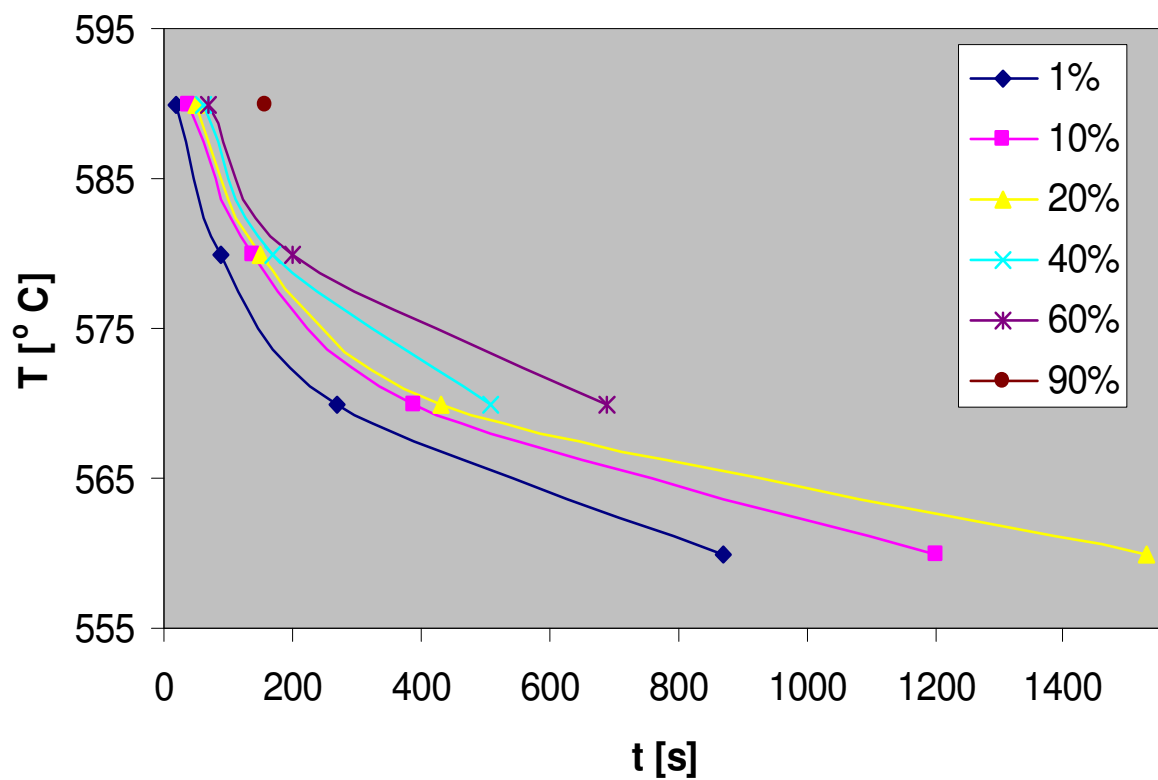
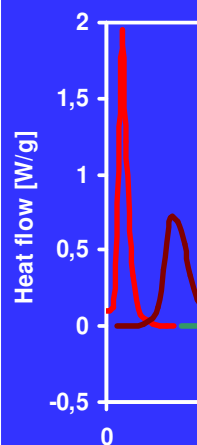
e)



# Różnicowa kalorymetria skaningowa DSC

## Przykłady zastosowań

### Isothermal crystallization



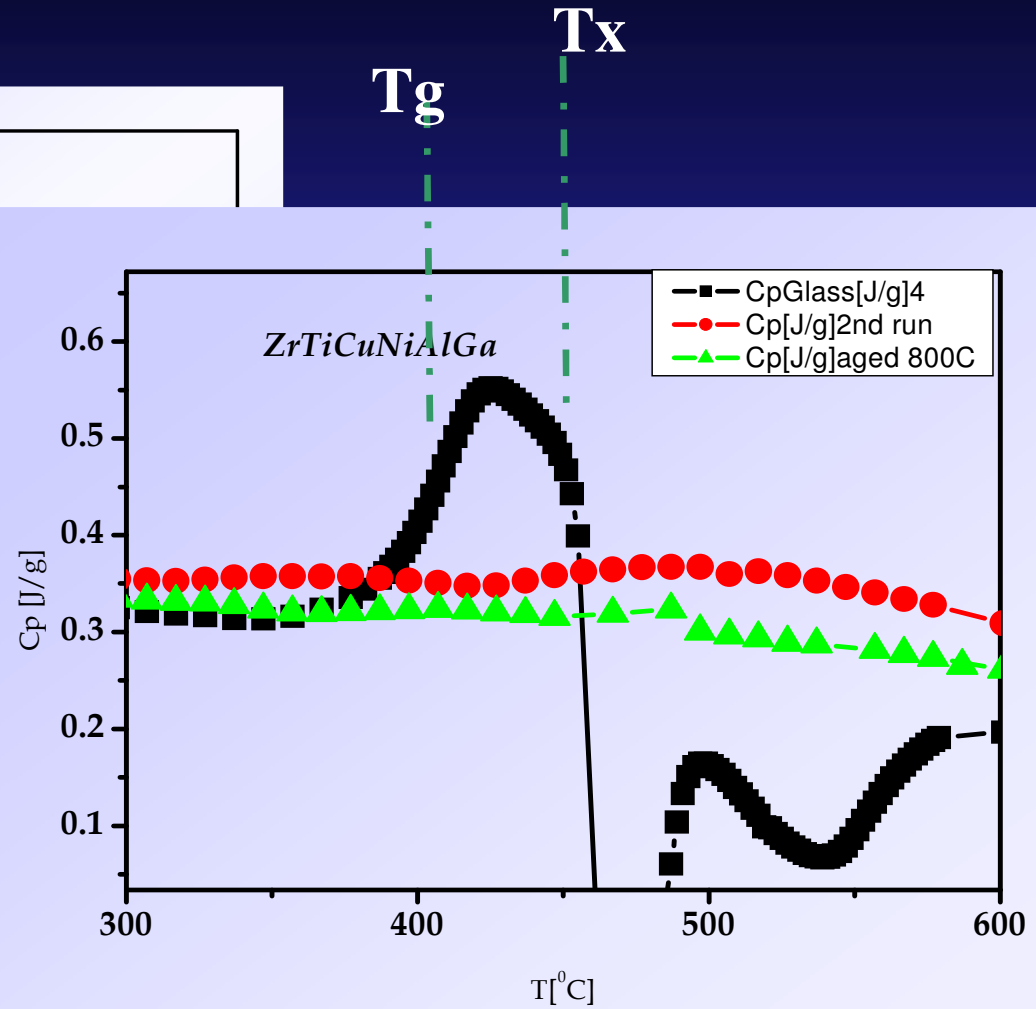
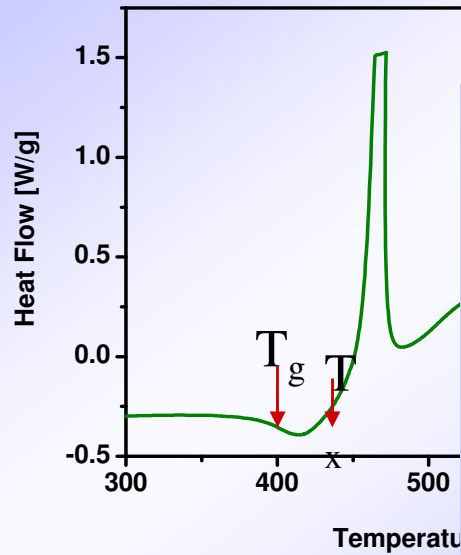
605  
600  
595

00 800 1000



# Różnicowa kalorymetria skaningowa DSC

## Ciepło właściwe

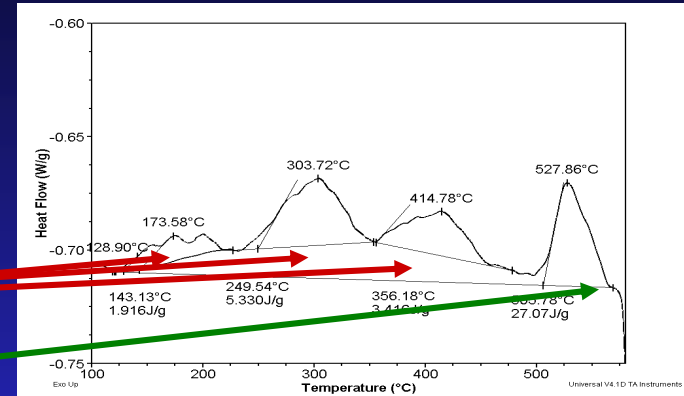




## Rekrytalizacja stopów aluminium

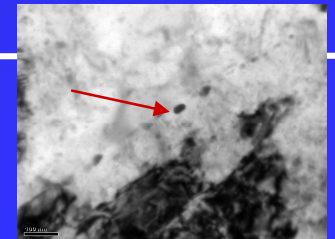
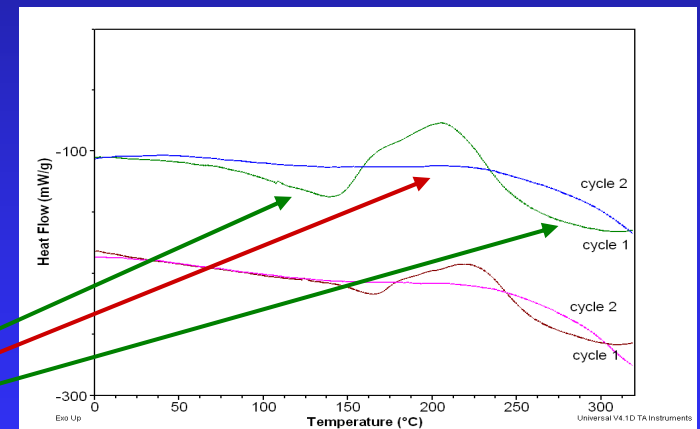
Rekrytalizacja stopów Al Serii 6000 po odkształceniu 90%. Badania metodą obrazowania orientacji na TEM pozwoliły zidentyfikować różne procesy rekrytalizacji związane z każdym efektem.

wydzielanie i rozpuszczanie



Rekrytalizacja próbek stopu Al.(ZnMg) po intensywnym odkształceniu i wyżarzeniu w 100 C/24 godz.. Widoczne złożone procesy rozpuszczania i wydzielania nałożone na efekt rekrytalizacji

rekrytalizacja i wydzielanie  
rozpuszczanie



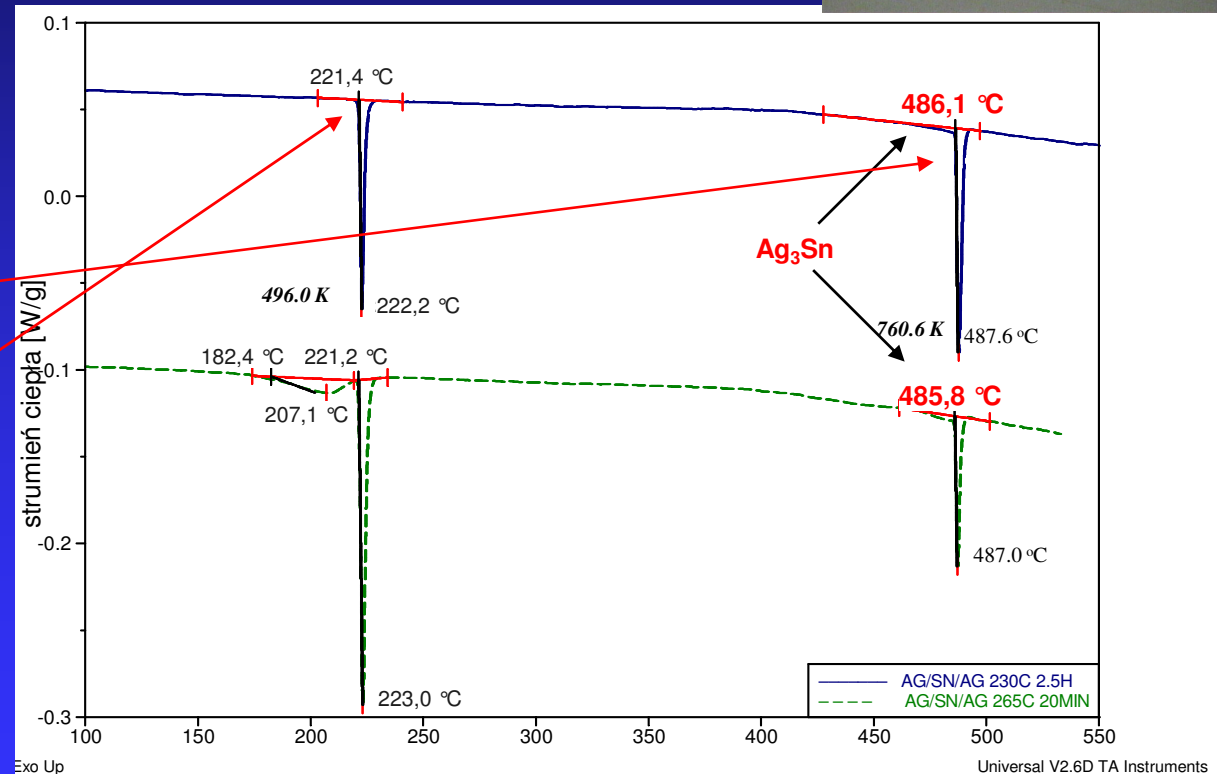
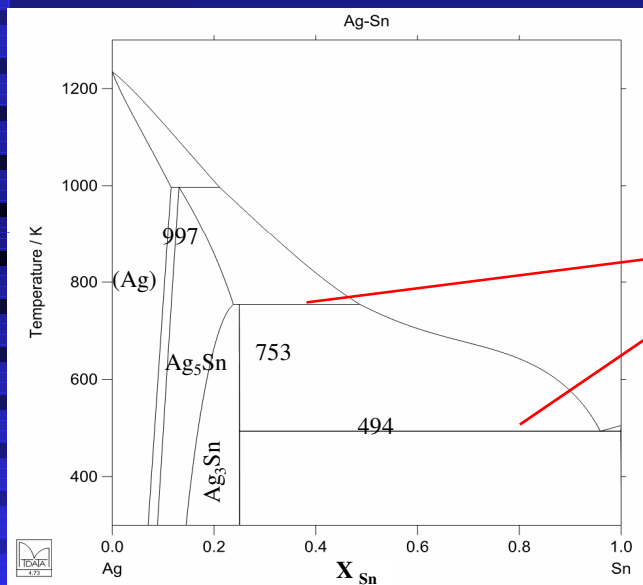
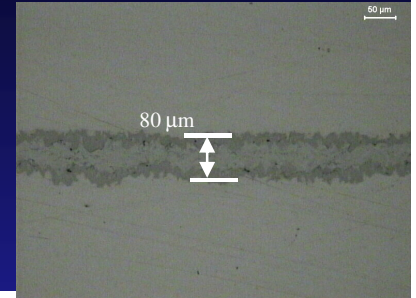
Doc. K. Szwertnia; Projekt indywidualny 7T08A05421

Prof.. Q. Chinh: współpraca międzynarodowa



# Cienkie warstwy na luty dyfuzyjne – przemiany fazowe

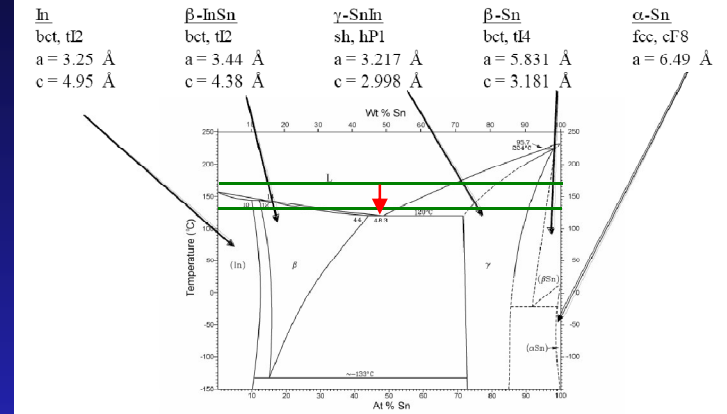
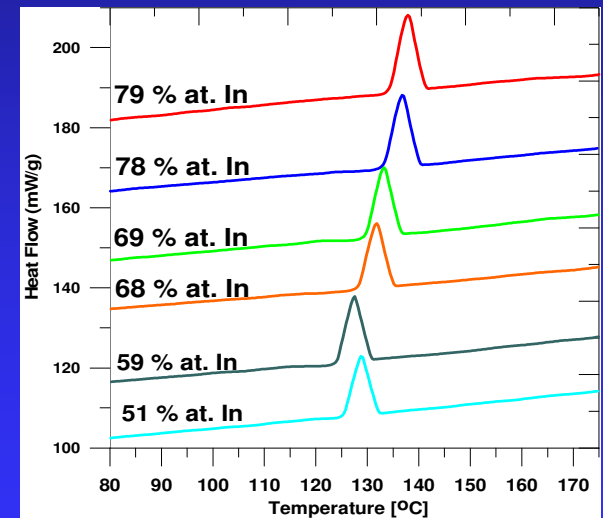
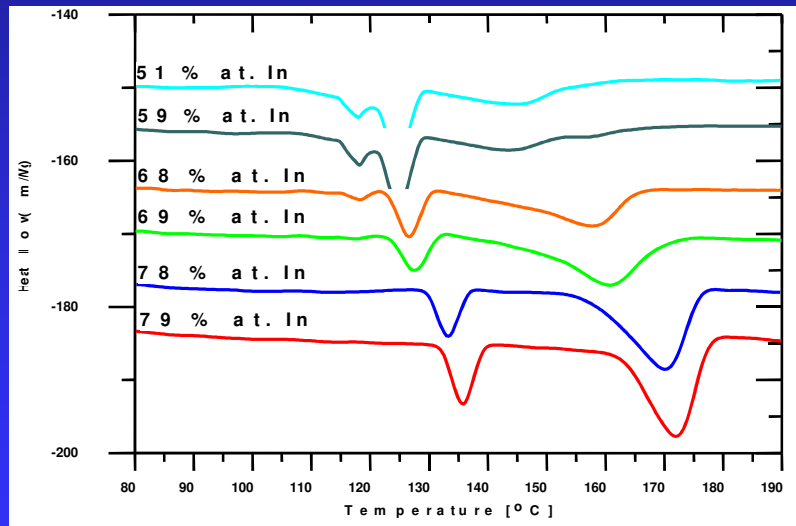
Badanie złączy dyfuzyjnych pod kątem weryfikacji modelowego układu równowagi i zachodzących przemian fazowych





# Cienkie warstwy i luty dyfuzyjne – przemiany fazowe

Badanie warstw In-Sn o grubości 0.4 – 4  $\mu\text{m}$ , nanoszonych met. Elektrochemiczną, w celu ustalenia składu fazowego i zachodzących przemian fazowych.



Projekt indywidualny: doc. P. Ozga: Projekt badawczy nr 3T08A04527pt.: Opracowanie podstaw technologii elektrolitycznego otrzymywania bezołowiowych stopów lutowniczych In-Sn



# Różnicowa kalorymetria skaningowa z modulacją temperatury: MDSC (MTDSC)

- nowa metoda badawcza  
równanie przepływu ciepła

- Pomysł modyfikacji metody DSC: zastosowano modyfikację liniowego wzrostu temperatury przez nałożenie sygnału sinusoidalnego o niewielkiej amplitudzie i częstotliwości:
- (r.1.)  $T = bt + C\sin(\omega t)$
- Wprowadzając modulację temperatury wymusza się nieliniową modulację szybkości ogrzewania, i w rezultacie mierzonego strumienia ciepła.
- Wygodnie jest podzielić strumień ciepła na część zależna tylko od temperatury  $T$ , która będzie nadążać za modulacją (składowa termodynamiczna) i część silnie zależną od kinetyki badanego procesu, która zmodyfikuje kształt modulacji  $f''(T, t)$ . Wtedy równanie przepływu ciepła :
- $dQ/dt = -dT/dt [C_p + f''(t, T)] + f'(t, T)$  (r.2)
- gdzie:  $dT/dt$  = szybkość grzania,  $f''(T, t)$  – tzw. termodynamiczna składowa strumienia ciepła,  $f'(t, T)$  – kinetycznie regulowana składowa strumienia ciepła.



## Różnicowa kalorymetria skaningowa z modulacją temperatury: MDSC (MTDSC) - spojrzenie na przemiany fazowe

Po wstawieniu r.1 do r.2 otrzymujemy:

$$dQ/dT = [C_p + f''(t, T)][b + B\omega \cos(\omega t)] + f'(t, T) + C \sin(\omega t)$$

↑  
pojemność cieplna

↗  
amplituda otrzymana

↖  
część cykliczna

↘  
amplituda narzucona

Gdzie  $f'(T, t)$  jest ukrytą funkcją kinetyki,  $B$  – amplitudą odpowiedzi na modulację temperatury, a człon pierwszy jest mierzona wartością  $dT/dt$ .

Jak widać, mierzony przepływ ciepła zawiera teraz cykliczną składową zależną od amplitud  $B$  i  $C$  oraz od fazy  $\omega$ . Jeżeli do otrzymanego sygnału w postaci sumy funkcji cyklicznych zastosuje się analizę met. transformaty Fouriera otrzymuje się zarówno sygnał całkowity, odpowiadający „klasycznemu” DSC (część pierwsza równania) jak i część nieodwracalną. Różnica obu sygnałów pozwala odtworzyć część odwracalną

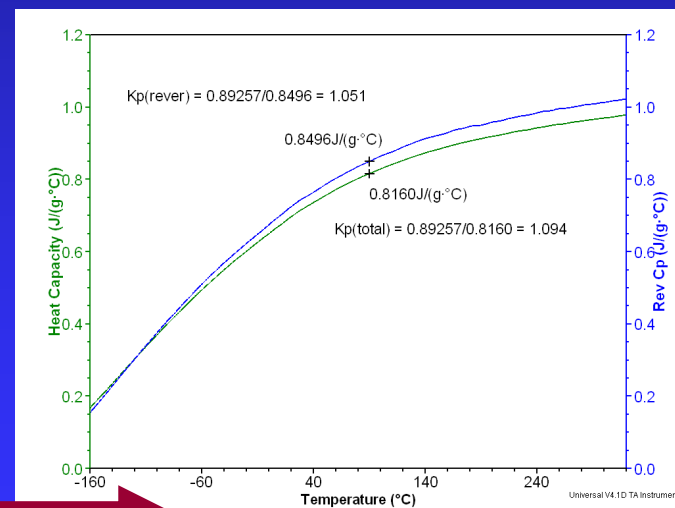
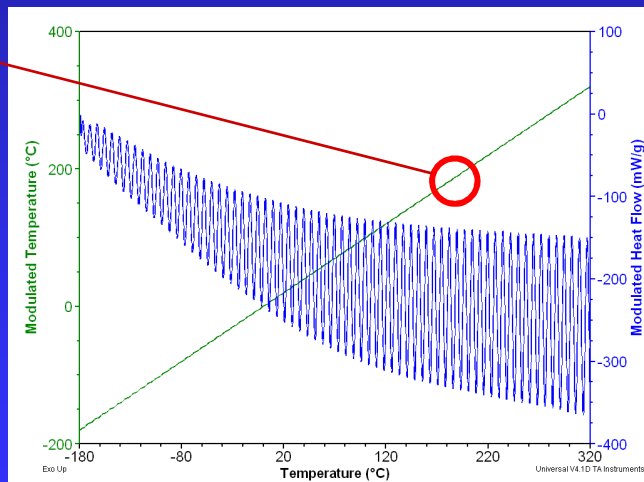
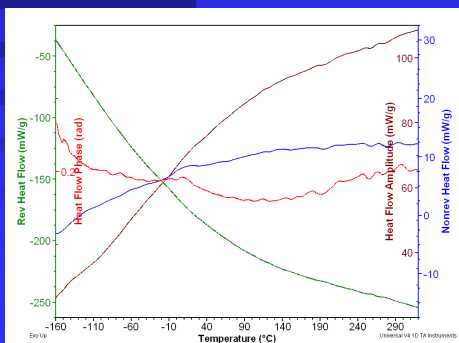
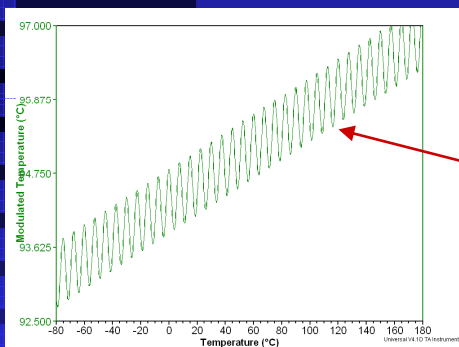


# Różnicowa kalorymetria skaningowa (MTDSC) - realizacja

TA Instruments: kalorymetry MDSC 2920  
Q100 (opcjonalnie)  
Q1000 -standard

Inne firmy: różne modulacje;  
różne nazwy

Kalibracja Cp szafiru:  $dQ/dT = [C_p + f''(t, T)][b + B\omega \cos(\omega t)]$



Transformata Fouriera + odwrotność =  $C_p$



## Kalorymetria MDSC- realizacja

Kiedy stosować:

- Gdy informacja o pojemności cieplnej jest potrzebna
- Gdy zmiana  $C_p$  jest powiązana z przeminą fazową
- Gdy przemian jest maskowana przez inne efekty
- Gdy przemiana ma bardzo małą entalpię lub jest bardzo rozciągnięta
- Gdy potrzebna jest lepsza rozdzielczość lub czułość
- Gdy  $C_p$  zmienia się izotermicznie (starzenie izotermiczne)

Jakie parametry użyć:

Próbka bez gradientów temperatury (cienka, o rozwiniętej powierzchni, masa 5 – 20 mg zależnie od materiału;

Period  $P=1/\omega$  w zakresie ustalonej wartości stałej kalibracyjnej  $C_p$ ;

Szybkość ogrzewania  $\beta$  taka , aby zmieściły się co najmniej 4 (lepiej 6) cykli:

$$\beta = T_{1/2} / nP \quad n > 4$$

Amplituda – nie wpływa istotnie na  $C_p$  – wpływa na czułość.



## Różnicowa kalorymetria skaningowa (MTDSC) - spojrzenie na przemiany fazowe

- Udział obu składników strumienia ciepła dla konkretnej przemiany fazowej obserwowanej w kalorymetrze może się zmieniać.
- **Przemiany zależne tylko od temperatury** są odwracalne przez cykliczne ogrzewanie i chłodzenie, w sensie możliwości generowania postępu i cofania przemiany modulacjami temperatury, za którymi nadążają.
- **Przemiany silnie zależne od składowej kinetycznej** wykazują wyraźną zależność wielkości efektu cieplnego od szybkości ogrzewania i dają sygnał „nieodwracalny”.
- Należy zwrócić uwagę, że terminy „odwracalny” i „nieodwracalny” oznaczają tutaj trochę coś innego niż termodynamiczna odwracalność procesu lub w ogóle możliwość powtórzenia procesu w szerokim zakresie czasu i temperatury, jak np. topnienia i krystalizacji.



## Różnicowa kalorymetria skaningowa (MTDSC) - spojrzenie na przemiany fazowe

<i>Typ przemiany</i>	<i>Charakterystyka</i>
Pojemność cieplna	odwracalna
Przemiana szklista	Zależna od częstości
Topnienie	Zależna od częstości i amplitudy
Krystalizacja z fazy stałej	nieodwracalna
relaksacja	nieodwracalna
Utwardzenie (polimery)	nieodwracalna
Parowanie	nieodwracalna
Rozkład chemiczny związku	nieodwracalna



## Przykłady zastosowań MDSC

**Relaksacja entalpowa – obniżenie energii w kierunku równowagi**

### A. Przemiana szklista:

$$\frac{d\Delta h}{dt} = -\Delta C_p \frac{dT}{dt} - \frac{\Delta h}{\tau}$$

Gdzie:  $\Delta h = h - h_l = C_p T - C_{pl} T$

$\Delta h/\tau$  – relaksacja entalpowa ?

$$\tau = \tau_g e^{E/RT}$$

**Założenia: zależność Arrheniusa**

$$E/RT_g \gg 1$$

**Energia Aktywacji**

$$\eta = \Delta h + T \Delta C_p$$

**Nowa zmienna (entalpia)**

$$\frac{d\eta}{dt} = \frac{e^{KT}}{\tau_0} (T \Delta C_p - \eta) = \frac{1}{\tau_0} \exp[ Kbt + KB \sin \omega t ]$$

$$.(bt \Delta C_p + B \Delta C_p \sin \omega t - \eta)$$

Ze zmiennych cyklicznych  
wnioskujemy o sygnałach, człony  
zależne od częstości + kinetyczne



# Przykłady zastosowań MDSC – przemiany w szklach jonowych i kopolimerach

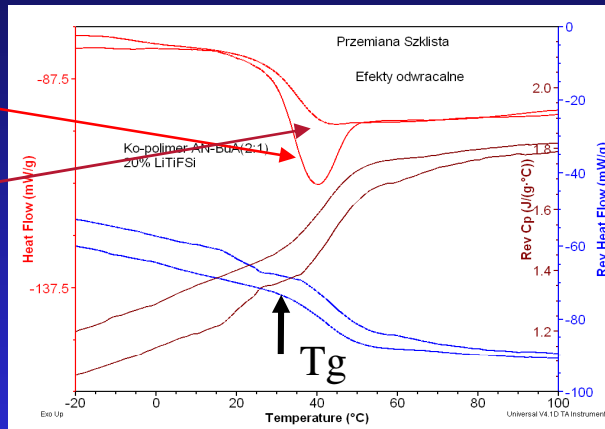
Kopolimer AN-BuA(2:1)  
20%LiTiFSi

Szkło jonowe

Cykl 1

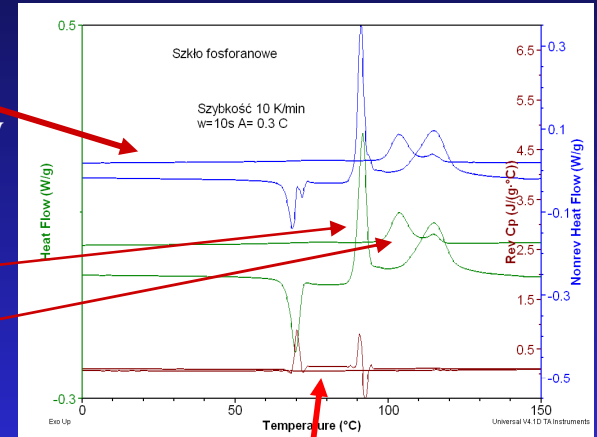
Cykl 2

Relaksacja entalpowa



Sygnał nie-odwracalny

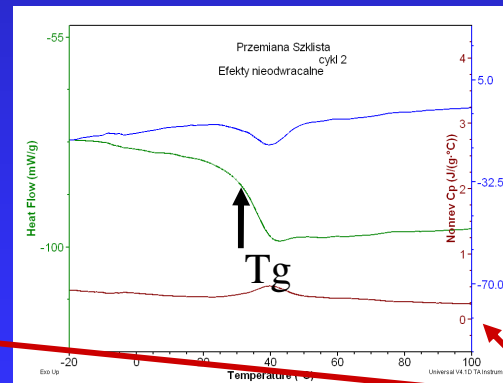
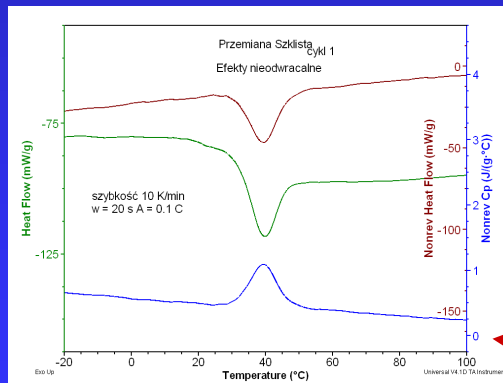
Krystalizacja:  
szkła  
matrycy



Cp odwracalne

Cykl 1

Relaksacja entalpowa



Cykl 2

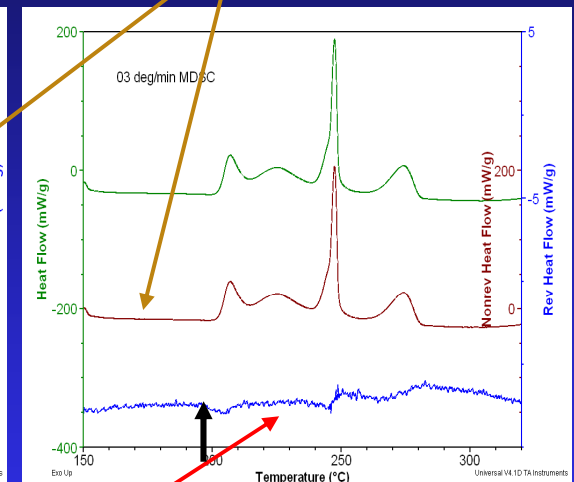
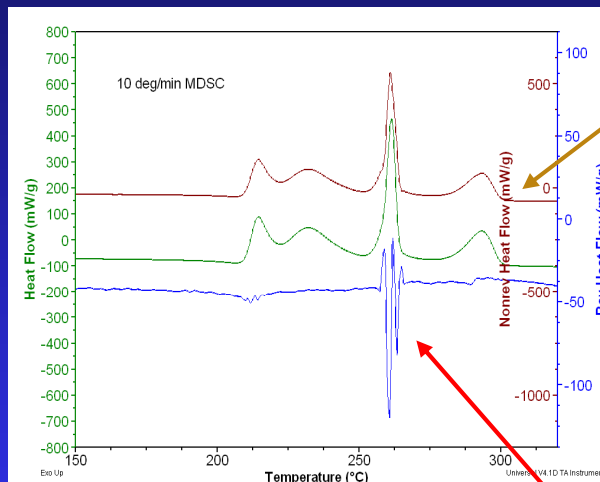
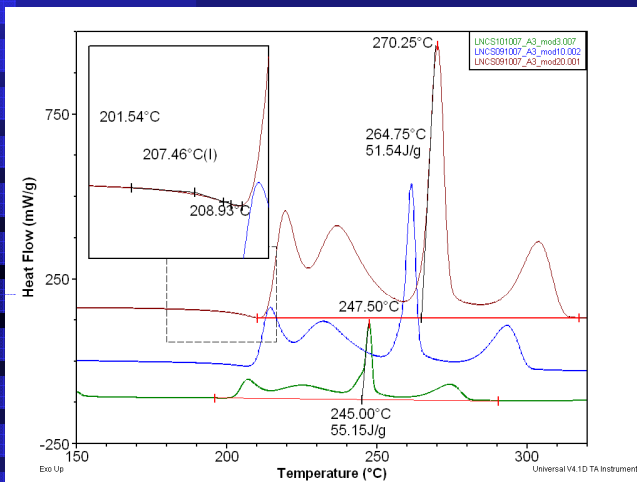
Efekty nieodwracalne



# Przykłady zastosowań MDSC – przemiany w szklach metalicznych

## Cu – Ni - P

Sygnał nieodwracalny



Wpływ szybkości grzania

Sygnał odwracalny: mało cykli

dużo cykli

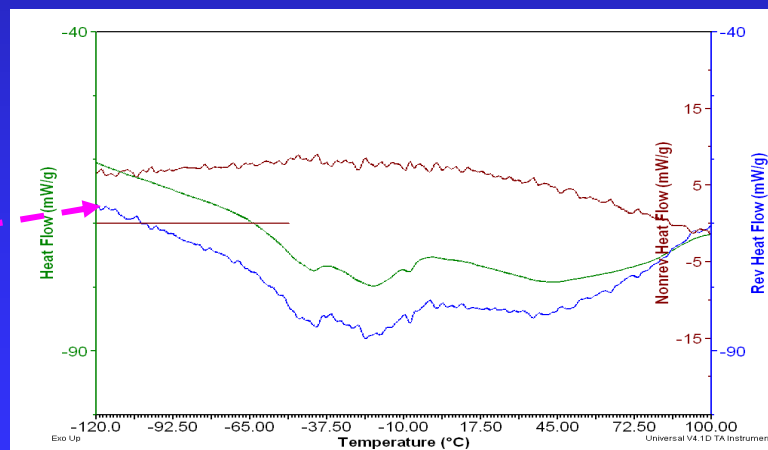
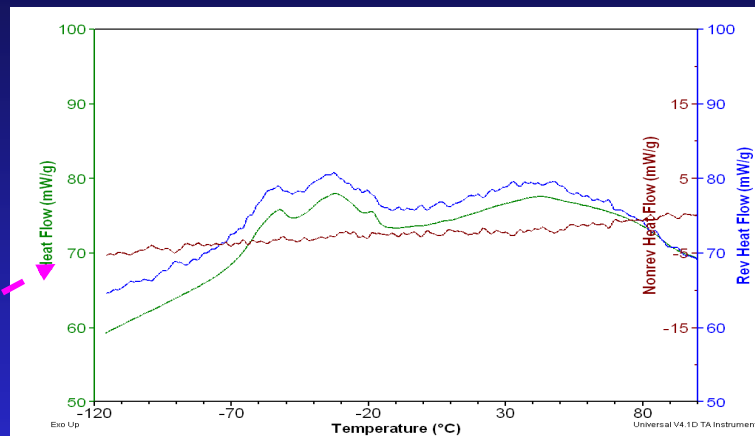
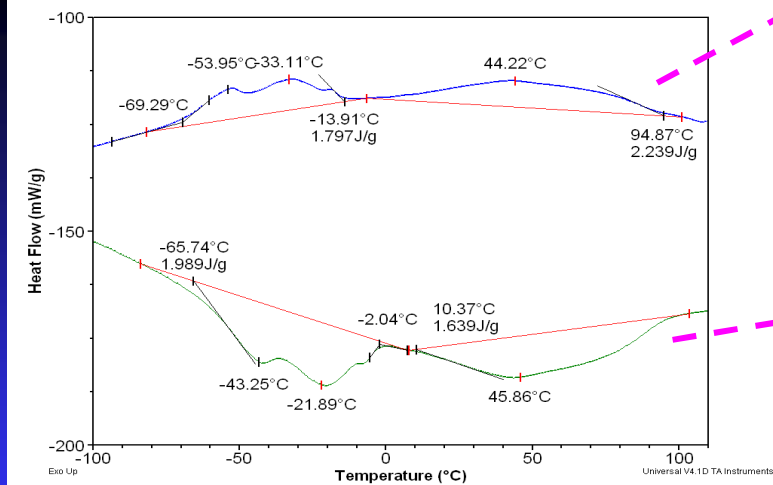
Złożona krystalizacja maskuje przemianę szklistą; wpływ szybkości ogrzewania (ilości cykli) na sygnał odwracalny



# Przemiana martenzytyczna termosprężysta: jest czy jej nie ma?

NiTi

Bardzo mała przemiana martenzytyczna, na poziomie krzywizny linii bazowej. Drugi cykl, ze względu na odwracalność przemiany nie pomoże potwierdzić jej zachodzenia. Można użyć sygnału nieodwracalnego.





# Przemiana martenzytyczna termosprężysta, ale czy całkowicie?

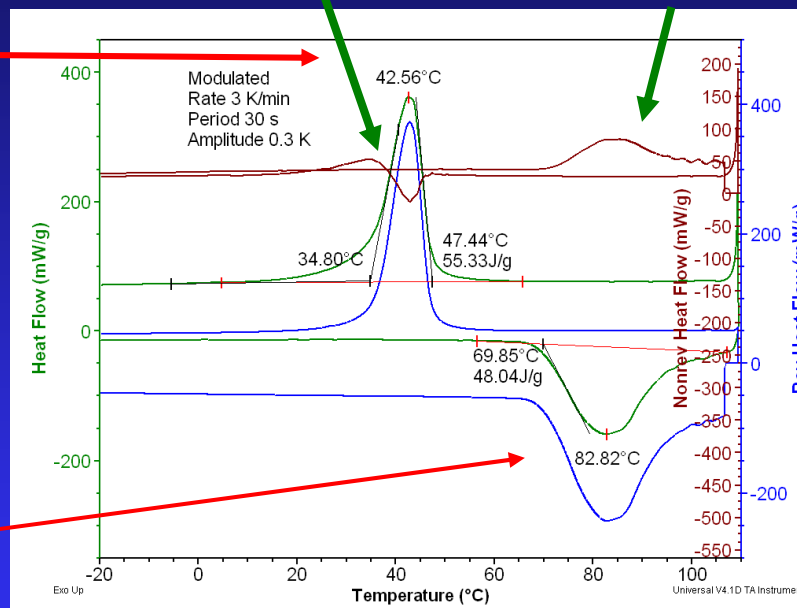
NiTi –przemiana martenzytyczna

Powolne nagrzewanie i chłodzenie

Odwrotna przemiana martenzytyczna

Tarcie wewnętrzne + relaksacja

Relaksacja kinetyczna



Z.G.Wei, R. Sandström; Mat. Sci. Eng. A273-275 (1999) 352  
Characterization of Phase Transformations in SME Alloys by MDSC Calorimetry.



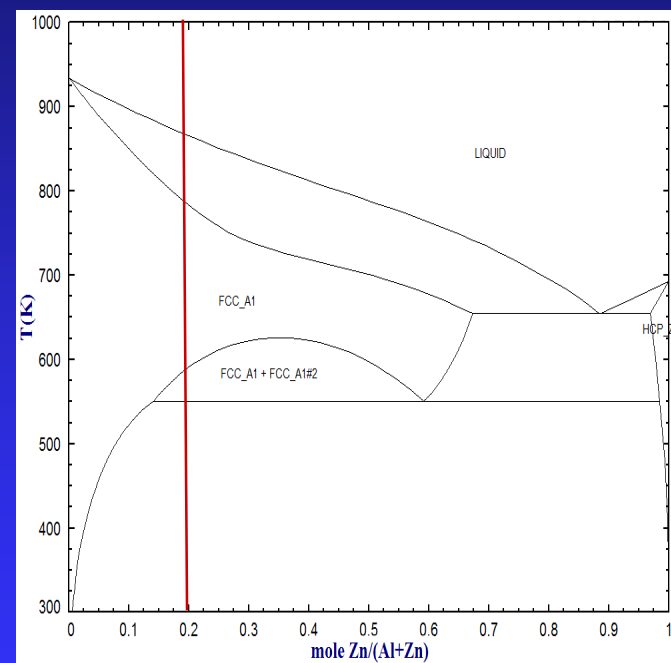
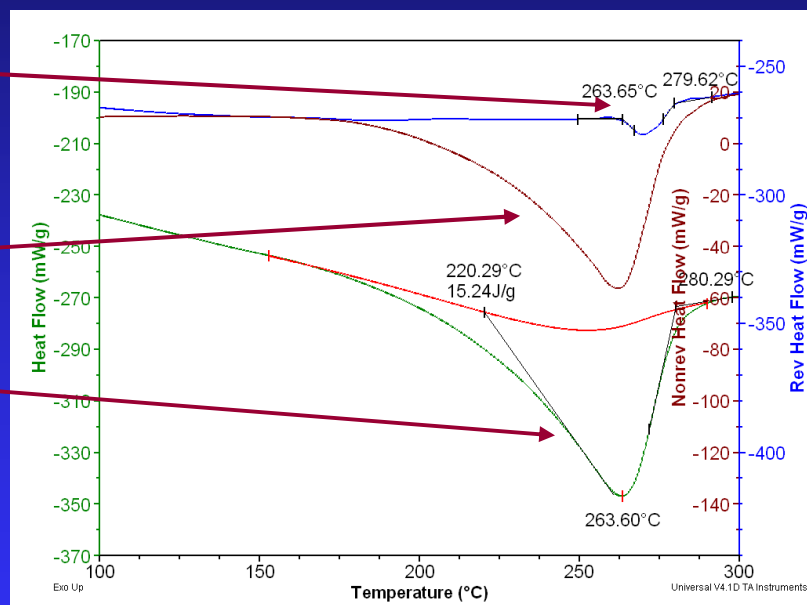
# MDSC a dyfuzyjne przemiany fazowe

Intensywnie odkształcony  
(HPT) stop Al-20Zn

odwracalny

nieodwracalny

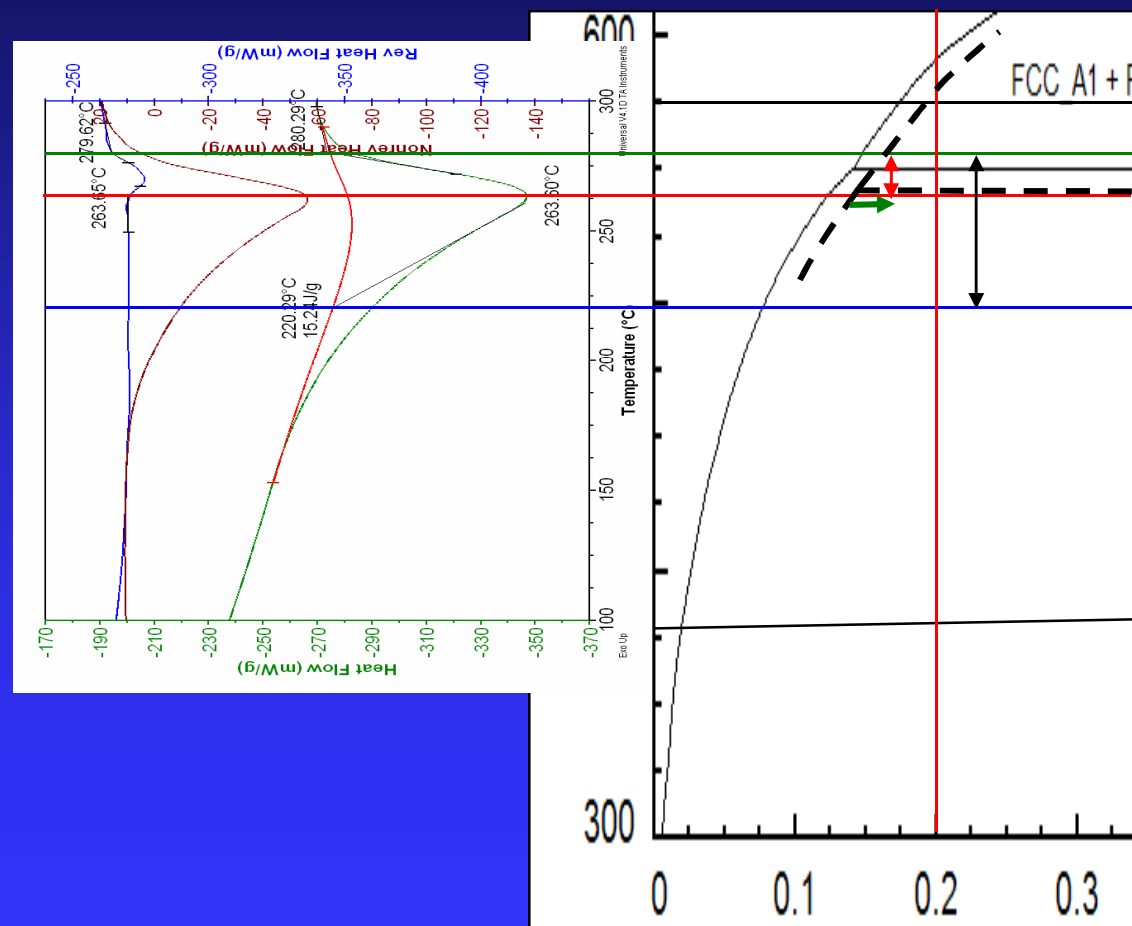
całkowity





# MDSC a dyfuzyjne przemiany fazowe

Intensywnie odkształcony  
(HPT) stop Al-20Zn





# Nasze możliwości w Laboratorium Mikrokalorymetrii IMIM PAN

*( Zespół Laboratoriów Badawczych Akredytowanych przez PCA)*

## **Posiadna aparatura:**

**DSC DuPont 910**

**DSC + MDSC Q1000 TA Instruments + LNCS**

**DTA DuPont 1600**

**SDT Q 600 TA Instruments: TG + DTA + DSC**

**Dziękuję za uwagę !**