



**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ**
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

УТВЕРЖДАЮ
Директор ИШНПТ
К.К. Манабаев

_____ « ____ » _____ 2020 г.

Дифференциально-термический анализ

Методические указания к выполнению лабораторной и самостоятельной работы по курсам **«Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов»** для студентов направления подготовки бакалавров **18.03.01 Химическая технология**

Томск 2020

УДК 936.5:546.284

Дифференциально-термический анализ

Методические указания к лабораторному практикуму и самостоятельной работе студентов по курсу «Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов»

Томск: Изд. ТПУ, 2020.- 30 с.

Составители: **д.т.н., профессор Лотов В.А.**
д.т.н., профессор Хабас Т.А.,
к.т.н., доцент Дитц А.А.,
к.т.н. ст. преподаватель Сударев Е.А.

Методические указания рассмотрены и рекомендованы
к изданию методическим семинаром НОЦ Н.М Кижнера
« ___ » _____ 2020 г.

Руководитель НОЦ Н.М. Кижнера
д.х.н, профессор _____ Е.А. Краснокутская

Рецензент

Доктор технических наук, профессор ТПУ
В.И. Верещагин

© Составление ФГАОУ ВО НИ ТПУ, 2020
© Лотов В.А., Хабас Т.А., Дитц А.А., Сударев Е.А.,
составление 2020

СОДЕРЖАНИЕ

1. ОСНОВЫ ТЕОРИИ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА	4
2. СХЕМА ЛАБОРАТОРНОЙ УСТАНОВКИ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА	8
3. ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ЗАПИСЬ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ КРИВЫХ	12
4. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО-ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА	18
5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО- ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА И ПОРЯДОК ОФОРМЛЕНИЯ ОТЧЕТА	21
ПРИЛОЖЕНИЕ	24

1. Основы теории дифференциально-термического анализа.

При проведении ДТА тепловые изменения, возникающие в нагреваемом веществе, регистрируются в виде кривой в системе координат: ось ординат - разность температур между образцом исследуемого вещества и термическим эталоном ($\Delta T = T_{обр} - T_{эт}$), ось абсцисс - температура окружающей среды (T , °C). Зарегистрированная кривая называется кривой ДТА (рис.1).

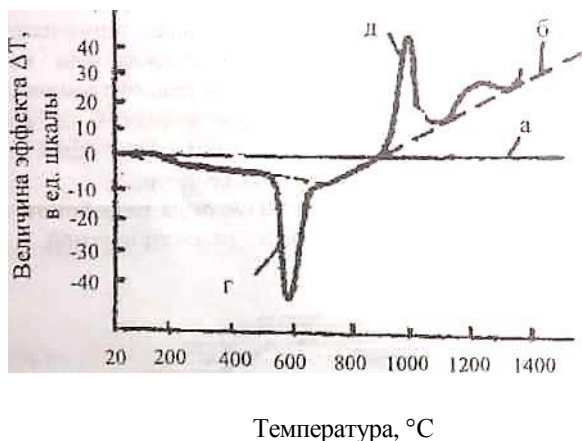


Рис.1 Дифференциальная кривая нагревания каолинита: а - нулевая линия; б - базовая линия; г - эндотермический эффект, д - экзотермический эффект.

Если при нагревании исследуемое вещество не испытывает никаких превращений, то разность температур будет равна нулю ($\Delta T = 0$). В этом случае кривая ДТА регистрируется в виде прямой линии, совпадающей с осью абсцисс, и называется нулевой линией (рис.1, а). Если исследуемое вещество отличается от эталона своими теплофизическими свойствами, то кривая дифференциальной записи может отклоняться от своего нулевого положения, вверх или вниз, а в дальнейшем кривая ДТА регистрируется параллельно оси или под некоторым углом к ней. Эта линия хода термической кривой носит название базовой линии (рис. 1, б).

Если в процессе нагревания при какой-либо температуре в исследуемом образце произойдет фазовое или химическое превращение, сопровождающееся поглощением или выделением тепла, то возникает разность температур между образцом и эталоном. Величина этой разницы

пропорциональна количеству поглощенного или выделенного тепла. Возникающая разность температур регистрируется отклонением кривой ДТА вверх или вниз от условного нулевого положения (базовой линии). Данное отклонение называется термическим эффектом.

Термические эффекты, соответствующие процессам, связанным с поглощением тепла, и отражающиеся НИ кривой ДТЛ и виде отклонения ниже базисной линии, называют эндотермическими (рис.1, г), а связанные с выделением тепла и регистрируемые отклоненном кривой ДТА вверх, экзотермическими (рис.1,д); эндотермические эффекты обычно обозначают знаком (-) а экзотермические - (+).

В каждом веществе при его нагревании происходит хотя бы одно превращение, например, плавление, испарение, возгонка, сопровождающееся термическим эффектом, и поэтому в принципе все вещества термоактивны.

Термоинертным называют то вещество, у которого в данном интервале температур (в котором зарегистрирована данная термическая кривая) не происходит каких-либо превращений (физических или химических) и, следовательно, на кривой ДТА не имеется ни одного термическою эффекта. Присутствие или отсутствие термических эффектов на кривой ДТА в определенном температурном интервале позволяет отнести вещество к группе термоактивных или термоинертных веществ.

Общая теория описания кривых ДТА была разработана А.П. Греем в 1968 г. Основные компоненты ячейки, рассматриваемой в термическом анализе, показаны на рис.2.

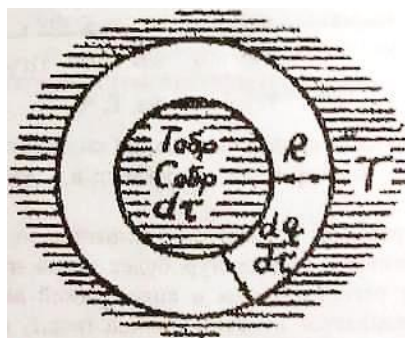


Рис.2. Схема ячейки в термическом анализе

Ячейка состоит из образца с тиглем при температуре $T_{обр}$ источника тепловой энергии при температуре T и некоторого участка тигля с термическим сопротивлением R , через который тепловая энергия подводится или отводится от образца со скоростью $\frac{dq}{d\tau}$. При этом сделаны следующие предположения:

- температура образца $T_{обр}$ постоянна по всему объему и равна температуре тигля;
- суммарная теплоемкость образца с тиглем $C_{обр}$ и термическое сопротивление R постоянны во всем исследуемом интервале температур;
- тепло $\frac{dH}{d\tau}$ выделяемое образцом в единицу времени, положительно, а поглощаемое - отрицательно.

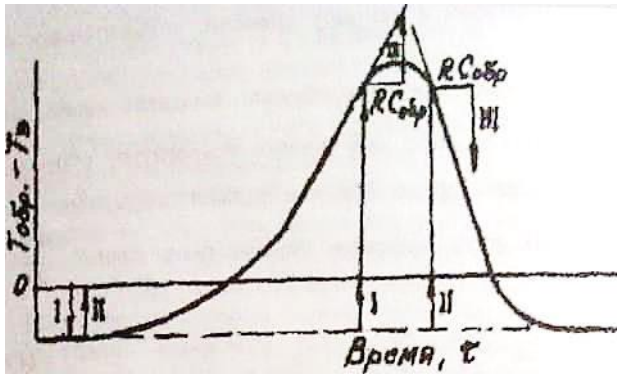
Пусть в некоторый момент времени образец выделяет тепло со скоростью $\frac{dH}{d\tau}$. Это тепло может либо увеличивать температуру образца, либо рассеиваться в окружающей среде. Так как должен поддерживаться тепловой баланс, сумма этих двух эффектов должна быть равной $\frac{dH}{d\tau}$. Следовательно,

$$\frac{dH}{d\tau} = C_{обр} \frac{dT_{обр}}{d\tau} + \frac{dq}{d\tau} (1)$$

Скорость тепловых потерь в окружающую среду определяется термическим сопротивлением и разностью температур между образцом и средой

$$\frac{dq}{d\tau} = \frac{T - T_{обр}}{R} (2)$$

Подставляя это выражение в уравнение (1) получим



$$\frac{dH}{d\tau} = C_{обр} \frac{dT_{обр}}{d\tau} + \frac{d}{d\tau} (3)$$

В приборах ДТА используют две ячейки, одна из которых служит эталоном. В эталонной ячейке $dH/d\tau=0$. Выражение для мгновенной скорости выделения тепла образцом

можно записать аналогично уравнению (3):

$$R \left(\frac{dH}{d\tau} \right) = (T_{обр} - T_{эт}) + R(C_{обр} - C_{эт}) \times \left(\frac{dT_{эт}}{d\tau} \right) + R \times C_{обр} \left[\frac{d(T_{обр} - T_{эт})}{d\tau} \right] (4)$$

Предполагается, что обе ячейки имеют одинаковое термическое сопротивление R . Теплоемкость эталона $C_{эт}$ не равна теплоемкости образца $C_{обр}$. Скорость нагрева эталона $\frac{dT_{эт}}{d\tau}$, равна скорости нагрева образца $\frac{dT_{обр}}{d\tau}$ и, следовательно, постоянна.

Если величину $R(dH/d\tau)$ в уравнении (4) представить для любого момента времени суммой трех членов в единицах температуры, то на кривой ДТА (рис.3) можно выделить три соответствующих элемента

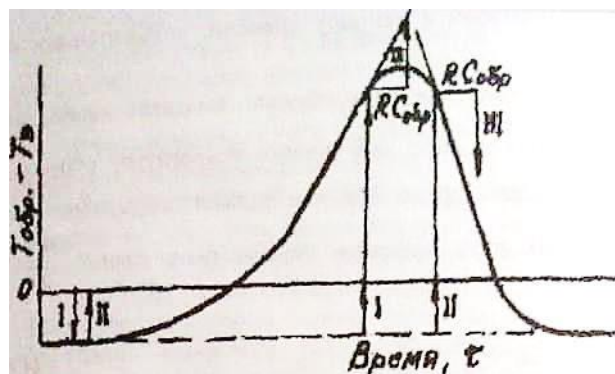


Рис.3. Определение $R(dH/dx)$ по кривой ДТА

Член I : $T_{обр} - T_{эт}$ — дифференциальная температура, представляемая регистрируемой кривой.

Член I I: $R(\text{Собр} - \text{Сэт}) \times \left(\frac{dT_{\text{эт}}}{d\tau}\right)$ - смещение базовой линии от нулевого уровня.

Член I I I: $R \times \text{Собр} \left[\frac{d(T_{\text{обр}} - T_{\text{эт}})}{d\tau}\right]$ - наклон кривой в любой точке, умноженный на постоянную $R \times C_{\text{обр}}$. Величину $R \times C_{\text{обр}}$ называют постоянной времени системы, и она имеет размерность времени.

В любой точке кривой

$$R \left(\frac{dH}{d\tau}\right) = I + II + III; \quad (5)$$

Если же касательная имеет отрицательный наклон, то

$$R \left(\frac{dH}{d\tau}\right) = I + II - III \quad (6)$$

Таким образом, зная $R C_{\text{обр}}$, можно графически построить кривую, отражающую термическое поведение образца в данный момент времени.

2.СХЕМА ЛАБОРАТОРНОЙ УСТАНОВКИ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Со времени открытия дифференциально-термического анализа было создано множество установок, которые, однако, лишь незначительно различались по конструкции печей, устройств, регулирующих температуру по заданной программе, регистрирующего оборудования и держателей образца.

Доступным и совершенным прибором для дифференциально-термического анализа является венгерский дериватограф Paulik-Paulik-Erdey Q-1500D с максимальной температурой нагрева образца до 1500°C. **Дериватограф** - это термоустановка, позволяющая одновременно автоматически регистрировать температурную и дифференциальную кривые

нагревания и простую (интегральную) и дифференциальную кривые потери веса. Схема лабораторной установки ДТА изображена на рис.4.

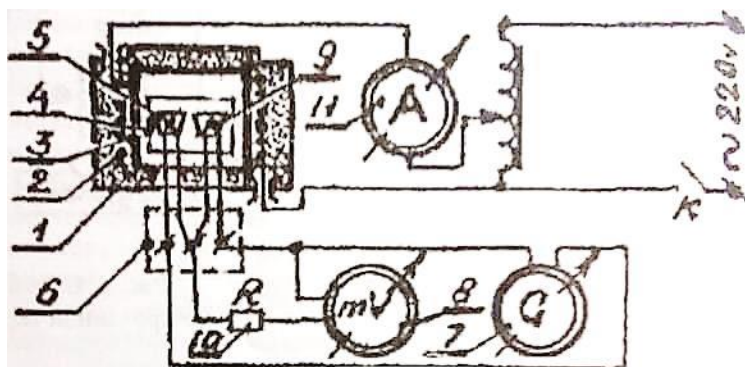


Рис. 4. Схема лабораторной установки ДТА: 1 - электропечь; 2 - спираль; 3 - кварцевая трубка; 4 - контейнер; 5 - тигель (держатель) с эталоном; 6 - дифференциальная комбинированная термопара; 7 — гальванометр дифференциальной записи; 8 гальванометр простой записи; 9 - тигель (держатель) с образцом; 10 - добавочное сопротивление; 11 - амперметр.

Установка состоит из трубчатой электропечи (1). Нагреватель (2) изготовлен из нихромовой проволоки намотанной на кварцевую трубку (3). В середине рабочего пространства печи располагается металлический контейнер (4) из жаропрочной и окалиностойкой стали. В верхнем торце контейнера имеются две выточки, в которых помещаются два тигля с образцом (5) и эталоном (9). Дно каждого из тиглей опирается на горячий спай комбинированной дифференциальной термопары (6). Стальной корпус контейнера, обладая высокой теплопроводностью, сглаживает перепад температур между нагревателем и поверхностью тиглей. Однако, чрезмерное смещение боковой стенки контейнера относительно внутренней поверхности нагревателя вызывает смещение нулевой и базисной линий на термограмме. Поэтому центровке контейнера в рабочем канале печи следует уделить большое внимание. Регулирование температуры в печи осуществляется с помощью автотрансформатора. Наличие тока в цепи электропитания контролируется амперметром (11).

Основным элементом установки ДТА является дифференциальная термопара (рис.5, б), ее можно представить в виде двух совершенно

одинаковых термопар, соединенных между собой однородными проводниками. При нагревании горячих (рабочих) спаев такой термопары, возникающие в ней термо-ЭДС, будут направлены навстречу друг другу, если они равны, то будут взаимно компенсироваться.

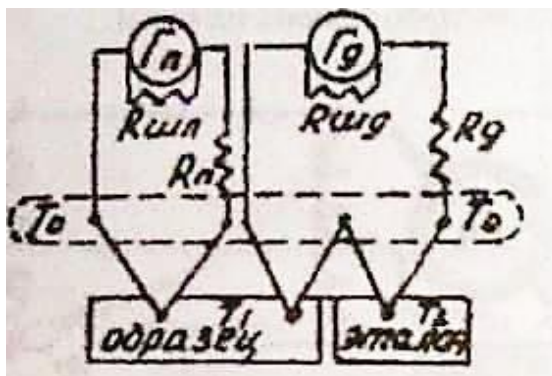


Рис. 5. Схема введения в тигли простой (а) и дифференциальной (б) термопар

Таким образом, дифференциальная термопара имеет два рабочих спаев, если эти спаи нагреть, то в точках T_1 и T_2 будут развиваться электродвижущие силы E_1 и E_2 . Электродвижущие силы будут зависеть, главным образом, от материала проволок и разности температур рабочих спаев T_1 и T_2 и холодного T_0 , то есть от $T_1 - T_0$ и $T_2 - T_0$. Если холодные спаи термопары содержат при постоянной температуре, то рабочие спаи при нагревании будут иметь температуру $T_1 = T_2$, электродвижущие силы E_1 и E_2 также будут равны и в цепи термопары тока не будет, так как ЭДС первой термопары и ЭДС второй термопары взаимно уничтожаются.

Если же температура спаев T_1 будет несколько больше температуры спаев T_2 , то и E_1 будет больше E_2 тогда в цепи термопары появится разность термо-ЭДС, и гальванометр, включенный в цепь дифференциальной термопары покажет отклонение от нулевого положения.

Если температура спаев T_2 будет больше T_1 , тогда в цепи термопары также появится разность термо-ЭДС, направленность которой будет противоположна предыдущему случаю.

Недостатком дифференциальной термопары является то, что для записи

одновременно температуры и разности температур необходимо применение простой (рис.5, а) термопары совместно с дифференциальной (рис.5, б). Применение комбинированной термопары в термическом анализе значительно упрощает работу.

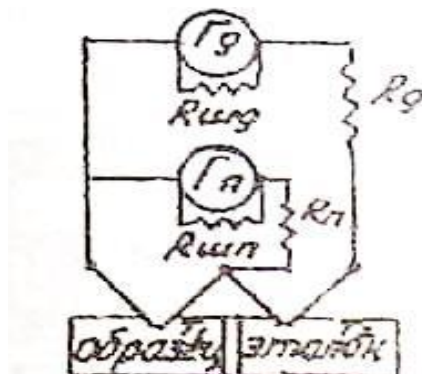


Рис. 6. Схема комбинированной термопары

Комбинированная термопара отличается от дифференциальной тем, что в ней одна из простых термопар, составляющая дифференциальную, используется для одновременного измерения температуры образца (рис.6). как видно из этой схемы, гальванометр простой термопары ($\Gamma_{п}$) включенный между холодными спаями термоэлемента, фактически является шунтом одной ветви дифференциальной термопары. Поэтому, если суммарное сопротивление рамки гальванометра и последовательно включенного сопротивления ($R_{п}$) мало, то ЭДС этого термоэлемента может несколько снизиться, одновременно нарушая равноплечность дифференциальной термопары.

Если входное сопротивление прибора, включаемого в цепь простой термопары велико, то неравноплечность дифференциальной термопары практически ничтожно и ею можно пренебречь. В тех же случаях, когда сопротивление рамки гальванометра простой термопары мало и в цепь его последовательно включено незначительное сопротивление, то для компенсации неравноплечности такой термопары необходимо вводить другую ветвь дифференциальной термопары, специальное сопротивление ($R_{г}$) равное сумме сопротивления гальванометра ($\Gamma_{п}$) и сопротивления ($R_{п}$).

поэтому нельзя включать в одну из ветвей дифференциальной термопары стрелочный гальванометр, так как он обладает незначительным внутренним сопротивлением, присоединяется, как правило, к концам термопары непосредственно и, следовательно, приводит к значительной неравномерности термопары. При этом соответствующая дифференциальная кривая дает значительное отклонение и по мере повышения температуры все больше и больше отклоняется от нулевой линии.

3.ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ЗАПИСЬ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ КРИВЫХ

Поскольку ДТА является одним из чувствительных методов изучения веществ, то при работе на пирометрической установке необходимо учитывать ряд дополнительных факторов, оказывающих влияние на запись.

3.1.Различие удельной теплопроводности образца и эталона

Различие удельной теплопроводности образца и эталона вызывает отклонение дифференциальной кривой от нулевой линии. Если теплопроводность образца больше, чем эталона то дифференциальная кривая пойдет выше нулевой линии, и наоборот, если теплопроводность образца меньше, чем эталона, то дифференциальная кривая пойдет ниже.

3.2.Различие в теплоемкости и массе образца и эталона

Если масса и теплоемкость образца больше, чем эталона, то дифференциальная кривая отклоняется вниз, и наоборот, если меньше, то дифференциальная кривая отклоняется вверх.

Однако, так как величина теплоемкости мало изменяется от температуры, то при равных массах образца и эталона и равномерной

скорости нагрева базисная линия дифференциальной кривой сначала отклоняется от нулевой линии, а затем пойдет почти параллельно ей. Если скорость нагрева колеблется, то и дифференциальная кривая соответственно приближается или удаляется от нулевой линии. При большой разности в теплоемкостях и массах образца и эталона дифференциальная кривая будет уходить вверх или вниз аналогично случаю неравноплечности термопары.

3.3. Положение горячих спаев в тигле

Так как тепло поступает к веществу равномерно со всех сторон, то в центре тигля всегда будет самая низкая температура. При помещении же одну из спаев ближе к стенке тигля дифференциальная термопара покажет разницу температуры двух спаев и кривая ДТА отклонится от нулевой линии. Спаи термопары следует располагать в точке с минимальной температурой, т.е. в центре тигля. Если происходит смещение спаев термопары в направлении боковой стенки тигля, то наблюдается сглаживание вершины пика и уменьшение его площади. Спаи простой термопары следует располагать в центре образца, но не эталона, так как при этом наблюдается смещение пика термоэффекта примерно на 20 градусов в зону высоких температур.

3.4. Форма и материал тиглей

Форма тиглей оказывает большое влияние на интенсивность и площадь получаемых пиков. Оптимальной считается шаровидная или грушевидная формы тиглей, причем спаи термопар должны располагаться в геометрическом центре тяжести тиглей, то есть в точке с минимальной температурой нагрева, а холодные спаи находятся под горячими. Увеличение радиуса тигля (от центра до боковой стенки) вызывает изменение формы кривой ДТА вследствие возникновения разности температур в образце в начале реакции и запаздывание возврата к базовой линии в конце реакции. С увеличением радиуса становится более

выраженной S-образная форма переднего фронта пика.

Широкое распространение получила коническая форма тиглей. В донной части имеется ниша, в которой располагаются и фиксируются горячие спаи термопар.

Нельзя помещать образец и эталон в различные по форме и размеру тигли, так как в этом случае возникает асимметрия расположения термопар в образце и эталоне, что приводит к сильному искажению формы и уменьшению площади пиков на кривой ДТА.

Материалом для тиглей чаще всего служат фарфор, шамот, а для температур выше 1000°C - платина, корунд, окись магния, окись циркония и др. и общем случае тигли, изготовленные из материала с низкой теплопроводностью, обеспечивают лучшее разрешение пика эндотермической реакции, чем изготовленные из материала с высокой теплопроводностью; в случае экзотермических процессов разрешающая способность оказывается худшей при использовании материалов с низкой теплопроводностью. Так как реакции, изучаемые методом ДТА, являются в основном эндотермическими, то предпочтительным считается тигель из материала с низкой теплопроводностью. Сравнение керамического (пористый корунд) и металлического (никель) тиглей показало, что эндотермический пик для каолинита в металлическом тигле был меньше (75% по отношению к керамическому) и смещен на 6 % в область высоких температур.

3.5. Величина навески и дисперсный состав вещества

При сравнении термограмм, полученных с большими и малыми навесками на одном и том же образце, можно наблюдать для больших навесок большие площадки, соответствующие фазовому превращению, но с явно сглаженными углами начала и конца процесса. Для малых навесок наблюдается меньшие площадки, но с более резко выраженными углами

Объясняется это тем, что в процессе нагревания больших навесок равномерный поток тепловой энергии от периферии к центру продолжается до тех пор, пока не будет достигаться температура фазового превращения вещества на периферии. Вся поступающая тепловая энергия при этой температуре расходуется на этот процесс, стационарный тепловой поток нарушается и скорость нагрева вещества, находящегося около рабочего спая термопары, замедляется. Кроме того, при больших навесках очень часто на дифференциальной кривой ДТА наблюдается полное или частичное наложение эффектов, которые отвечают фазовым превращениям, протекающим при сравнительно близких температурах. Уменьшение навесок позволяет разделить такие эффекты. Оптимальные условия для получения качественных термограмм можно получить, уменьшая величину навески вещества и увеличивая чувствительность в цепи дифференциальной термопары. Однако увеличение чувствительности часто приводит к искажению нулевой линии и геометрических элементов кривой ДТА. В этих случаях необходимо увеличить навеску вещества. Наиболее рациональная величина навески для различных групп минералов в зависимости от интенсивности тепловых эффектов колеблется в следующих пределах: 25-30 мг (карбонаты, сульфаты, гидроокислы магния, органические соединения и т.п.), около 50 мг (каолиниты, диаспор, бемит, гетит, хлориты, серпентины и др.), 75-100 мг (слюды, гидрослюды, амфиболы, эпидоты, тальки, фанаты, безводные окислы и др.)

Степени дробления, а также способу измельчения материала (истирание, настриг и т.п.) в ДТА придается большое значение, так как в результате сухого истирания многих минералов происходит уменьшение степени совершенства или разрушение их структуры и появляется аморфный компонент. Подготовка материалов, не содержащих конституционную «оду или легко окисляющихся элементов, например Fe^{2+} , Mn^{2+} и т.п., сводится к истиранию пробы «до пудры» (0,0043 мм), так как структура таких материалов (кварц, галит и др.) при истирании не

изменяется. Если же в состав образца входит большое количество железа, марганца или других элементов, при растирании переходящих из низшей валентности в высшую, то измельчать пробу следует очень осторожно и недлительно. Это же относится и к минералам, содержащим летучие компоненты.

При длительном измельчении минералов, например группы каолинита, слюд, серпентина, хлоритов, сульфатов (гипс) и др., то есть минералов содержащих конституционную воду, их можно даже без нагревания дегидратировать и частично или полностью разрушить кристаллическую решетку, то есть изменить структуру и физико-механические свойства. Эти минералы теряют конституционную воду и приобретают адсорбционную, они становятся рентгеноаморфными. Поэтому, при подготовке к термическому анализу слюд их не следует истирать или наскрабливать, так как возможно исчезновение на термограммах эндотермического эффекта при 800-900°C, а необходимо лишь мелко нарезать ножницами, бритвой или ножиком в виде тоненьких ленточек, что же касается чешуек слюд, то их можно подвергать термографированию без измельчения. При исследовании глинистых минералов методом ДТА следует использовать фракцию менее 0,001 мм, так как известно, что присутствие неглинистых примесей сильно затушевывает эффекты, связанные с собственно глинистыми минералами.

3.6. Скорость нагрева

Одним из самых существенных факторов, влияющих на характер дифференциальной кривой, является скорость нагрева. Скорость нагрева определяется величиной навески и скоростью реакции в исследуемом веществе.

Ф.В. Сыромятниковым установлена математическая зависимость между величиной навески и скоростью нагревания, имеющая линейный характер:

$$t = 0,3 * m, \quad (7)$$

где t -продолжительность нагрева от комн. температуры до 1000°C, мин;

m - навеска изучаемого минерала, в мг.

Согласно этой формуле при регистрации термограммы за 15 мин, то есть при скорости нагревания 7°C/мин, масса навески должна составлять 50 мг. Таким образом, скорость нагрева определяется по величине навески исследуемого минерала.

Кроме того, при выборе скорости нагрева следует учитывать скорость реакций, протекающих в веществе при нагревании. Так при исследовании медленно протекающих процессов необходимо проводить нагревание или охлаждение с незначительной скоростью. Если же нагрев вещества в этом случае осуществляется быстро, то соответствующий эффект на кривой ДТА может отсутствовать или значительно перемещаться в область температур, более высоких при нагревании и более низких при охлаждении. Изменение скорости нагрева влияет также на характер дифференциальной кривой. С увеличением скорости нагрева происходит увеличение высоты пика и уменьшение его ширины, тем не менее, величины площади пиков остаются неизменными с достаточно большой точностью, при условии постоянства навески вещества.

Следовательно, более высокая скорость нагрева соответствует более высокой чувствительности дифференциальной записи. В ряде случаев, при больших скоростях нагрева удается наблюдать эффекты, которые при медленном нагреве не обнаруживаются. При чрезмерно больших скоростях бывает, что тепловые эффекты не успевают зафиксироваться вследствие инертности всей системы. Предельная скорость нагрева для различных веществ неодинакова и определяется скоростью самой реакции (или скоростью физико-химического превращения). Часто при нагревании вещества, особенно природного минерала, в нем последовательно протекает несколько реакций, идущих с равной скоростью. Если скорость первой реакции больше последующей, то очень большая скорость нагрева может разделить два эффекта, обычно сливающиеся или частично

накладывающиеся один на другой, это происходит потому, что температура максимума быстрой реакции остается неизменной, а недостаточная скорость второй реакции приводит к тому, что ее температурный максимум смещается в сторону более высокой температуры. Если первая реакция проходит медленнее последующей, тогда наблюдается обратное явление, повышение скорости приводит к слиянию на термограмме двух эффектов в один.

При выборе скорости нагрева необходимо руководствоваться следующими соображениями:

- в большинстве случаев скорость нагрева можно выбрать равной от 5 до 20 град/мин;

- при исследовании медленно протекающих процессов нужно проводить нагрев и охлаждение с незначительной скоростью до 5 град/мин;

- при исследовании быстро протекающих процессов, можно работать со скоростью нагрева до 40 градусов в минуту (и даже до 100 град/мин);

при выборе скорости нагрева необходимо учитывать величину навески исследуемого вещества, так как эти два фактора взаимно связаны;

- выбранная скорость нагрева должна поддерживаться постоянной в течение всего дифференциально-термического анализа.

.

3.7. Усадка и вспучивание образцов

В процессе термоанализа многие вещества претерпевают усадку или вспучивание. Изменение размеров образца вызывает искажение его тепловых характеристик, поэтому происходит отклонение дифференциальной кривой от базисной линии. При больших усадках образца образуется зазор между стенкой тигля и образцом, что вызывает появление на кривой ДТА так называемого ложного эффекта. В ряде случаев термоанализ сопровождается выделением из образца газовой фазы, которая, вспучивая его, также способствует значительному отклонению кривой ДТА

от базисного положения.

Частичное устранение усадочных явлений и вспучивания образца в процессе термоанализа возможно путем разбавления исследуемого вещества инертным материалом (например, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).

4.МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

После тщательного изучения конструкции установки и факторов, влияющих на качество кривой ДТА можно приступить к подготовке и проведению работы, соблюдая следующую последовательность:

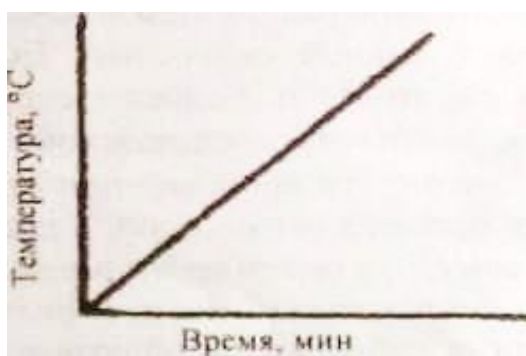


Рис.7. График нагрева пробы вещества

- получив пробу вещества, записать в рабочую тетрадь результаты внешнего осмотра (цвет, блеск, агрегатное состояние), химический или минералогический состав (сообщается преподавателем);

- подготовить пробу вещества к анализу, руководствуясь требованиями, изложенными в п. 3.5.;

- рассчитать скорость нагрева по формуле Сыромятникова Ф.В. (7) п. 3.6., если скорость нагрева не задана преподавателем;

Таблица 1. Бланк для регистрации результатов измерений

Температура эталона, °C	Показания гальванометра дифференциальной записи, ед.шкалы	Температура эталона, °C	Показания гальванометра дифференциальной записи, ед.шкалы
30		50	
40		60	

- начертить в рабочей тетради (миллиметровой бумаге) график скорости нагрева, **рис. 7**, и бланк **таблицы 1** для регистрации результатов анализа, (предельная температура задается преподавателем); проверить работоспособность установки, для чего: придерживая под печи, ослабить фиксирующие винты и опустить печь в нижнее положение, пинцетом вытащить тигли из контейнера, включить в электросеть гальванометр дифференциальной термопары, прикоснувшись пальцем по очереди к каждому спаю дифференциальной термопары, проверить отклонение «зайчика» зеркального гальванометра. Вместо зеркального гальванометра также используется потенциометр самопишущий. Поставить печь в исходное положение в обратной последовательности, проверить положение лимба регулятора автотрансформатора в крайнем положении до упора при вращении его по часовой стрелке (или против стрелки нарисованной на лимбе), включить электропечь и поворачивая лимб регулятора, по показаниям амперметра убедиться в наличии тока в цепи, что указывает на исправность спирали нагревателя, вернуть лимб регулятора в исходное положение и выключить электропечь;

- всыпать навеску вещества в тигель, чтобы спай термопары располагался не менее чем в середине слоя вещества;

- отрегулировать высоту слоя эталона над спаем термопары так, чтобы она оказалась равной соответствующей высоте слоя исследуемого вещества;

- форма и размеры тиглей с эталоном и пробой должны быть одинаковыми;

- поместить тигель с навеской вещества в нише контейнера над тем спаем дифференциальной термопары, при нагревании которого показание самопишущего потенциометра увеличивается, а тигель с эталоном поместить в соседней нише контейнера;

- регулирование температуры в электропечи следует производить по показаниям термопары, которая установлена в тигле с эталоном;

- закрыть контейнер и шахту электропечи крышками из огнеупорного материала.

После проведения всех подготовительных операций, в перечисленной выше последовательности, установка готова к работе. Включают установку пакетным включателем и, поворачивая лимб регулировочного трансформатора, по показаниям амперметра доводят токовую нагрузку на спираль нагревателя электропечи до 14 А, одновременно включают секундомер. В ходе анализа фиксируют температуру нагрева эталона по показаниям милливольтметра простой термопары и переводят их в значения температур ($^{\circ}\text{C}$) с помощью соответствующих таблиц. Через каждые 10°C от предыдущего значения температуры нагрева снимают показания зеркального гальванометра, подключенного к дифференциальной термопаре, и секундомера, причем первые показания заносят в рабочую тетрадь в таблицу (рис.7), а вторые - отмечают на графике скорости нагрева (рис.8). При использовании контрольного самопишущего потенциометра значения температуры отмечаются на вырисовываемой дифференциальной кривой. Сравнивая полученные экспериментальные точки на графике зависимости температуры эталона от времени с вычисленной линией нагрева, повышают токовую нагрузку на спираль нагревателя на 1-2 А, если экспериментальная скорость нагрева недостаточна.

Достигнув предельной температуры нагрева (сообщается преподавателем), следует снять нагрузку на нагревателе, а только потом выключать установку и гальванометр дифференциальной термопары.

5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА И ПОРЯДОК ОФОРМЛЕНИЯ ОТЧЕТА

В качественном дифференциально-термическом анализе обработка результатов заключается в следующем: на основании экспериментальных данных вычерчивают на миллиметровой бумаге график кривой ДТА

исследуемого вещества, на кривой ДТА графически определяют температуру максимума каждого термоэффекта, по величине этих температур и знаку термоэффектов с помощью таблицы определяют минералы, присутствующие в исследуемом веществе, и дают объяснение возможных отклонений от табличных значений.

Для удобства интерпретации в графической части отчета графики кривой ДТА (рис.1) и скорости нагрева образцов (рис.7), вычерченные в одинаковом масштабе, располагают строго один под другим. На втором графике изображают теоретическую и экспериментальную кривые скорости нагрева. Истинные значения показаний гальванометра дифференциальной записи, необходимые для построения кривой ДТА находят алгебраическим вычитанием из всех его значений в таблице (рис.7) показаний соответствующих нулевому положению «зайчика» прибора. На кривой ДТА отмечают тонкими пунктирными линиями все графические построения, произведенные для ее расшифровки.

Определение интервала температур, который ограничивает тепловой эффект на кривой ДТА, является важнейшим этапом интерпретации термограммы. В зависимости от формы пика существуют различные методы определения температуры его начала и конца.

При резких перегибах кривой температура находится в точке 1 перегиба (рис.9), при плавном перегибе кривой ДТА начало и конец эффекта устанавливается в зависимости от радиуса кривизны пересечением прямой ветви пика с базисной линии под углом 45° (точка 3). Для нахождения температуры максимума теплового эффекта, следует взять точку 4 пересечения продолжения прямолинейных участков дифференциальной кривой, прилегающих к этому эффекту. Значения температур T_n , T_{max} , T_k (точки А, В, С, D) определяют пересечением перпендикуляров: A_1A ; B_1B ; C_1C ; D_1D , восстановленных соответственно в точках: 1,2,3,4 до пересечения с осью абсцисс. По найденным температурам (T_n , T_{max} , T_k) с учетом приведенных данных в таблице определяется природа физико-химических

превращений в нагреваемом веществе и его минералогический состав.

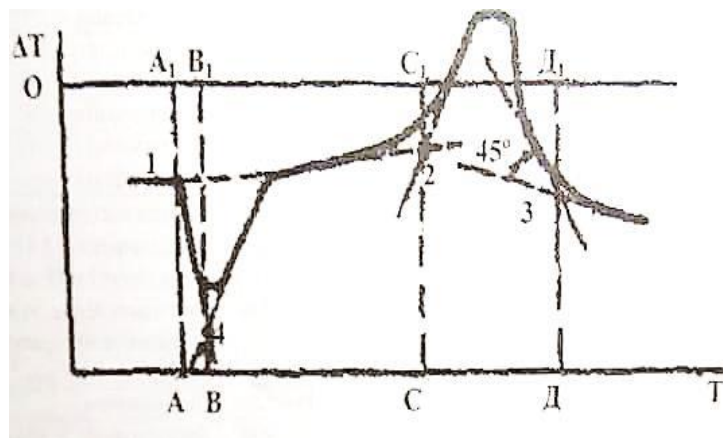


Рис.9. Определение температуры физико-химических превращений

Оформление отчета по лабораторной работе производится в соответствии с требованиями принятыми на химико-технологическом факультете. Разделы отчета располагают в следующем порядке:

- цель и краткие теоретические основы работы;
- схема лабораторной установки, где приводят эскиз установки и краткое описание;
- методика выполнения работы;
- результаты эксперимента;
- обработка результатов эксперимента;
- выводы по работе.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 2. Термические эффекты некоторых минералов

Наименование минералов	Формула минерала	Температура ,С	Природа эффекта
1	2	3	4
Кальцит	$CaCO_3$	(-)860-920	Диссоциация (44% CO_2)
Арагонит	$CaCO_3$	(-) 390-420 (-)860-1010	Полиморфное превращение в кальцит Диссоциация
Магнезит	$MgCO_3$		
Гидрокарбонат магния	$MgCO_3 * 3H_2O$	(-)170-210 (-) 400-450 (-)500-530	Дегидратация (потеря 2 H_2O) Дегидратация (потеря 12 H_2O) Диссоциация $MgCO_3$
Доломит	$CaMgCO_3$	(-)720-870 (-)870-1000	Распад и диссоциация $MgCO_3$ Диссоциация $CaCO_3$
Сидерит	$FeCO_3$	(-)350-585 (+)600-830	Диссоциация (38% CO_2) Окисление FeO до Fe_2O_3
Стронционит	$BaCO_3$	(-)800-900 (-)900-1000 (-)1200	Превращение в β - $BaCO_3$ Превращение в $\alpha BaCO_3$ Диссоциация
Родохронозит	$MnCO_3$	(-)100-350 (-)550-650 (-)730-800 (-)900-1000 (-)1000-1200	Потеря адсорбционной воды Диссоциация(38,4% CO_2) Окисление MnO до Mn_2O_3 Восстановление до Mn_3O_4 Обратимое превращение $\beta Mn_3O_4 \leftrightarrow \gamma Mn_3O_4$
1	2	3	4
Смитсонит	$ZnCO_3$	(-)400-520	Диссоциация
Гидроцинкит	$Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$	(-)220-400	Дегидратация и удаление CO_2 с образованием ZnO

Железный магнезит	$(Mg, Fe)CO_2$	(-)500-590 (+)755	Диссоциация Окисление FeO до Fe_2O_3
Брусит	$Mg(OH)_2$	(-)382-441	Дегидратация до периклазы MnO
Гидрат окиси цинка (синтезированный)	$Zn(OH)_2$	(-)100-300	Дегидратация до ZnO
Гидрат окиси титана (синтезированный)	$TiO_2 * nH_2O$	(-)100-300 (+)300-400 (+)800-900	Дегидратация Кристаллизация анатаза Кристаллизация рутила
Гидроокись кальция (портландит)	$Ca(OH)_2$	(-)530-580	Дегидратация
Опал	$SiO_2 * H_2O$	(-)100-250 (+)1200-1300	Дегидратация Кристаллизация β - кристоболита
Гелеобразные окислы железа	$Fe_2O_3 * nH_2O$	(-)250-300 (+)350-400	Дегидратация Окисление
Гидрогематит	$Fe_2O_3 * nH_2O$	(-)120-140 (-)340	Дегидратация
Гидрагиллит (гиббсит)	$\gamma - Al_2(OH)_3$	(-)214-230 (-)280-310 (-)490-510 (+)800-1000 (+)1050-1200	Дегидратация, выделение $0,5H_2O$ Дегидратация, выделение $1,5H_2O$, образование бемита и χ -фазы Al_2O_3 Дегидратация, χ -фазы \rightarrow аморфный Al_2O_3 , бемит $\rightarrow \gamma$ - Al_2O_3 Превращение аморфный $Al_2O_3 \rightarrow \chi - Al_2O_3$, $\gamma - Al_2O_3 \rightarrow$ $\theta - Al_2O_3$ Превращение $\chi - Al_2O_3 \rightarrow \alpha -$ Al_2O_3 , $\gamma - Al_2O_3 \rightarrow \alpha - Al_2O_3$
Двуокись кремния	SiO_2	(+)115-117	Превращение тридимита

		(+)155-163 (+)220-280 (-)573	$\alpha_1 \rightarrow \beta_1$ $\alpha_2 \rightarrow \beta_2$ превращение кристоболита $\alpha \rightarrow \beta$ превращение кварца $\alpha \rightarrow \beta$
Галлуазит	$Al_2O_3 * 2SiO_2$ $* 4H_2O$ Или $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$ $* 4H_2O$	(-)100-200 (-)500-650 (+)900-1000	Выделение молекулярной воды Выделение гидроксильной воды Кристаллизация аморфных продуктов
Гидрослюда		(-)100-300 (-)300-650 (-)850-1000 (+)1000	Выделение межслоевой молекулярной воды Выделение конституционной воды и частичная перестройка решетки Выделение оставшейся гидроксильной воды и полное разрушение структуры Кристаллизация аморфных продуктов, образование шпинели и муллита
Гидромусковит	$K_{<1}Al_2[(Si, Al)_6O_{10}]$ $* (OH)_2 * nH_2O$	(-)140-180 (-)600-650 (-)1100	Дегидратация То же Разрушение решетки
Мусковит	$K_2O * 3Al_2O_3 *$ $* 6SiO_2 * 2H_2O$	(-)125 (-)450-650 (-)850-900	Выделение абсорбционной воды Дегидратация Разрушение решетки слюды
Гидробиотит	$K_2O * 6(Mg, Fe)O*$ $Al_2O_3 * 6SiO_2 * xH_2O$	(-)160-180 (-)220-250	Дегидратация То же

		(-)800-1000	Разрушение решетки
Биотит	$(K, H)_2 * (Mg, Fe)_2$ $* (Al, Fe)_2 * Si_3O_{12}$	(-)1100-1200	Распад решетки
Двуводный гипс (алебастр)	$CaSO_4 * 2H_2O$	(-)180 (-)220 (+)380-420 (-)1200	Дегидратация до $CaSO_4 * 0,5H_2O$ Полное обезвоживание Инверсия ангидрида $\gamma-CaSO_4 \rightarrow \beta-CaSO_4$ полиморфное превращение $\beta-CaSO_4 \rightarrow \alpha-CaSO_4$
Эпсомит	$MgSO_4 * 7H_2O$	(-)52-58 (-)92-96 (-)105-120 (-)125-150 (-)320-370 (-)1000	Инкогруэнтное плавление То же Испарение воды Дегидратация до одноводной соли Полная дегидратация Обратимое полиморфное превращение $MgSO_4$
Хризотил-асбест (серпентины)	$Mg_6[Si_4O_{10}](OH)_8$	(-)80-130 (-)600-800 (+)790-840	Удаление адсорбционной воды Разрушение структуры Кристаллизация форстерита Mg_2SiO_4
Гидроталькит (манесит)	$MgCO_3 * 5Mg(OH)_2$ $* 2Al(OH)_3 * 4H_2O$	(-)250-320 (-)420-580	Частичная дегидратация, выделение $4H_2O$ и распад $Al(OH)_3$ Дегидратация и диссоциация $MgCO_3$
Тальк	$Mg_2O * 4SiO_2 * H_2O$	(-)900-1050	Дегидратация с образование энстатита и аморфного кремнезема

1	2	3	4
Каолинит	$Al_2O_3 * 2SiO_2 * 2H_2O$	(-)550-610 (+)925-1000 (+)1200	Дегидратация Кристаллизация аморфных продуктов, образование муллита Образование кристоболита и $\alpha-Al_2O_3$
Флогопит		(-)1050-1100	Разрушение решетки
Монтмориллонит	$(Al, Mg)_2(OH)_2 * [Si_4O_{10}] * H_2O$ Или $m\{Mg_3[Si_4O_{10}][OH]_2\} * p\{(Al, Fe)_2[Si_4O_{10}] * [OH]_2\} * nH_2O$	(-)50-150 (-)200-235 (-)800-860 (+)900-1000	Удаление адсорбционной воды Удаление межпакетной воды Удаление конституционной воды Образование новых фаз: шпинель, периклаз, кварц, кордиерит, энстатит
Байделлит	$Al_2[Si_4O_{10}](OH)_2 * nH_2O$	(-)100-190 (-)500-600 (-)800-880 (+)900-925	Удаление адсорбционной воды Удаление конституционной воды Разрушение кристаллической решетки Образование нового кристаллического соединения
Двухкальциевый силикат	$\gamma - 2CaO * SiO_2$	(-)780-830 (-)1447	Переход $\gamma-C_2S \rightarrow \alpha'-C_2S$ Переход $\alpha'-C_2S \rightarrow \alpha-C_2S$
Трехкальциевый силикат	$3CaO * SiO_2$	(-)920-925 (-)970-980 (-)990-1000	Полиморфное превращение Полиморфное превращение Полиморфное превращение

Гидромагнезит	$Mg(OH)_2 * 4MgCO_3$ $* 4H_2O$	(-)300-420 (+)480-520 (-)500-600	Дегидратация и разложение образование $MgCO_3$ диссоциация $MgCO_3$
---------------	-----------------------------------	--	--

Литература:

- 1.Вакалова Т.В., Хабас Т.А., Верещагин В.И., Погребенков В.М. Глины. Структура, свойства и методы исследования. – Томск, 2009. – 259 с..
- 2.Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Практикум по химической технологии вяжущих материалов. – М.: Высшая школа, 1973.
- 3.Иванова В.П., Касатов Б.К., Красавина Т.Н., Розина Е.Л. Термический анализ минералов и горных пород. – Л.: Недра, 1974.
- 5.Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физикохимического анализа вяжущих материалов. – М.: Высшая школа, 1981.
6. Уэйдландт У. Термические методы анализа. – М.: Мир, 1978.
- 7.Топор Н.Д. Дифференциально-термический и термовесовой анализ минералов. – М.: Недра, 1964.

Учебное издание

Дифференциально-термический анализ

Методические указания к лабораторному практикуму и самостоятельной работе студентов по курсам «Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» и «Основные методы исследования в неорганической химии», обучающихся по направлению 18.03.01 Химическая технология

Томск: Изд. ТПУ, 2020.- 30 с.

Составители: **д.т.н., профессор Лотов В.А.**
д.т.н., профессор Хабас Т.А.,
к.т.н., доцент Дитц А.А.,
к.т.н. ст. преподаватель Сударев Е.А.