

XÁC ĐỊNH NHIỆT ĐỘ KẾT TINH CỦA MEN BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH NHIỆT VI SAI (DTA)

Đỗ Quang Minh

Khoa Công nghệ Vật liệu, Trường Đại học Bách khoa – Đại học Quốc gia Tp.HCM
(Bài nhận ngày 06 tháng 7 năm 2005, hoàn chỉnh sửa chữa ngày 31 tháng 10 năm 2005)

TÓM TẮT: Có thể hiểu kỹ thuật phân tích nhiệt trên cơ sở phương trình Furie. Xác định nhiệt độ kết tinh của men là một ứng dụng của phương pháp phân tích nhiệt vi sai (DTA). Các hiệu ứng nhiệt rất nhỏ có thể xuất hiện trên đường cong nâng hoặc hạ nhiệt độ khi tốc độ biến đổi nhiệt độ rất chậm.

1. MỤC ĐÍCH VÀ NGUYÊN LÝ CỦA PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH NHIỆT

Để xác định quá trình hóa lý xảy ra trong hệ, trong những điều kiện nhất định, có thể xác định nhờ lượng nhiệt biến đổi từ quá trình. Lượng nhiệt biến đổi rất khó xác định trực tiếp, ta phải xác định gián tiếp nhờ so sánh nhiệt độ mẫu có xảy ra quá trình (mẫu thử) với mẫu được coi là không có biến đổi (mẫu trơ).

1.1. Nghiệm phương trình vi phân truyền nhiệt Furie

Phương trình vi phân truyền nhiệt là cơ sở toán học của phương pháp phân tích nhiệt vi sai (DTA). Trong hệ tọa độ trụ (r, φ, z) , phương trình vi phân dẫn nhiệt viết như sau (phương trình Furie):

$$\frac{\partial f(t)}{\partial \tau} \pm q_t(r, \varphi, z, a, \tau) = a \left(\frac{1}{r} \frac{\partial t}{\partial r} + \frac{\partial^2 t}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial z^2} + \frac{1}{\varphi^2} \frac{\partial^2 t}{\partial \varphi^2} \right) \quad (1)$$

r, φ, z – chỉ số ký hiệu hệ tọa độ trụ

$f(t)$ – hàm biến đổi trường nhiệt độ ($^{\circ}\text{C}$)

q_t – hàm biến đổi nhiệt độ do hiệu ứng nhiệt từ các quá trình hóa lý ($^{\circ}\text{C/s}$)

τ – thời gian (s)

a – hệ số dẫn nhiệt độ (m^2/s), $a = \frac{\lambda}{\rho \cdot c}$

λ – hệ số dẫn nhiệt ($\text{W}/\text{m}^{\circ}\text{C}$)

ρ – khối lượng riêng (kg/m^3)

c – nhiệt dung riêng ($\text{J}/\text{kg} \cdot ^{\circ}\text{C}$)

Nếu trường nhiệt độ lò biến đổi tuyến tính theo thời gian $f(t) = b_0 + bt$ và coi trường nhiệt độ lò đồng đều:

$$\Rightarrow \frac{\partial f(t)}{\partial \tau} = b \frac{\partial t}{\partial \tau}$$

b – tốc độ nung, có trị số bằng hệ số góc đường thẳng nhiệt độ – thời gian ($t - \tau$),

b_0 – nhiệt độ ban đầu, thường là nhiệt độ môi trường ($^{\circ}\text{C}$).

Phương trình Furie trong trường hợp này sẽ là:

$$b \frac{\partial t}{\partial \tau} \pm q_t(r, \varphi, z, a, \tau) = a \left(\frac{1}{r} \frac{\partial t}{\partial r} + \frac{\partial^2 t}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial z^2} + \frac{1}{\varphi^2} \frac{\partial^2 t}{\partial \varphi^2} \right) \quad (2)$$

Nếu mẫu là hình trụ đồng chất, các đường đẳng nhiệt là những đường tròn đồng tâm, không phụ thuộc góc φ , ta có:

$$\frac{\partial^2 t}{\partial \varphi^2} = 0 \quad (3)$$

Đồng thời, những điểm cách trục z khoảng cách là r có cùng nhiệt độ, nghĩa là:

$$\frac{\partial^2 t}{\partial z^2} = 0 \quad (4)$$

Phương trình vi phân truyền nhiệt được thu gọn:

$$b \frac{\partial t}{\partial \tau} \pm q_i(r, a, \tau) = a \left(\frac{1}{r} \frac{\partial t}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \right) \quad (5)$$

Chúng ta không giải bài toán bằng phương pháp toán học thuần túy, mà giải bằng phương pháp thực nghiệm. *Nghiệm của phương trình chính là đường cong thực nghiệm ghi nhận biến đổi nhiệt độ mẫu theo thời gian.*

1.2. Phân tích nhiệt vi sai (DTA – Differential Thermal Analyzes)

Phân tích nhiệt vi sai là so sánh chênh lệch nhiệt độ của hai mẫu (ký hiệu là 1 và 2), để xác định hiệu ứng nhiệt $q(r, \tau)$ xảy ra trong mẫu thử.

Phương trình vi phân truyền nhiệt (5) viết cho mỗi mẫu thử viết như sau:

$$\text{Mẫu 1: } b \frac{\partial t_1}{\partial \tau} \pm q_1(r_1, \tau) = a_1 \left(\frac{1}{r_1} \frac{\partial t}{\partial r} + \frac{1}{r_1^2} \right) \quad (6)$$

$$\text{Mẫu 2: } b \frac{\partial t_2}{\partial \tau} \pm q_2(r_2, \tau) = a_2 \left(\frac{1}{r_2} \frac{\partial t}{\partial r} + \frac{1}{r_2^2} \right) \quad (7)$$

Lấy (6) – (7), ta có:

$$b \frac{\partial(t_1 - t_2)}{\partial \tau} \pm [q_1(r_1, \tau) - q_2(r_2, \tau)] = a_1 \left(\frac{1}{r_1} \frac{\partial t}{\partial r} + \frac{1}{r_1^2} \right) - a_2 \left(\frac{1}{r_2} \frac{\partial t}{\partial r} + \frac{1}{r_2^2} \right) \quad (8)$$

Nếu bố trí thí nghiệm sao cho:

- Hình trụ chứa mẫu cùng bán kính r và các hình trụ đồng chất: $r_1 = r_2 = r$. (Điều kiện 1 được xử lý bằng cách chạy đường hai chén không chứa mẫu làm chuẩn).
- Mẫu 2 là chất trơ, không xảy ra hiệu ứng nhiệt trong khoảng nhiệt độ nghiên cứu: $q_2(r_2, \tau) = 0$.
- Hệ số dẫn nhiệt độ của các mẫu khác nhau không đáng kể: $a_1 \approx a_2$.

$$\text{Phương trình (8) sẽ có dạng như sau: } b \frac{\partial(t_1 - t_2)}{\partial \tau} \pm q_1(r_1, \tau) = 0 \quad (9)$$

$$\text{Hoặc: } \frac{\partial(t_1 - t_2)}{\partial \tau} = \pm \frac{q_1(r_1, \tau)}{b} \quad (10)$$

Phương trình (10) có thể coi là phương trình cơ sở của phương pháp phân tích nhiệt vi sai. Theo đó, ta có những nhận xét sau:

- Có thể xác định hiệu ứng nhiệt quá trình bằng cách xác định chênh lệch nhiệt độ của mẫu thử và mẫu chuẩn (mẫu không có hiệu ứng nhiệt trong khoảng nhiệt độ nghiên cứu).
- Tốc độ nung ảnh hưởng tới mức phóng đại của sự chênh lệch nhiệt độ.

2. SỰ KẾT TINH TỪ PHA THỦY TINH, CƠ SỞ LÝ THUYẾT XÁC ĐỊNH NHIỆT ĐỘ KẾT TINH BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH NHIỆT VI SAI.

2.1. Sự kết tinh từ pha thủy tinh.

Trong trường hợp thủy tinh kết tinh, hiệu ứng nhiệt do tác dụng cùng lúc của hai quá trình nhiệt trái ngược nhau. Có thể mô tả bằng phương trình:

$$q_t(r, \tau) = \pm q_{tt} - q_{kt} \quad (11)$$

Khi nâng nhiệt độ:

- Quá trình nóng chảy $+q_{tt}$, thu nhiệt,
- Quá trình kết tinh $-q_{kt}$, tỏa nhiệt.

Khi hạ nhiệt độ:

- Quá trình đóng rắn $-q_{tt}$ giảm nhiệt độ, tỏa nhiệt.
- Quá trình kết tinh, $-q_{kt}$ tỏa nhiệt.

2.2. Cơ sở lý thuyết xác định nhiệt độ kết tinh bằng phân tích nhiệt vi sai

Để xác định q_{kt} , ta viết phương trình (8) cho quá trình kết tinh thủy tinh:

$$b \frac{\partial(t_1 - t_2)}{\partial \tau} \pm [q_1(r_1, \tau) - q_2(r_2, \tau)] = a_1 \left(\frac{1}{r_1} \frac{\partial t}{\partial r} + \frac{1}{r_1^2} \right) - a_2 \left(\frac{1}{r_2} \frac{\partial t}{\partial r} + \frac{1}{r_2^2} \right) \quad (12)$$

Trong đó:

$$q_1(r_1, \tau) = q_{tt1}(r_1, \tau) + q_{kt1}(r_1, \tau) \quad (13)$$

$$q_2(r_2, \tau) = q_{tt2}(r_2, \tau) + q_{kt2}(r_2, \tau) \quad (14)$$

Nếu bố trí thí nghiệm sao cho:

- Hình trụ chứa mẫu cùng bán kính r và các hình trụ đồng chất: $r_1 = r_2 = r$
- Hai thủy tinh cơ sở là tương đương thành phần và tính chất: $q_{tt2}(r_2, \tau) = q_{tt1}(r_1, \tau)$

Các điều kiện trên bảo đảm bằng kỹ thuật chạy đường chuẩn hai chén không mẫu.

- Mẫu 1 không có xúc tác kết tinh, nhiệt biến đổi phần thủy tinh hai mẫu coi là như nhau, nhiệt do kết tinh rất nhỏ so với ở mẫu 2:

$$[q_1(r_1, \tau) - q_2(r_2, \tau)] = [q_{tt1}(r_1, \tau) + q_{kt1}(r_1, \tau)] - [q_{tt2}(r_2, \tau) + q_{kt2}(r_2, \tau)] = -q_{kt2}(r_2, \tau) \quad (15)$$

$$\text{➤ Đặt: } a_1 \left(\frac{1}{r_1} \frac{\partial t}{\partial r} + \frac{1}{r_1^2} \right) - a_2 \left(\frac{1}{r_2} \frac{\partial t}{\partial r} + \frac{1}{r_2^2} \right) = R_{1,2}(t) \quad (16)$$

$R_{1,2}(t)$ là sự chênh lệch thông số vật lý và hình học giữa hai mẫu 1 và 2.

Phương trình (8) cho quá trình kết tinh thủy tinh rút gọn:

$$\frac{\partial(t_1 - t_2)}{\partial \tau} = \pm \frac{q_{kt2}(r_2, \tau)}{b} + R_{1,2}(t) \quad (17)$$

Từ phương trình (17), có thể rút ra những nhận xét sau:

- [1]. Có thể xác định nhiệt kết tinh của thủy tinh q_{kt} khi đo chênh lệch nhiệt độ giữa các mẫu $(t_1 - t_2)$ theo thời gian $(\tau_1 - \tau_2)$.
- [2]. Phép phân tích DTA càng chính xác khi:
 - Chênh lệch thông số vật lý và hình học giữa hai mẫu 1 và 2 nhỏ, nghĩa là: $R_{1,2}(t) \rightarrow 0$.
 - Tốc độ biến đổi nhiệt độ lò (hệ số b) đủ nhỏ để: $\frac{\partial(t_1 - t_2)}{\partial \tau} = \frac{\Delta t}{\Delta \tau}$ đủ lớn.

3. THÍ NGHIỆM VÀ KẾT QUẢ

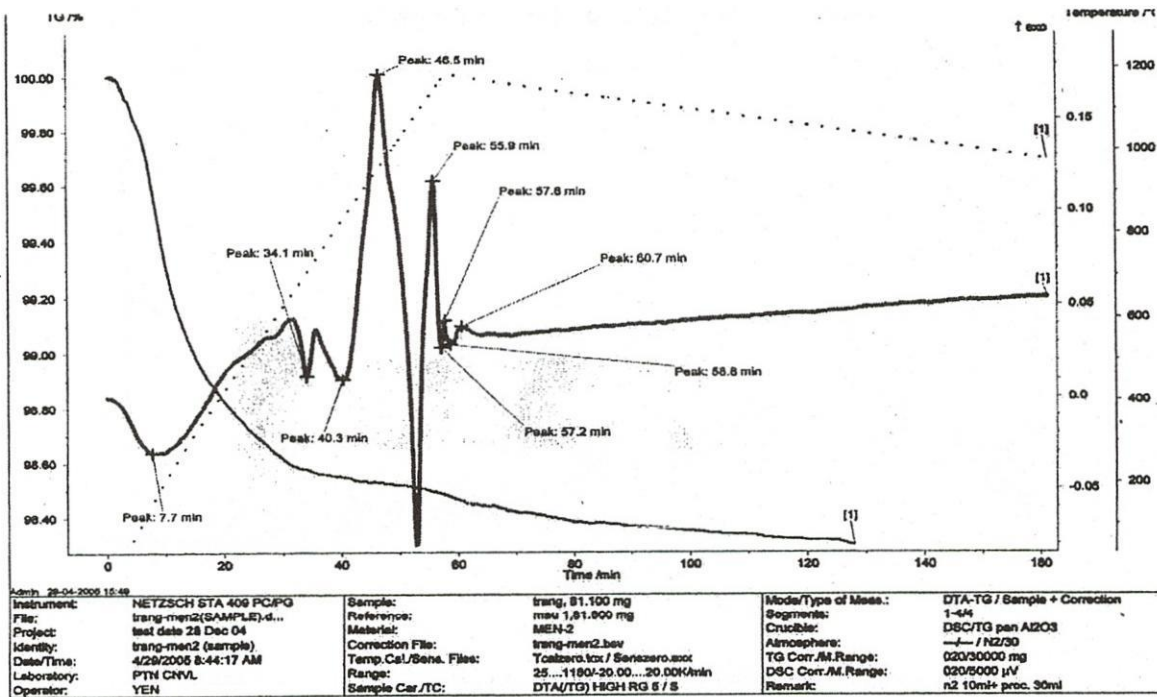
3.1 Chuẩn bị mẫu thí nghiệm

Chạy đường không tải: cả hai chén nung đều không có chất thử nhằm loại bỏ phần sai số do cố định mẫu gây nên. Chế độ nung chọn như sau: nâng nhiệt độ lò với tốc độ $5^{\circ}\text{C}/\text{phút}$, lưu tại 1200°C 2 phút, sau đó làm nguội với tốc độ $1^{\circ}\text{C}/\text{phút}$.

Mẫu 1 là mẫu men không có xúc tác kết tinh, mẫu 2 là mẫu men có xúc tác kết tinh. Cả hai mẫu đều được frit hóa tốt. Cân 81, 000mg men cơ sở vào chén số 1 và 81,800mg men cơ sở + 5% TiO_2 làm chất xúc tác. Chén số 1 được coi như mẫu “chuẩn”, mẫu 2 là mẫu so sánh. Phân tích mẫu với chế độ nhiệt đã chuẩn như trên. Đường cong thu được trên hình 1.

Có thể nghiên cứu tác dụng xác tác bằng kỹ thuật hai lần đo: đo mẫu không có xúc tác, đo mẫu có xúc tác rồi so sánh với nhau. Việc so sánh tương đối phức tạp và tốn thời gian thí nghiệm.

3.2. Kết quả



Hình 1: Đường cong phân tích nhiệt vi sai (đốt nóng và làm nguội)

Hiệu ứng nhiệt xuất hiện rất rõ trên cả hai phần đường cong đốt nóng và làm nguội. Trên đường cong đốt nóng hiệu ứng tỏa nhiệt ứng với quá trình tạo mầm (dị thể) cực đại ở 980°C và phát triển tinh thể cực đại ở 1180°C .

Khi làm nguội, hiệu ứng tỏa nhiệt ứng với quá trình kết tinh rất nhỏ khoảng $1180 - 1190^{\circ}\text{C}$ (cực đại ở 1185°C). Các hiệu ứng nhiệt này không xuất hiện khi tiến hành thí nghiệm trong điều kiện bình thường.

Hình 2 là ảnh phóng to của các hiệu ứng nhiệt. Hình 3 là kết quả phân tích cấu trúc tinh thể thu được bằng phương pháp Ronghen. Tinh thể kết tinh là wilemite ($2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$).

Việc xác định được nhiệt độ kết tinh tối ưu bằng phương pháp phân tích DTA cho phép xác định nhanh chóng kỹ thuật kết tinh từ thủy tinh cho các sản phẩm gốm thủy tinh cũng như men kết tinh.

So với phương pháp đa nhiệt, phương pháp DTA cho phép xác định miền kết tinh rõ ràng và khách quan hơn.

DETERMINE THE CRYSTALLIZATION TEMPERATURE OF GLAZE BY THE METHOD OF DIFFERENTIAL THERMAL ANALYZES (DTA)

Do Quang Minh

Department of Materials Technology, University of Technology – VNU-HCM

ABSTRACT: *In the base mathematic model of Furrier's equation we can be understand technique of thermal analyses. The identification of the crystallization temperature of glaze is one application of differential thermal analyses. Some very small exothermic and endothermic peaks in the heating and cooling curves may be observed when rising and downing temperature very slow.*

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. H.Y.Wong, *Heat Transfer For Engineering*, Long man, London and New York, 1979
- [2]. Âu Duy Thành, *Phân tích nhiệt các khoáng vật trong mẫu địa chất*, Nxb Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội, 2001.
- [3]. N.M. Pavluskin, *Osnovui Tekhnologii Xitalov*, Maxcova, 1979.
- [4]. www.msm.cam.ac.uk/phase-tran/2002/