

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
MÜHENDİSLİK FAKÜLTESİ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ
LABORATUVAR FÖYÜ

TERMAL ANALİZLER DENEYİ

Doç. Dr. Fatih ERDEMİR
Arş. Gör. Gökhan HEKİMOĞLU

EYLÜL/2022

TRABZON

1. Deneyin Amacı

Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (Differential Scanning Calorimetry, DSC), Diferansiyel termal analiz (DTA) ve Termogravimetri (Thermogravimetry, TGA) analiz tekniklerinin temel prensiplerinin öğrenilmesi ve uygulanması.

2. Teorik Bilgi

Genel olarak, termal analiz yöntemleri, malzeme özelliklerinin sıcaklıkla değişimlerini inceleyen bir malzeme bilimi dalıdır. Daha spesifik olarak ise, malzeme sıcaklığı kontrollü bir şekilde değiştirilirken söz konusu malzemenin herhangi bir özelliğinin (ağırlık, enerji, faz durumu, iletkenlik, manyetik özellikler vb.) sıcaklık değişimlerine karşı gösterdiği reaksiyonun sürekli bir şekilde ölçüldüğü yöntemler topluluğudur. Diğer bir ifade ile, termal analiz yöntemleri, numunenin fiziksel özelliğindeki bazı değişikliklerin sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçüldüğü tekniklerdir. Bu yöntemlerden bazılarının sıcaklıkla beraber hangi malzeme özelliklerinin değişimini esas aldığını gösteren şema Şekil 1’de verilmiştir. Termal analiz yöntemlerinde, metal ve alaşımlar, polimerler, killer ve mineraller, yağ asitleri ve parafin gibi organik bileşenler gibi çok çeşitli malzeme gruplarını test etmek mümkündür. Termal analiz yöntemlerinde en çok kullanılan tekniklerin başında Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC, ölçülen büyüklük: ısı), Diferansiyel Termal Analiz (DTA, ölçülen büyüklük: sıcaklık) ve Termogravimetrik Analiz (TGA, ölçülen büyüklük: kütle) teknikleri gelir.

Method	Abbreviation	Property Measured
Differential thermal analysis	DTA	Temperature difference
Differential scanning calorimetry	DSC	Enthalpy
Thermogravimetric analysis	TGA	Mass
Dynamic mechanical analysis	DMA	Deformation
Dielectric thermal analysis	DEA	Deformation
Evolved gas analysis	EGA	Gaseous decomposition
Thermo-optical analysis	TOA	Optical properties

Şekil 1. Başlıca termal analiz yöntemleri ve ölçüm esasları

DTA Analiz Tekniği

Diferansiyel termal analiz (DTA), faz değişimi veya kimyasal reaksiyon sonucu ortaya çıkan enerji değişimlerinin belirlenmesinde yaygın olarak kullanılan termal analiz yöntemlerindedir. Isıtma işlemi sırasında test numunesin sıcaklığı, faz değişimi veya kimyasal reaksiyon sonucu değişir ve böylece aynı koşullarda ısıtılan referans malzemesinin sıcaklığı ile ΔT kadar bir sıcaklık farkı oluşur. Diğer bir ifade ile, bu yöntemde test hcreti ile referans hücre eşit ısı akısına maruz bırakılırken, her ikisinin sıcaklıkları arasındaki fark anlık olarak ölçülür ve artan fırın sıcaklığına (veya zamana) karşı grafiğe geçirilir. Ölüm sırasında test numunesinde endotermik bir reaksiyon meydana geliyorsa, referans hcreti ile arasında negatif değerli bir fark oluşur; egzotermik bir değişim meydana geliyorsa pozitif değerli bir fark oluşur.

DTA ile ısının depolandığı veya salıverildiği her olay tespit edilebilir. Erime, buharlaşma, süblimleşme, absorpsiyon ve desorpsiyon gibi olaylar endotermiktir. Kristal faz değişimleri ekzotermik veya endotermik olabilir. Kimyasal tepkimeler ise hem endotermik hem de ekzotermik pikler oluşturabilir.

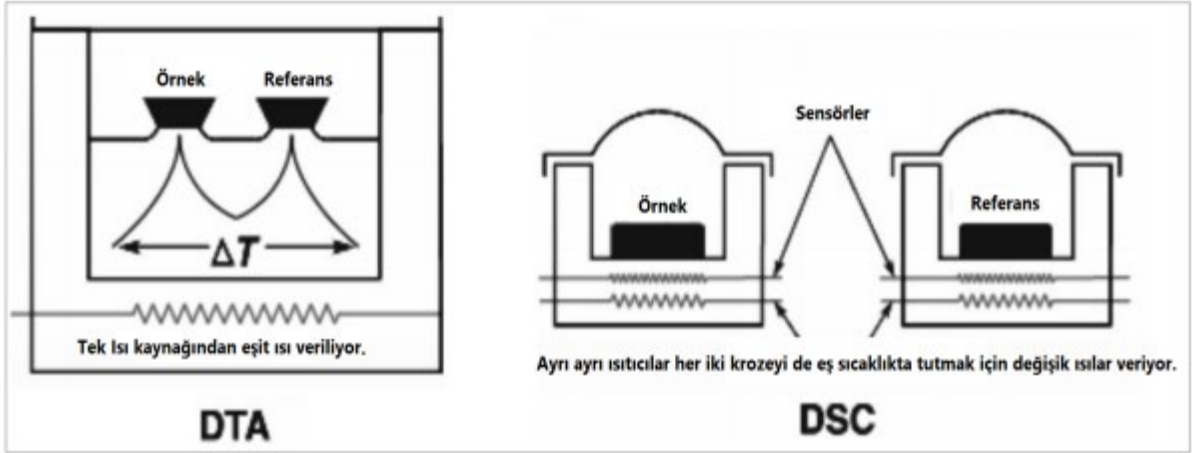
Bunun yanında, DTA hem nitel hem de nicel analizde kullanılabilir. Piklerin oluştuğu sıcaklıklar ve piklerin Őekilleri test edilen numunenin bileşiminin tayini için kullanılır. Pik alanı ise tepkime ısısı ve madde miktarı ile doğru orantılıdır. Ortaya çıkan pikin Őekli, tepkime kinetiğinin değerlendirilmesinde kullanılır.

DSC Analiz Tekniği

DSC analizi ise, numunenin koruyucu bir atmosferik ortamda (N_2 gibi) belirli bir hızda ısıtılması, soğutulması ve belirli sıcaklıklarda bekletilmesi sonucu oluşan enerji farklılıklarındaki değişimleri analiz eder. Bu teknik, test edilen numune ile referans numune arasındaki ısı akışı arasındaki farkın llmesi sistemine dayanır. Bununla birlikte, örnek ve referansın sıcaklıkları düzenli bir hızla artırılmasına karşın her ikisinin sıcaklığının aynı olması için örnek veya referansa dışardan gereken miktarlarda ısı ilavesi yapılır. Bu durumda, test edilen numunede sıcaklık değişimine bağlı olarak endotermik bir değişim meydana geliyorsa, söz konusu numuneye referans malzemesine göre daha fazla ısı verilmesi gerektiğinden test numunesi ile referans arasında pozitif bir ısı akışı farkı meydana gelir. Diğer taraftan, eğer egzotermik bir değişim meydana geliyorsa, test edilen numuneye referans malzemesine göre

daha az ısı verilmesi gerektiğinden test numunesi ile referans malzemesi arasında negatif bir ısı akışı farkı meydana gelir.

Sonuç olarak hem DTA hem DSC malzemelerin karakteristik termal özelliklerini belirleme de kullanılmalarına karşın çalışma prensipleri farklıdır.



Şekil 2. DTA ve DSC arasındaki farklar

DSC ile ne ölçülebilir?

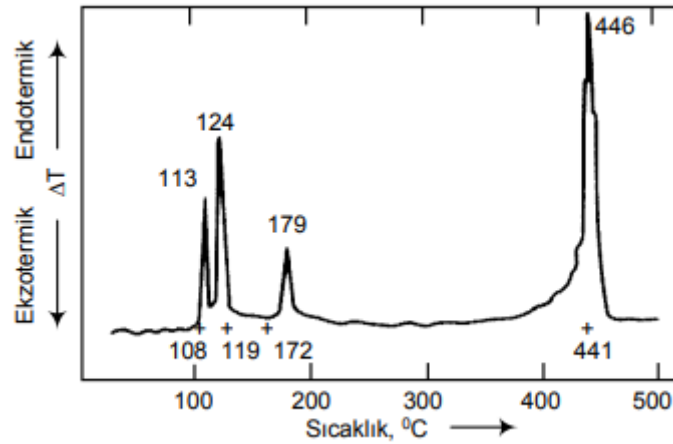
- Camı geçiş sıcaklığı (T_g)
- Erime ve kaynama noktası
- Kristalleşme zamanı ve sıcaklığı
- Reaksiyonların ve füzyonun ısısı
- Özgül ısı kapasitesi
- Oksidatif ve termal kararlılık
- Kürleşme derecesi ve oranı
- Reaksiyon kinetiği
- Safılık

DSC'nin Uygulama Alanları

DSC yönteminin kullanıldığı bazı uygulama alanlarının kısa bir özeti aşağıda verilmiştir.

- **İnorganik Maddeler**

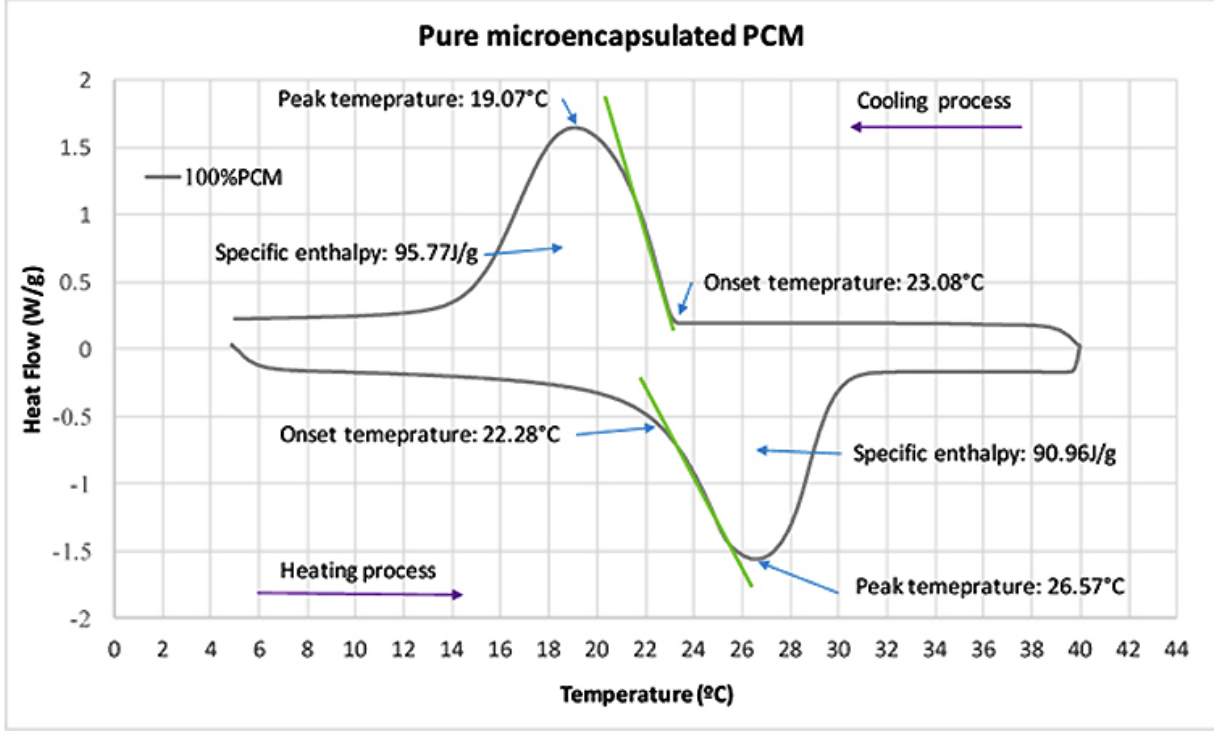
Silikatlar, ferritler, killer, oksitler, seramikler ve camlar gibi inorganik bileşiklerin termal davranışları DSC analizleri ile izlenebilir. Analizlerle ergime, çözünme, hidrojen çıkarma, yükseltgenme, indirgenme, adsorbsiyon, bozunma ve katı-hal reaksiyonları tespit edilebilir. Uygulamalardan en önemlisi faz diyagramlarının çizilmesi ve faz geçişlerinin incelenmesidir. Şekil 3'te, örnek olarak saf kükürdün diferansiyel termogramı verilmiştir. Burada, 113 °C' deki pik rombik halden monoklinik hale geçişi sağlayan katı-hal değişikliğini, 124 °C 'deki pik ise elementin erime noktasını gösterir. Sıvı kükürt en az üç halde bulunur; 179 °C 'deki pik bu fazlar arasındaki geçişi belirtir, 446 °C 'deki pik ise kükürdün kaynama noktasını gösterir.



Şekil 3. Kükürdün DSC termogramı

- **Organik bileşikler**

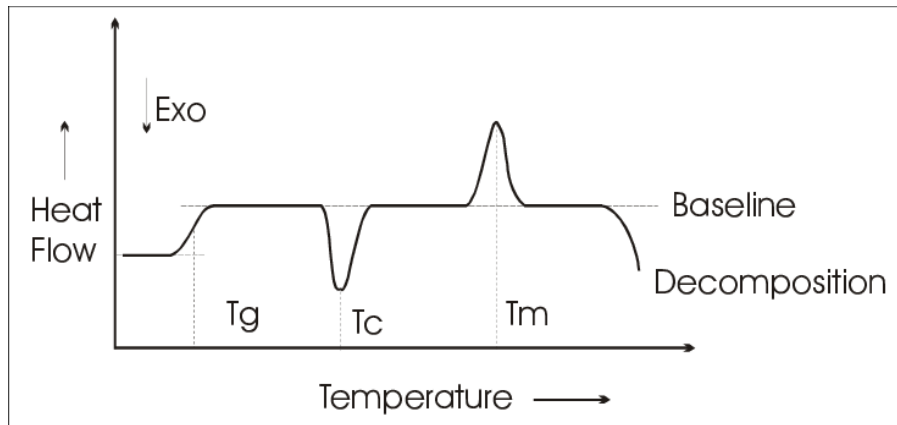
DSC analizleri ile, organik bileşiklerin erime ve katılaşma sıcaklıkları ile bu faz dönüşümlerine karşılık gelen entalpi değişimleri basit bir şekilde hassas olarak belirlenebilir. Şekil 4'te ticari olarak temin edilebilir bir mikro kapsüllü PCM'in DSC analizleri ile belirlenen karakteristik termal özellikleri gösterilmiştir.



Şekil 4. Erime/katılaşma faz dönüşüm sıcaklıkları ile entalpi değerlerini gösteren tipik bir DSC eğrisi

- Polimerler

DSC yöntemi polimerik malzemelerin tanımlanmasında çok geniş bir uygulama alanına sahiptir. Bir polimerin ısıtılması süresince karşılaştığı çeşitli dönüşümler (camsı geçiş, kristallenme, erime faz dönüşümü ve bozunma) bir termogramla izlenebilir (Şekil 5).



Şekil 5. Polimerlere ait tipik bir DSC termogramı

TGA Analiz Tekniği

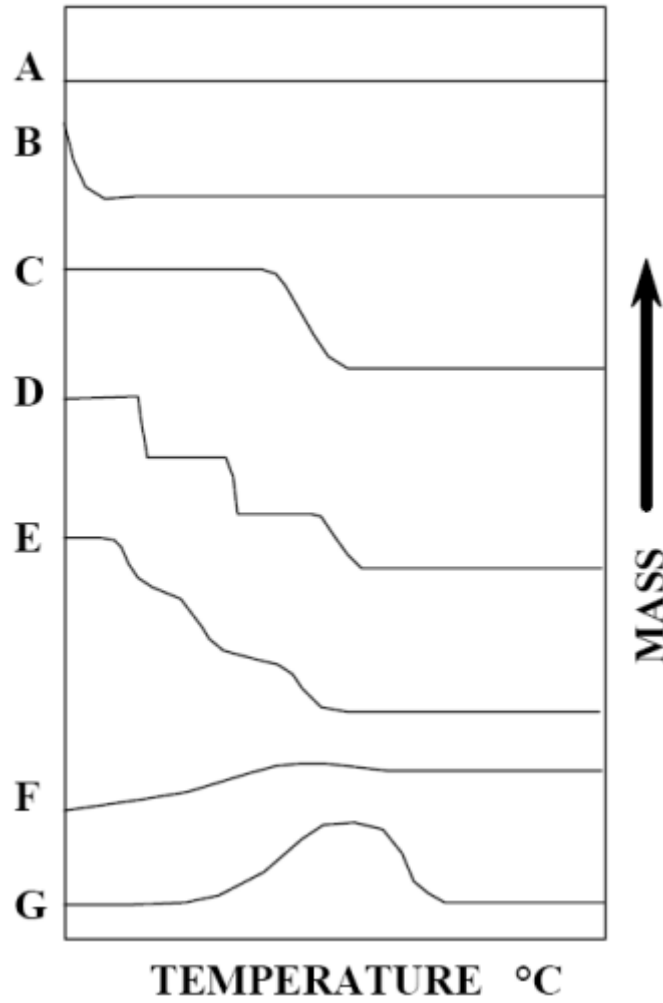
Termogravimetrik analiz, bir örneğin kütlesinde artan sıcaklık sonucu meydana gelen ağırlık değişimlerini kantitatif olarak veren bir tekniktir. Bir maddenin dehidrasyonu veya bozunması sırasındaki ağırlık değişimlerini zamana veya sıcaklığa bağlı olarak incelemek mümkündür. Ağırlık değişimi yüksek sıcaklıklarda fiziksel veya kimyasal bağların kopması sonucunda meydana gelmektedir. Bu kütle kayıpları, uçucu bileşenlerin buharlaşması, dehidrasyon, termal bozunma, kimyasal reaksiyonlar ve piroliz gibi nedenlerden dolayı gerçekleşebilir. Bununla birlikte, bu nedenlerle örnek maddenin sıcaklıkla birlikte kütle kaybı mümkün olsa da oksidasyon ile uçucu olmayan oksitlerin oluşması sonucunda kütle artışı da gözlenebilir. Kütlenin veya kütle yüzdesinin sıcaklığa karşı grafiği termogram veya termal bozunma eğrisi olarak adlandırılır.

Bir termal gravimetrik analiz cihazı 4 ana bölümden oluşur;

- Yüksek sıcaklıklara kadar ısıtma sağlayan fırın
- Mikrogram mertebesindeki değişimleri algılayabilen hassas terazi
- Termal analiz prosedürünün oluşturulduğu ve teraziden gelen anlık tartımlara göre termogramların çizilerek saklandığı software-bilgisayar
- Termal analiz atmosferini oluşturmak için gaz giriş sistemi (azot, helyum, hava veya oksijen gibi).

Şekil 6'da çeşitli tiplerdeki TGA termogramlar toplu halde verilerek açıklanmıştır. Bu termogramlardan, Tip A çalışılan sıcaklık aralığında herhangi bir kütle değişimi olmadığını ifade eder. Bu numuneler için DTA/DSC teknikleri kullanılarak herhangi bir kütle kaybına yol açmayan termal prosesler araştırılabilir. Tip B, başlangıçta çok büyük kütle kaybı ve bunu izleyen plato; polimerizasyon süresince uçucu bileşiklerin buharlaşmasında, kurutmada ve çökelmede (deposition) karşılaşılan durumdur. Tip C, tek aşamadan oluşan dekompozisyonu (bozunma) ifade eder. Tip D'de, tek aşamalıdan ziyade çok aşamalı dekompozisyon gerçekleşir ve bu bozunma adımları kolaylıkla tespit edilebilir. Tip E'de, tek tek tepkime adımlarının anlaşılabilmesi zor olup bu tür durumlarda, TGA eğrisinin türevini karakterize eden Diferansiyel Termogravimetri (DTG) eğrisi kullanılarak tepkime adımları ayırt edilebilir. Tip F, test malzemesi ile etkileşim içinde olan bir atmosfere işaret etmekte olup yüzey oksidasyon tepkimeleri nedeniyle bir kütle artışı gözlenmiştir. Son olarak Tip G'de, kütle artışını

dekompozisyon izlemekte olup bu tür eğriler test maddesinin yüzeyinin oksitlenmesi sonucunda oluşan tepkime ürünlerinin dekompozisyonu nedeniyle oluşur.



Şekil 6. Çeşitli TGA termogram tipleri

3. Deneyin Yapılışı

Bu deneyde, organik bir bileşen olan yağ asitlerinden Kaprik asidin DSC analizi Hitachi 7020 model cihazı ile TGA analizi ise Linseis brand PT1600 cihazı ile gerçekleştirilecektir. Testler için numune hazırlama safhasında DSC için alüminyum ve TGA için alümina krozeleler kullanılacaktır. Ölçüm, için cihazların sağ bölümüne referans hücre (boş kroze) sol bölüme ise test numunesi (kaprik asit) konulacaktır. DSC testi için ölçüm sıcaklık aralığı 10 ile 40 °C aralığında 3 °C/dak ısıtma/soğutma hızında gerçekleştirilecek, koruyucu atmosfer olarak azot gazı kullanılacaktır. TGA için ise numune 500 °C'ye kadar 10 °C/dakika ısıtma hızında ısıtılacaktır.

koruyucu atmosfer olarak argon gazı kullanılacak. Ölçümler sonucunda, her iki analiz için termogramlar elde edilecek ve teorik kısımda belirtilen termal özellikler açısından söz konusu numune tanımlanacaktır.

4. Kaynaklar

- 1) Oğuz, H. “Termal Analizler Notları” 2007.
- 2) Mettler-Toledo Termal Analiz Cihazı Uygulama Notları
- 3) Çankırı Karatekin Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü “Kimya Mühendisliği Laboratuvarı 2 El Kitabı” 2018-2019.
- 4) Celal Bayar Üniversitesi “Termal Analiz Yöntemleri Notları”.
- 5) Mutlutürk, E. ve Öz, S. “Aletli Analiz Laboratuvarı” Ankara, İksad Publishing House, 2020.
- 6) Bursa Teknik Üniversitesi “Diferansiyel Termal Analiz (DTA)” Deney Föyü.