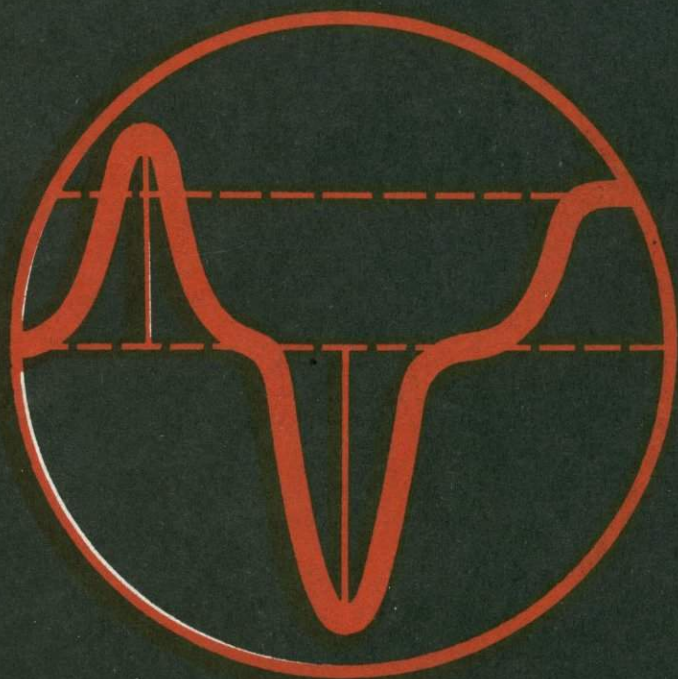


Н. Д. Топор, Л. П. Огородова,  
Л. В. Мельчакова

---

# ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ минералов и неорганических соединений



Н.Д.Топор, Л.П.Огородова,  
Л.В.Мельчакова

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МИНЕРАЛОВ  
И НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Издательство  
Московского университета  
1987



536/

УДК 543.226

Топор Н.Д., Огородова Л.П., Мельчакова Л.В. Термический анализ минералов и неорганических соединений. - М.: Изд-во МГУ, 1987. 190 с.

В учебном пособии кроме традиционных методов ДТА дается описание термических приборов для работы при высоких и очень низких температурах, а также при повышенном давлении, приводятся теория и практика метода сканирующей калориметрии (ДСК), дается описание современных термоанализаторов ДТА и ДСК, приводятся их рабочие характеристики и возможности применения для определения теплоемкости, кинетических параметров растворения минералов в жидкостях, определения чистоты химических соединений и т.д.

Печатается по постановлению  
Редакционно-издательского совета  
Московского университета

Рецензенты:

доктор геолого-минералогических наук Г.П.Барсанов  
(кафедра минералогии МГУ),

кандидат химических наук Ю.Л.Супоницкий

T 1904020000 - 060 139 - 87  
077(02) - 87

© Издательство Московского университета, 1987

## ВВЕДЕНИЕ

В минералах и других химических соединениях при воздействии высоких температур могут происходить химические реакции (дегидратация, диссоциация и т.д.) и физические превращения (плавление, полиморфные переходы и т.д.). Такие процессы, как правило, сопровождаются тепловыми эффектами, называемыми экзотермическими (в случае выделения тепла) и эндотермическими (в случае его поглощения) (табл. 1). При некоторых реакциях происходит изменение (потеря) начальной массы (веса) изучаемого исходного вещества. Такие вещества называются "термоактивными". Химические соединения и минералы, при нагревании или охлаждении которых в определенном интервале температур не происходит термических эффектов или потери веса, называются термоинертными, например  $\alpha - Al_2O_3$ . Тепловые эффекты экспериментально удобно регистрировать в виде так называемых кривых нагревания: простых, дифференциальных (ДТА) и т.д. Кривые нагревания позволяют установить температуры, при которых имеют место тепловые эффекты, а также судить и об их величине и знаке - эндотермические (-), экзотермические (+), т.е. по кривым нагревания (ДТА) можно получить термометрическую и калориметрическую информации, а в учете фактора времени - и кинетическую. Получение характерных кривых нагревания для различных веществ, их качественная и количественная интерпретация составляют основное содержание термического анализа.

Основоположителем термического анализа можно считать французского ученого А.Ле Шателье, который в 1886 г. предложил для измерения высоких температур (1500°C) Pt-Pt10% Rh термопару и применил ее при изучении термической диссоциации глины и известняков (Le Chatelie, 1887). Ле Шателье впервые разработал способ фоторегистрации тепловых эффектов в виде полос, состоящих из вертикальных штрихов, сгущающихся при эндотермических и разряжающихся при экзотермических эффектах. Однако этот способ не нашел широкого распространения, и позже Ле Шателье предложил другой прибор для автоматической записи термических эффектов в виде непрерывных кривых нагревания, претерпевший впоследствии много изменений и усовершенствований.

В 1889 г. Р.Аустен, а в 1910 г. А.А.Байков применили для записи кривых нагревания так называемую дифференциальную термопару, значительно более чувствительную (~10 раз) к малым количествам тепла, чем простая термопара Ле Шателье.

Таблица 1

Физико-химическая природа пиков кривых ДТА и ДСК  
(Уэндланд, 1978)

Процесс	Изменение энтальпии	
	эндотер- мическое	экзотерми- ческое
Физический		
Кристаллизация	+	+
Плавление	+	
Испарение	+	
Возгонка	+	
Адсорбция		+
Десорбция	+	
Абсорбция	+	
Переход в точке Кюри	+	
Стеклование	Изменение хода базовой линии, пиков нет	
Жидкокристаллический переход	+	
Немонотонное изменение теплоемкости	Изменение хода базовой линии, пиков нет	
Химический		
Хемосорбция		+
Десольватация	+	
Дегидратация	+	
Разложение	+	+
Окислительная деструкция		+
Окисление в газовой атмосфере		+
Восстановление в газовой атмосфере	+	
Реакции окисления-восстановления	+	+
Реакция в твердой фазе	+	+
Горение		+
Полимеризация		+
Предварительное отверждение смол		+
Каталитические реакции		+

В 1904 г. Н.С.Курнаков сконструировал прибор для автоматической регистрации кривых нагревания, названный им пирометром. Пирометр (фоторегистратор) Курнакова сыграл огромную роль в развитии методов термического анализа в СССР при изучении твердых тел, в том числе минералов и солей.

Первоначально метод записи кривых нагревания (охлаждения) с помощью простой и дифференциальной термопар применялся главным образом в физико-химическом анализе для определения температур фазовых превращений и плавления и назывался термическим анализом. В настоящее время, особенно в зарубежной литературе, под этим термином понимается не только дифференциально-термический метод (ДТА), а также и другие физико-химические методы, связанные с нагревом изучаемых веществ и регистрацией в виде кривых какого-либо изменяющегося с температурой параметра, как например термогравиметрический (ТГ), dilatометрический, газометрический, термомагнитный, термооптический, метод сканирующей калориметрии, дериватографический и т.д. (Уэндланд, 1978; Рекомендуемая терминология в термическом анализе, 1984). Необходимо отметить, что в советской литературе наравне с термином термический анализ имеет распространение еще и термин термография (Берг, 1969). Дифференциальный термический анализ (термография) благодаря работам последователей Н.С. Курнакова и Л.Г. Берга нашел широкое применение в химии, минералогии, керамике, химии дефектов и т.д. и получил мировую известность и признание (Differential Thermal Analysis, 1970-1971).

До самого последнего времени термический анализ (метод ДТА) имел главным образом аналитический (термометрический) аспект как метод идентификации и изучения отдельных фаз при нагревании химических соединений или их механических смесей, в том числе и минералов (Берг, 1969). Однако в связи с большими успехами в развитии приборостроения для термического анализа метод получения кривых ДТА начинает приобретать количественный калориметрический характер.

Внедрение в научно-исследовательские лаборатории новых типов термических установок ДТА, таких, как сканирующие калориметры типа ДСК, микрокалориметры, разработка подходящих экспериментальных методик, математических способов обработки полученных экспериментальных данных с помощью ЭВМ открыли возможность определения методом ДТА таких важных термохимических констант, как энтальпию ( $\Delta H$ ) химических реакций и фазовых превращений, теплоемкость ( $C_p$ ) и др., а также и кинетических параметров гомогенных и гетерогенных реакций в неизотермическом режиме нагрева.

ПОЛУЧЕНИЕ И ЗАПИСЬ  
КРИВЫХ НАГРЕВАНИЯ

В основе термического анализа находится регистрация изменения температуры изучаемого вещества при его нагревании (охлаждении), которая записывается на бумаге самописцев в виде различных кривых: температурных, дифференциальных, производных (дериwативных).

## Температурные кривые нагревания

Для получения температурной кривой нагревания исследуемое вещество (минерал) в специальном тигле помещают в электропечь (рис. 1). В электропечи минерал (химическое соединение)

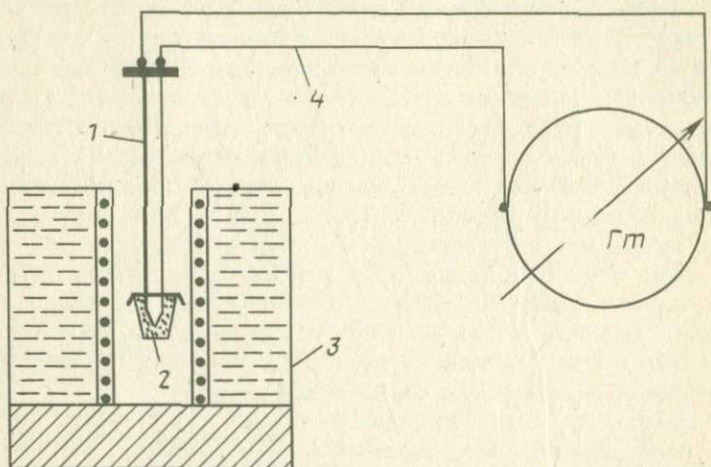


Рис. 1. Схема термической установки с простой термопарой: 1 - простая термопара, 2 - исследуемое вещество в тигле, 3 - электропечь, 4 - соединительные провода,  $\Gamma_T$  - температурный гальванометр

подвергается плавному и непрерывному нагреванию, причем через определенные промежутки времени отсчитается его температура. Температуру можно быстро и точно измерить термопарой. Для измерения высоких температур (до  $1700^{\circ}\text{C}$ ), как правило, используют платинородий-платиновую термопару, предложенную впервые Ле Шателье. Эта так называемая простая термопара состоит из двух одинаковых по толщине проволок платины и сплава платины с 10% родия, сваренных между собой на одном конце. Слай термопары, помещенный в нагреваемое вещество, называется "горячим спаем", а противоположные концы проволок, подключенные к измерительному гальванометру, находящемуся при неизменной температуре ( $0$  или  $+25^{\circ}\text{C}$ ), называются "холодным спаем".

Во время нагревания тигля с веществом в "горячем спае" термопары гальванометр обнаружит в цепи наличие электрического тока (ЭДС), напряжение которого закономерно связано с температурой нагрева.

Результаты измерения температур при нагреве изучаемого вещества наносятся на график: на оси ординат – температура вещества, абсцисс – время. Полученная таким образом кривая  $T=f(t)$  называется температурной кривой нагревания. Если при нагревании в исследуемом веществе не происходит никаких реакций или фазовых превращений, сопровождающихся выделением или поглощением тепла, то повышение температуры вещества будет происходить непрерывно и температурная кривая будет иметь вид прямой линии, идущей под углом к абсциссе. Но если в исследуемом веществе произойдут какие-нибудь реакции или превращения, сопровождающиеся выделением или поглощением тепла, то будет заметно более или менее резкое отклонение кривой от ее прямолинейного направления. После того как термическая реакция окончилась, кривая снова пойдет по прямой линии. Для одного и того же вещества при нагревании могут иметь место несколько реакций и превращений с выделением или поглощением тепла, что соответствующим образом скажется на форме кривой. В тех случаях, когда при нагреве вещества имеет место эндотермическая реакция (поглощение тепла), температура образца во время реакции уменьшается по отношению к обогреваемому пространству (печи), в случае экзотермической реакции (выделение тепла) температура образца в момент реакции увеличивается по отношению к обогреваемому пространству (печи). На температурных кривых нагревания в отмеченных координатах экзотермическими эффектами будут те, где кривая отклоняется вверх от ее прямолинейного направления, в то время как наличие эндотермического эффекта отклоняет кривую в обратном направлении, т.е. вниз.

Температурные кривые нагревания в практике термического анализа не имеют в настоящее время широкого самостоятельного применения, так как термические эффекты на них недостаточно четко выражены, что затрудняет точное определение температур и изучение диалогист минералов и других химических соединений.

#### Дифференциальные кривые нагревания (ДТА)

В термическом анализе главным образом применяются дифференциальные кривые нагревания, которые получаются при помощи дифференциальной термопары. В литературе дифференциальную кривую нагревания называют кривой ДТА, по названию самого метода – дифференциально-термический анализ. Надо подчеркнуть, что термин "дифференциальный" показывает на разницу температур ( $\Delta T$ ) (ЭДС), которая регистрируется между изучаемым образцом и инертным веществом (эталоном), и его нельзя путать

с математическим термином "дифференциал" или производная.

Дифференциальная термопара состоит из двух простых термопар, включенных навстречу друг другу через гальванометр (самописец, рис. 2). Горячий спай одной термопары помещен в исследуемое

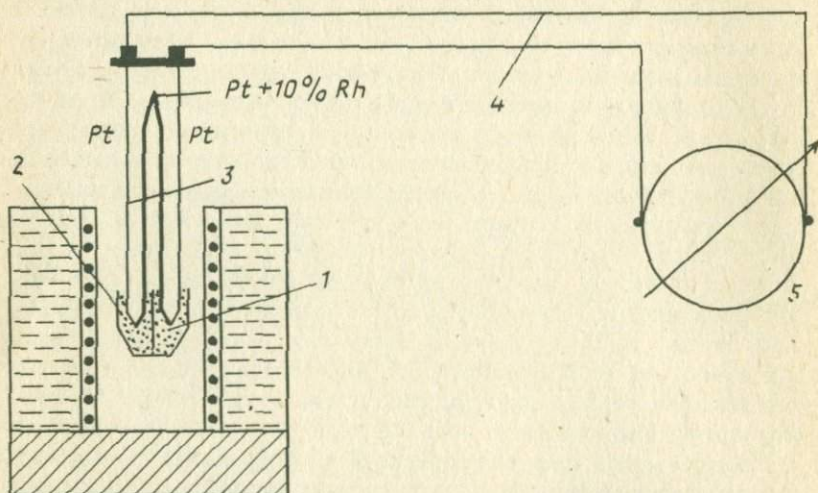


Рис. 2. Схема термической установки с дифференциальной термопарой: 1 - исследуемое вещество, 2 - эталон (инертное вещество), 3 - дифференциальная термопара, 4 - соединительные провода, 5 - гальванометр

дваемое вещество, спай другой термопары - в термически инертном веществе (эталон), которое при нагревании в заданном температурном интервале не проявляет термических эффектов, но создает с точки зрения теплопроводности условия, близкие к условиям исследуемого вещества. Если исследуемое вещество и инертное вещество равномерно нагреваются в электропечи (находятся оба при одинаковой температуре), то образующиеся при нагревании горячих спаев термопары (ЭДС) взаимно компенсируются, и гальванометр не показывает присутствия электротока (ЭДС). Если же в исследуемом образце при нагревании происходит физическое превращение или химическая реакция с выделением или поглощением тепла, то температура горячего спаев в эталоне станет отличной от температуры горячего спаев в образце, и в таком случае гальванометр отметит наличие электротока в цепи термопары. Величина напряжения результирующего электротока будет тем больше, чем больше разность температур между образцом и эталоном. При одних и тех же масштабах записи кривых нагревания чувствительность дифференциальной регистрации термопары по сравнению с температурной кривой можно увеличить примерно в 10-50 раз, что дает возможность обнаружить незначительные тепловые эффекты в изучаемых веществах. Так, например, эндотермические и экзотермические эффекты у каоли-

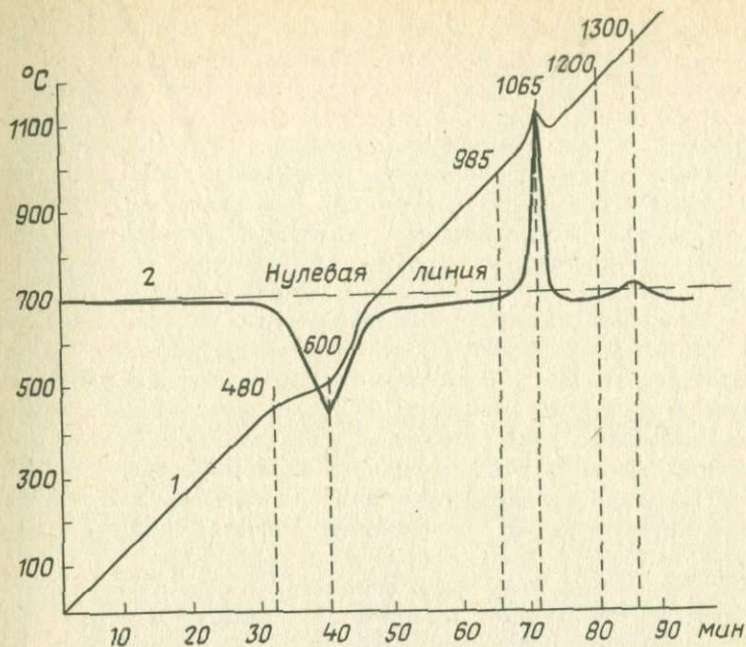


Рис. 3. Кривые нагревания каолинита: 1 – температурная кривая ( $T$ ), 2 – дифференциальная кривая ( $DTA$ )

нита на температурной кривой нагревания будут заметны, но мало выразительны, в то время как на дифференциальной кривой тем же самым эффектам будут соответствовать очень четкие пики (рис. 3). Дифференциальные кривые нагревания записываются в системе координат: абсцисса –  $t, T$  (время или температура нагрева), ордината –  $\Delta T$  (разница температур между образцом и инертным веществом – эталоном). Однако при использовании кривых  $DTA$  при записи термических эффектов невозможно непосредственно определить температуры, при которых они имеют место, поэтому при проведении опытов приходится одновременно записывать кривую  $DTA$  дифференциальной термопарой и температурную кривую –  $\Delta T$  (простой термопарой). На кривой  $DTA$  с большой чувствительностью обнаруживаются эти эффекты, а температурная кривая нагревания в этом случае служит для определения температур начала, конца и максимума развития термических эффектов в исследуемом веществе (см. рис. 3). Во многих термических установках предусмотрена возможность в процессе регистрации  $DTA$  кривой автоматически наносить на бумагу самописца температуры изучаемого вещества через каждые 20, 50, 100°C в виде вертикальных линий, параллельных оси ординат. Место температурных линий на бумаге определяется простой термопарой (температурной кривой), горячий спай которой, исходя из типа термической установки, может быть расположен в образце, эталоне или в другой какой-либо точке в печи, например между пробой и эталоном. Во время регистрации  $DTA$  кривых нагревания безразлично,

куда помещается горячий спай термопары, измеряющий температуру, — в образец или в инертное вещество (эталон).

Хотя нагрев печи происходит строго равномерно во времени, температура, измеряемая в образце в момент протекания эндотермических и экзотермических реакций, будет отличаться от температуры печи. Поэтому температуры, при которых имеют место термические эффекты, как например при калориметрических исследованиях, необходимо измерять в образце, а не в эталоне и приводить отметки температур начала и максимума для соответствующих кривых ДТА.

При измерении температуры в эталоне горячий спай температурной термопары регистрирует фактическую температуру жарового пространства печи. Если горячий спай помещен в инертное вещество (эталон), то максимум ДТА кривой показывает только разницу температур между образцом и инертным веществом в тот момент, когда скорость реакции в образце достигает максимальной величины. Измерение истинных температур термических эффектов неточно. Выбор того или иного способа измерения температуры (в образце или инертном веществе) должен определяться конкретными задачами. Надо отметить, что для правильной интерпретации термических эффектов на кривых ДТА, приведенных в литературе, необходимо в первую очередь разобраться, каким методом получены кривые нагревания.

Запись температурной кривой  $T = f(t)$  и кривой ДТА  $\Delta T = f(t)$  — наиболее распространенные методы регистрации тепловых эффектов в термическом анализе. Теоретически возможно около 32 вариантов записи и других кривых нагревания в зависимости от аранжировки опыта и системы координат, в которой проводится запись. В последнее время в связи с развитием техники эксперимента представляет практический интерес и метод записи кривых нагревания из группы ПТА — производного термического анализа (Пилоян, 1964).

Геометрические элементы ДТА кривой.

Нулевая и базовая линии

Геометрические элементы ДТА кривой (рис. 4), такие, как нулевая и базовая линии, амплитуда, площадь под кривой ДТА, а также точки начала и конца термического эффекта, имеют очень большое значение для правильной интерпретации количественных и качественных данных из записанных ДТА кривых.

До настоящего времени нет общепринятой терминологии для обозначения геометрических элементов ДТА кривой. Существующая рабочая терминология уточняется и обсуждается комиссией по стандартизации "Международной конфедерации по термическому анализу" (ИСТА) (Рекомендуемая терминология, 1984).

Нулевой линией принято называть теоретическую горизонталь-

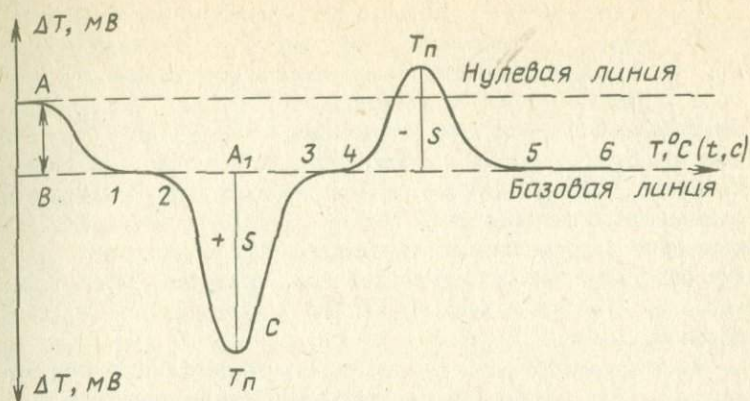


Рис. 4. Геометрические элементы ДТА кривой

ную прямую, перпендикулярную к оси ординат в точке  $A$  начала записи ДТА кривой на бумаге самописца. Точку  $A$  для удобства эксперимента можно выбирать в любом месте по всей длине ординаты при помощи механизма электрической регулировки, предусмотренного для этой цели во всех современных самописцах. Такую нулевую линию называют еще электрической нулевой линией. От нулевой линии можно вести отсчет некоторых величин на реальной кривой ДТА, необходимых для расчета теплофизических свойств вещества, например теплоемкости, температуропроводности и т. д. (Пилоян, 1964).

При проведении реальных опытов, т.е. когда происходит нагрев печи и в горячих спаях дифференциальной термопары для образца и эталона развивается ЭДС, из точки начала нулевой линии (теоретической) начинает записываться линия (1-6), называемая базовой линией, или экспериментальной нулевой линией (Calvet, 1956). Если в образце и инертном веществе не происходит никаких термических эффектов, линия (1-6) будет почти горизонтальной и пойдет параллельно нулевой линии.

Положение базовой линии по отношению к нулевой будет всегда строго определено на бумаге самописца, в реальных опытах ДТА будет зависеть главным образом от скорости нагрева и условий проведения опыта.

Величина  $AB$  первоначального отклонения базовой линии от теоретической нулевой линии определяется уравнением (Пилоян, 1964)

$$(\Delta T)_B = \frac{8(R^2 - r^2)}{4} \left( \frac{1}{a_2} - \frac{1}{a_1} \right),$$

где  $\Delta T$  — разница температур между горячими спаями дифференциальной термопары, помещенными соответственно в тигли с образцом и инертным веществом;  $R$  — радиус цилиндрического тигля для образца и инертного

вещества;  $r$  – расстояние между горячими спаями в образце и инертном веществе;  $\beta$  – скорость нагрева;  $a_1, a_2$  – коэффициенты температуропроводности для образца, инертного вещества.

Из уравнения видно, что отклонение  $(\Delta T)_B$  будет тем больше, чем больше скорость нагрева и разница величин  $a_1$  и  $a_2$ .

Величину  $(\Delta T)_B$  можно определять и другими уравнениями, приведенными в литературе (Ozawa, 1966; Rollet, 1972). В тщательно изготовленных чувствительных термических установках базовая линия при регистрации с пустыми тиглями одного веса для образца и эталона является практически почти горизонтальной.

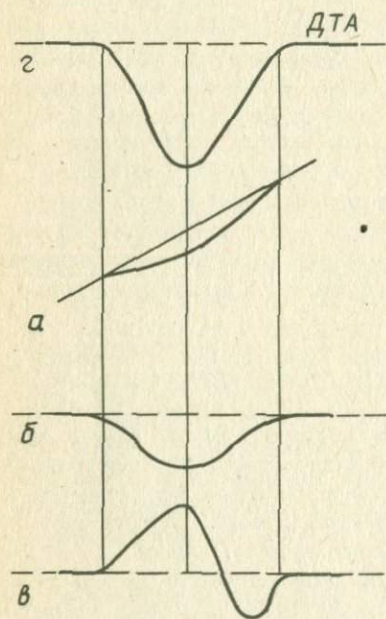


Рис. 5. Кривые ПТА: а – температурная кривая нагрева  $T = f(t)$ ; б – кривая скорости нагрева  $dt/dt = f(T)(t)$ , в – кривая обратной скорости нагрева  $dt/dt = f(T)(t)$

Горизонтальное положение базовой линии практически достигается конструкцией печи – в жаровом пространстве печи необходимо симметрично распределение теплового поля вокруг образца и эталона. Тигли с образцом и эталоном должны занимать всегда жесткое и симметричное положение в печи по отношению к ее оси. К тому же строго обязательно, чтобы размер тиглей, вес и объем образца и эталона были, как правило, небольшими и одинаковыми от опыта к опыту.

Горизонтальность базовой линии сохраняется при условии нагрева печи строго с постоянной скоростью, т.е. в режиме линейного нагрева. Если нагрев печи следует, например, параболическому закону, то базовая линия будет прямой, но всегда пойдет под наклоном к абсциссе. Такой режим нагрева недопустим для количественных определений в ДТА.

Далее для получения горизонтальности базовой линии во время опытов необходим подбор вещества для эталона в

соответствии с теплофизическими свойствами изучаемого образца. Коэффициенты температуропроводности  $(a_1, a_2)$  должны

быть одинаковыми для инертного вещества и образца и мало меняться с температурой во время опыта. Если два первых условия – хорошая тепловая симметрия в печи и строго линейный нагрев в отлаженных термических установках ДТА – сравнительно легко достигаются, то последнее условие – равенство теплофизических свойств образца и инертного вещества (эталоны) во время нагрева – выполняется значительно труднее.

Практически этого можно достичь подбором массы изучаемого образца и инертного вещества (эталоны) при одинаковом объеме тигля.

Другой путь к получению горизонтальной базовой линии и совпадению ее с теоретической нулевой линией сводится к загромождению чувствительности регистрации кривой ДТА (базовой линии), однако это ведет к уменьшению пиков ДТА кривых.

Если через точки  $B, 1, 2, 3, 4, 5, 6$  провести прямую линию, то она будет совпадать с интерполированной горизонтальной базовой линией для кривой ДТА (см. рис. 4). Точка 2 ( $\Delta T_0$ ) фиксирует начало эндотермического эффекта (реакции) в образце, и с этого момента разность температур между образцом и эталоном (инертным веществом) по мере развития реакции увеличивается и достигает самого максимума в точке  $T_{\text{п}}$  (Пилоян, Кудинов, 1978). Вертикальный отрезок А-С называется амплитудой термического эффекта (высота, глубина превращения). В точке  $T_3$  разность температур между образцом и эталоном ( $\Delta T$ ) после окончания химической реакции выравнивается и становится равной  $\Delta T = 0$ . В результате нисходящая ветвь кривой ДТА следует более или менее параллельно базовой линии и даже сливается с ней. Графическим выражением максимума термического эффекта является точка  $T_{\text{п}}$ , которая называется пиком ДТА кривой. Под этим названием в литературе по термическому анализу стали понимать весь эндотермический эффект в целом, записанный в виде кривой ДТА. Отсюда получили распространение такие термины, как площадь пика, ширина пика и т.д.

Площадь пика  $S$  ограничена кривой ДТА и базовой линией. Этот показатель – важный элемент ДТА кривой, так как он пропорционален тепловому эффекту реакции. Расстояние между  $T_1$  и  $T_4$  определяет интервал температур или времени, в котором имеет место термический эффект (реакция).

Экстраполированную точку начала процесса (например, плавления) можно получить пересечением прямой, проведенной в точке наибольшего отклонения восходящей ветви ДТА кривой, с экстраполированной базовой линией.

Эндотермические эффекты, т.е. пики на кривых ДТА, направлены вниз от базовой (нулевой) линии и обозначаются знаком (-). Экзотермические эффекты (пики), связанные с выделением

тепла и направленные вверх от базовой линии, обозначаются знаком (+).

Экзотермические пики на кривых ДТА характеризуются теми же самыми геометрическими элементами, что и эндотермические пики.

Анализ внешней формы и геометрических элементов пиков ДТА кривых, таких, как нулевая линия, базовая линия, амплитуда, площадь и т.д., являются важными факторами для выяснения физико-химической природы явлений, возникающих в изучаемом веществе при его нагревании.

### Производные кривые нагревания (ПТА)

Некоторые кривые из группы кривых ПТА представляют практическое значение для изучения химических реакций и физических превращений. Так, по терминологии ИСТА, кривые скорости нагрева (heating rate curve) можно получить, если продифференцировать температурную кривую  $T = f(T, t)$  по времени, например, посредством электронного дифференциатора, подключенного к холодным спаям простой термопары, регистрирующей температуру (ЭДС) только в образце, размещенном в печи; инертное вещество, как в методе ДТА, не требуется. Такие кривые ПТА записываются в системе координат: абсцисса -  $t$ ,  $T$ ; ордината -  $\frac{dT}{dt}$  (см. рис. 5,б). Такая ПТА кривая напоминает обычную ДТА кривую, но отличается от нее способом регистрации - электронный дифференциатор регистрирует убыль или прирост температуры в единицу времени в образце, что особенно заметно во время термического эффекта, в то время как кривая ДТА регистрирует разность температур ( $\Delta T$ ) между образцом и эталоном.

Кривую из группы ПТА, или, по терминологии ИСТА, обратной кривой скорости нагрева (inverse heating rate curve), получают посредством электронного дифференциатора, подключенного к холодным спаям термопары таким образом, что самописец записывает кривую ПТА в системе координат: абсцисса -  $t$ ,  $T$ ; ордината -  $\frac{dT}{dt}$  (см. рис. 5,в). Пик такой обратной кривой ПТА направлен в противоположную сторону по отношению к базовой линии, чем у ПТА кривой, записанной в координатах  $(\frac{dT}{dt})$ .

Для уточнения температурных эффектов на кривых ПТА необходимо одновременно записывать на том же листе бумаги самописца и температурную кривую или, как это делается в современных приборах ДТА, проводить вертикальные отметки температуры. Для этой цели, как правило, имеется еще простая термопара, измеряющая температуру нагревания (охлаждения) в изучаемом образце.

Чувствительность записи кривых ПТА хуже, чем для ДТА, и зависит от скорости тепловыделения (теплопоглощения) во время фазового превращения. Чем больше изменение скорости тепловыделения (теплопоглощения), тем четче записываются кривые ПТА. Незначительная температурная неустойчивость в печи, т.е. изменение температуры  $T$ , влечет за собой появление на кривой ПТА соответствующих пиков, не имеющих физического смысла.

Метод кривых ПТА практически применяется для изучения термических эффектов при закалке главным образом больших образцов металлов и сплавов на воздухе, воде, масле и т.д., когда охлаждение идет очень быстро и изменение температуры в образце в единицу времени очень большое ( $\sim 0,5-1000^\circ\text{C}$ ) (Кобылкин, Иванов, 1971; Chicais, Theolier, 1979; Cunningham, 1952, Lignan, 1963; Rupert, 1974; Wendland, 1975).

#### Дифференциальный термический анализ по производной (ДДТА)

По терминологии ИСТА, метод записи кривых ПТА по ДТА кривым называется дифференциальным термическим анализом по производной ДДТА. Производную кривую в этом методе получают также посредством электронного дифференциатора, подключенного к выводу дифференциальной термопары в обычной ДТА установке с образцом и инертным веществом (Алабужев, 1969; Campbell et al., 1959). В этом случае кривая ДТА записывается в следующих координатах: абсцисса -  $t$ ,  $T$ , а ордината -  $\frac{d(\Delta T)}{dt}$ , т.е. скорость изменения разности температур по отношению ко времени  $t$ . В выражении  $\Delta T$  - разность температур между образцом и инертным веществом, т.е. как в методе ДТА. По внешнему виду кривая ДДТА имеет S-образную форму; для эндотермического эффекта образуется пик, направленный вниз от базовой линии (как в ДТА), а затем еще второй пик, направленный вверх от базовой линии (рис. 6)

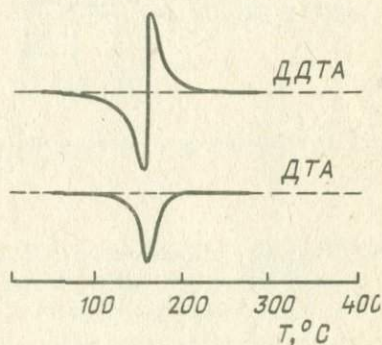


Рис. 6. Идеальная кривая ДДТА

Для экзотермического эффекта наблюдается обратная последовательность: на кривой ДДТА сначала появляется пик, направленный вверх, а затем вниз. Кривую ДДТА можно постро-

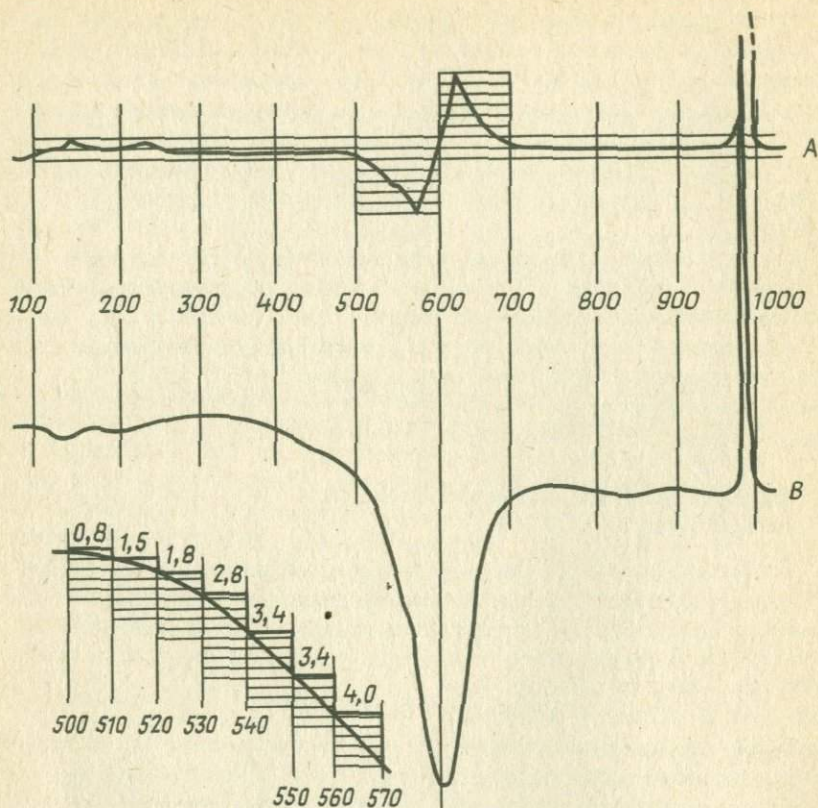


Рис. 7. Графическое построение ДДТА кривой: А - ДДТА, В - ДТА каолинита

ить методом графического дифференцирования из обычной кривой ДТА, как это видно на примере каолинита (рис. 7; Frederickson, 1954; ДТА - Derivative Differential Thermal Analysis).

На практике кривую ДДТА получают и записывают синхронно на бумаге самописца с кривой ДТА с одновременным нанесением на них отметок, показывающих температуру в образце (инертном веществе). На рис. 8 показана такая запись для эндотермического превращения  $K_2SO_4$  (Алабуджев, 1969).

При установлении квазистационарного режима нагрева базовая линия ДДТА кривой более устойчива и хорошо совпадает с горизонтальным направлением, что повышает точность оконтуривания площадей под пиками. Кроме того, начало термических эффектов (температур) на ДДТА кривых более четкое, чем для кривых ДТА. Кривые ДДТА в настоящее время применяются для

изучения кинетики реакции (Marrota, 1982). Для этой цели изготавливают термические приборы с предусмотренными специальными блоками для электронного дифференцирования ДТА кривых. Надо отметить, что ДДТА кривые можно получить не только дифференцированием ДТА кривой, но и особой аранжировкой самого эксперимента. Так, если в обыкновенной ДТА установке вместо инертного вещества поместить также изучаемое вещество, а спай дифференциальной термопары установить на разной высоте в печи, то при нагреве получаются постоянные разности температур, которые регистрируются в виде кривой ДДТА (Freeman, Edelman, 1959; Schultze, 1969).

Для определения температур, при которых имеют место превращения и химические реакции (термометрический аспект), по кривым ДТА или для измерения количества тепла по величине пика кривой ДТА (калориметрический аспект ДТА), необходимо стремиться записывать экспериментальные ДТА кривые с горизонтальной базовой линией (см. рис. 3). В идеальном случае величина пика ДТА кривой по отношению к базовой линии должна определяться величиной только эндотермического или экзотермического эффекта. Однако практически существенное влияние на величину пиков и горизонтальность базовой линии оказывают различные факторы, зависящие как от экспериментальных условий проведения опытов, так и от свойств исследуемого вещества (эталона). К ним относятся скорость нагрева, масса, дисперсность, теплоемкость, теплопроводность изучаемого вещества (эталона) и т.д. (Берг, 1969; Иванова, 1966; Топор, 1964; Цветков, 1949; Цветков, Пилоян, 1965; Уэндланд, 1978; Поле, 1977; Schultze, 1969; Smykatz-Kloss, 1974).

Практически оптимальная скорость нагрева для конкретной установки ДТА определяется величиной массы образца (эталона), конструктивными особенностями печи, ее тепловой инерцией, симметричным расположением блока с тиглдержателями по

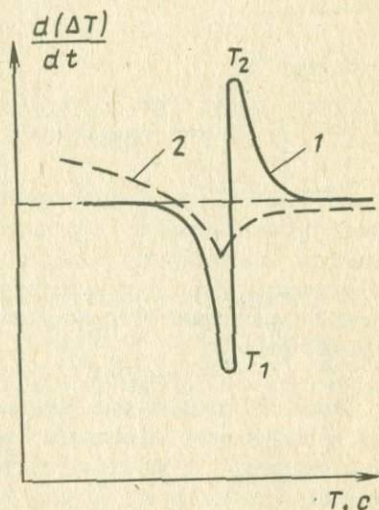


Рис. 8. Кривые превращения  $K_2SO_4$ : 1 — ДДТА, 2 — ДТА

отношению к горячей стенке печи (нагревателя) и т. д.

Скорость нагрева в ДТА методе должна быть строго линейной, так как от этого в первую очередь зависит горизонтальность базовой линии.

В печи в самом начале нагрева образуется нестационарный режим нагрева, и только после некоторого времени устанавливается так называемый квазистационарный режим нагрева, т.е. начиная с какого-то момента температура в печи, блоке, тиглях с образцом и эталоном будет повышаться с одной и той же скоростью в течение всего опыта (Пилоян, 1964).

Только по установлении квазистационарного режима нагрева в печи можно получить горизонтальную базовую линию.

## Глава II

### ПОЛУЧЕНИЕ ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОЙ КРИВОЙ (ТГ) И ЕЕ ПРОИЗВОДНОЙ – ДТГ

Нагревая в программированном режиме в специальных термовесах органические и неорганические соединения до высоких температур, можно графически записать изменение массы изучаемого вещества  $P$  в зависимости от температуры  $T$  или времени  $t$  в виде характерной термогравиметрической (термовесовой) ТГ кривой (рис. 9):

$$P = f(T) \quad \text{или} \quad P = f(t).$$

Такая ТГ кривая еще называется нормальной или интегральной и показывает изменение (потерю) массы изучаемого вещества от начала и до конца нагрева (опыта). Записывается такая

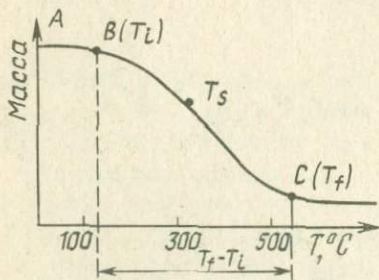


Рис. 9. Идеальная термогравиметрическая ТГ кривая

кривая автоматически на электронных весах особой конструкции (рис. 10). С потерей веса коромысло весов с магнитом на конце смещается, что приводит к образованию в индукционной катушке ЭДС, которая через усилитель постоянного тока подается на самописец, а затем записывается на бумаге в виде ТГ кривой.

По внешней форме такой интегральной ТГ кривой можно получить информацию о составе изучаемого твердого вещества, его термической стабильности, об образовавшихся во время нагрева промежуточных продуктах разложения, а также представление о химизме и кинетике термических реакций по стадиям или

целом. Изменение массы твердых тел во время нагрева связано с выделением газообразной фазы, образующейся вследствие физико-химических реакций. ТГ кривая в таком случае регистрирует потерю массы образца и называется иногда кривой потери

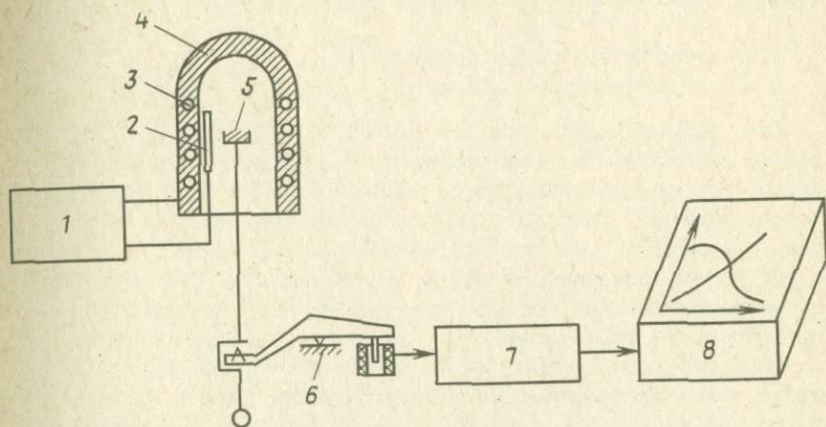


Рис. 10. Схема термовесов: 1 - программный температурный регулятор нагрева печи, 2 - термометр сопротивления (термопара), 3 - нагреватель печи из нихрома, платины и т.д., 4 - корпус печи из керамики, 5 - тигель с изучаемым веществом, 6 - коромысло электромагнитных компенсационных весов, 7 - усилитель ЭДС, 8 - самописец для регистрации ТГ

массы. Для минералов и некоторых других химических соединений потеря массы связана с выделением воды (дегидратация),  $\text{CO}_2$  (диссоциация). Поэтому раньше кривые потери массы назывались кривыми обезвоживания, что является неточным, так как потеря массы при нагревании минералов может зависеть не только от дегидратации, но и от других процессов, как мы уже видели выше, например от диссоциации.

Во время нагревания на воздухе неорганических соединений, например карбонатов железа, марганца и т.д., после выделения газообразной фазы происходит окисление продуктов разложения, что приводит к увеличению массы, а это сказывается на форме ТГ кривой. При нагревании на воздухе многих металлов, полимеров, органических соединений часто имеет место реакция окисления, что очень четко записывается в виде увеличения массы на ТГ кривых. Во избежание побочных процессов окисления за счет кислорода из воздуха целесообразно опыты на термовесах проводить в вакууме или инертных газах, таких, как аргон или азот,

Если при нагреве исходных твердых веществ и образованных во время нагрева промежуточных фаз не происходит никаких физико-химических изменений, отражающихся на изменении массы и, таким образом, на форме ТГ кривой, то это свидетельствует о термической стабильности различных твердых материалов (минералов, полимеров) в заданных температурных интервалах.

### Термогравиметрическая кривая (ТГ) и ее геометрические элементы

Для реакций одностадийного разложения твердых тел ТГ кривая имеет следующие характеристики (см. рис. 9): участок АВ — плато, где еще не наблюдается изменение веса, т.е. нет термической реакции. Точка В — начальная температура  $T_i$  в градусах ( $^{\circ}\text{C}$  или  $\text{K}$ ), при которой начинается разложение, т.е. это температура, при которой общее (интегральное) изменение массы уже заметно при большой чувствительности данных термовесов. Конечная температура  $T_f$  в точке С, т.е. температура, при которой общее изменение массы достигает максимального значения, соответствующего окончанию реакции. Точка  $T_s$  является точкой перегиба кривой ВС и имеет большое значение при изучении кинетики реакций разложения. Хотя  $T_i$  на ТГ кривой может оказаться самой низкой температурой, при которой уже заметно изменение массы для конкретной реакции разложения, оно не обязательно соответствует истинной температуре разложения в смысле физической константы. Повысив чувствительность весов для одних и тех же условий проведения опыта, точка  $T_i$  может сдвинуться налево, в область меньших температур. Это важное обстоятельство надо всегда иметь в виду при изучении кинетики реакции по кривым ТГ, так как точку  $T_i$  нельзя всегда считать истинной температурой начала разложения, ниже которой кинетика реакции равна нулю.

Температурный интервал реакции определяется как разность начальной температуры  $T_i$  (В) и конечной  $T_f$  (С), т.е. ( $T_f - T_i$ ). При нагревании с постоянной скоростью температура  $T_f$  должна быть выше, чем  $T_i$ . Для эндотермических реакций разложения  $T_i$  и  $T_f$  возрастают с увеличением скорости нагрева, причем  $T_f$  растет быстрее, чем  $T_i$ .

### Дифференциальная термогравиметрическая кривая (ДТГ)

Математически дифференциальная кривая изменения массы является графической производной по температуре (времени) от функции изменения веса исследуемого вещества  $\frac{dP}{dt} = f(T)$ , т.е. производной от  $P = f(T)$  (Топор, 1964). Практически постро-

ние такой ДТГ кривой может производиться путем расчета (графического дифференцирования) на основании данных, полученных в результате предварительной записи простой (интегральной) кривой изменения массы — ТГ изучаемого вещества. На рис. 11 проведена ТГ кривая боксита, полученная методом непрерывного нагревания. Чтобы перейти от ТГ кривой к построению производной дифференциальной кривой ДТГ, необходимо сначала вычислить разность двух значений массы  $P$  для температур, отличающихся между собой, например, на  $50^{\circ}\text{C}$ . Для этого на ТГ кривой через каждые  $50^{\circ}\text{C}$  линейкой промеряют высоту (ординату  $h$ ) для температур, нанесенных согласно калибровке термовесов по оси абсцисс (100, 150, 200, 250,  $300^{\circ}\text{C}$  и т.д.), а затем вычисляют разность полученных величин  $\Delta h$  (табл. 2). По вычисленным таким образом точкам ( $h$ ) на миллиметровой бумаге производится построение ДТГ кривой боксита в координатах: абсцисса —  $T$ , ордината —  $\Delta h$  (см. рис. 11). Графическое построение ДТГ кривой на основании полученной кривой ТГ довольно трудоемко и не дает точных результатов.

З последние годы появились термогравиметрические установки (дериватограф), где одновременно с ТГ кривой автоматически записывается производная ДТГ путем электронно-механического или только электронного дифференцирования сигнала ТГ кривой. Такие электронные устройства для автоматического дифференцирования часто составляют неотъемлемую часть термовесов или могут прилагаться в виде отдельной приставки для записи ДТГ кривой.

В Венгрии был сконструирован прибор дериватограф, где из одной навески одновременно записывались  $T$ , ТГ, ДТГ и ДТА кривые (Paulik et al., 1958). Запись ДТА кривой совместно

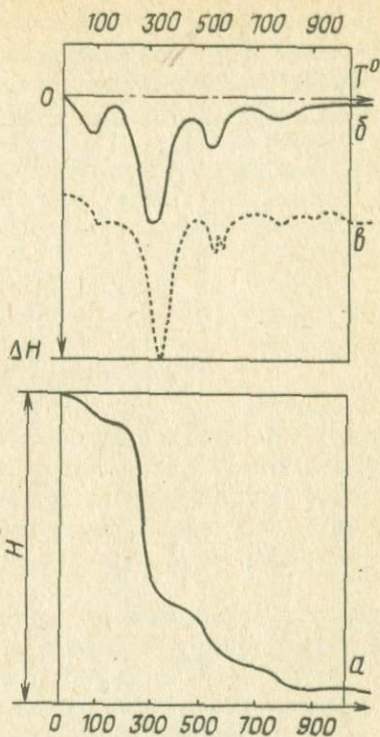


Рис. 11. Простая кривая потери веса ТГ боксита (а) и построенная по ней дифференциальная кривая потери веса ДТГ (б); кривая ДТА нагревания боксита (в)

Таблица 2

Расчет для графического построения  
дифференциальной кривой потерь веса боксита

$T, ^\circ\text{C}$	$h, \text{мм}$	$\Delta h, \text{мм}$	$T, ^\circ\text{C}$	$h, \text{мм}$	$\Delta h, \text{мм}$
0	85	0	550	18	5
50	84	1	600	12	6
100	81	3	650	11	1
150	79	2	700	10	1
200	77	2	750	8	2
250	74	3	800	5	3
300	42	32	850	4	1
350	29	15	900	3	1
400	27	2	950	3	0
450	26	2	1000	3	0
500	23	3			

с ТГ и ДТГ имеет ряд преимуществ перед записью только одной ТГ кривой.

1. По своему внешнему виду кривые ДТА и ДТГ очень похожи между собой. Кривые ДТГ значительно более воспроизводимы, чем ДТА кривые, хотя кривые ДТА записывают термические эффекты, которые не сопровождаются потерей массы.

2. При одновременной записи обеих кривых ДТА и ДТГ для одного и того же образца легче судить о характере и протекании химической реакции (превращения) в изучаемом веществе.

3. По кривым ДТГ более точно определяются температуры начала и конца реакции, а по пику ДТГ кривой – температура максимальной скорости реакции. Однако не следует отождествлять температуру пика ДТГ кривой с температурой полного разложения.

4. ДТГ кривая по максимуму пиков позволяет лучше различать перекрывающиеся стадии реакции.

5. Так как ДТГ является производной от ТГ, поэтому площадь, заключенная между ДТГ кривой и нулевой линией, точно соответствует изменению массы, определенной по ТГ кривой. Такое количественное интегрирование по площади, полученное из ДТГ кривой, очень полезно при разработке кинетических методов изучения термических реакций (Уэндланд, 1978).

ДТГ кривая, так же как и ТГ, не отражает всех термических эффектов, которые могут иметь место при нагревании исследуемого твердого вещества (минерала). Так, например, полиморфные превращения на ТГ и ДТГ кривых не регистрируются, так как они не сказываются на потере веса. Поэтому для всесторонних исследований необходимо наряду с кривыми потери веса получать также кривые ДТА, причем запись всех кривых лучше производить автоматически в одном опыте из одной и той же навески.

### Глава III

#### ПОЛУЧЕНИЕ

#### ЭМАНАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКИХ КРИВЫХ (ЭТА)

Суть метода ЭТА заключается в следующем: если в исследуемом твердом веществе находятся инертные радиоактивные изотопы, например в природных минералах, или они были введены искусственно во время приготовления твердых фаз, то при их распаде во время нагрева образуются газообразные радиоактивные продукты (эманация).

Эманационная способность твердых тел выявляется при нагревании их в широком температурном интервале и регистрации автоматически кривой эманации  $E$  от температуры  $T$  (Жаброва, Шибаява, 1967). Особенно эффективно получение эманационной кривой  $E$ , ДТА, ТГ и dilatометрической кривой одновременно из одной навески с записью всех кривых на одном листе бумаги самописца (Заборенко и др., 1965).

Такой комплексный метод одновременной записи эманационной способности твердого вещества дает возможность регистрировать изменения, связанные с химическими реакциями, такими, как дегидратация, диссоциация, реакции синтеза, полиморфные превращения, превращения аморфных тел в кристаллические, изменение концентрации дефектов в кристаллической решетке, спекание, рекристаллизация и плавление. Также возможно изучать процессы диффузии газов в твердых телах и определять энтальпию активации. Метод ЭТА позволяет изучать структурные изменения в твердых соединениях в динамических условиях нагрева даже в тех случаях, когда эти изменения не сопровождаются тепловыми эффектами, например фазовые переходы второго рода (Капустин и др., 1982).

Приставки ЭТА-403 эманационного термического анализа работают в комплексе с установкой STA-429, принцип действия которой приведен на рис. 12 (Emmerlich, 1973). Образец (1) и инертное вещество (2) помещаются в тигли, находящиеся в печи стандартного прибора ДТА 404-S или STA-429. Радиоактивная эманация образуется в образце в результате физико-

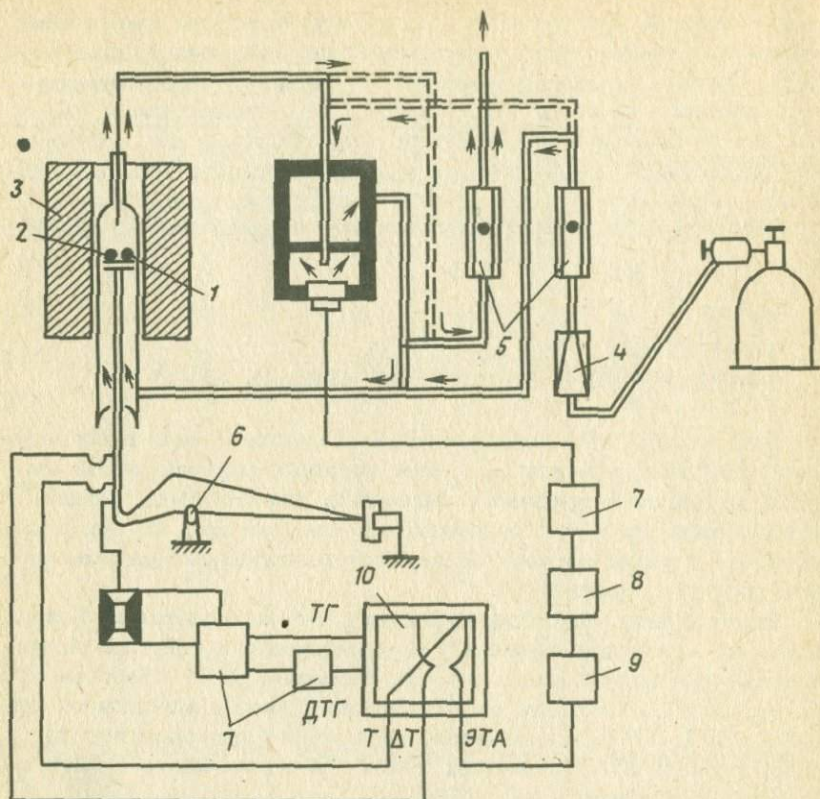


Рис.12. Схема прибора для одновременной записи Т-ДТА-ТГ-ДТГ-ЭТА: 1,2-образец (эталон), 3-печь, 4-стабилизатор давления газа-носителя, 5-расходомер газа, 6-весы, 7,8-усилители, 9-дискриминатор, 10-многоканальный самописец, 11-чувствительный элемент

химических изменений при нагревании и уносится инертным газом-носителем ( $Ar$ ,  $N_2$ ) с постоянным расходом в камеру с полупроводниковым детектором Д (кремневым), где происходит обнаружение и счет  $\alpha$ -частиц. Зарегистрированные в детекторе  $\alpha$ -импульсы соответствующим образом усиливаются (7,9) и через дискриминатор (8) записываются в виде Е кривой на бумаге самописца в зависимости от Т образца совместно с ДТА, ТГ, ДТГ кривыми. На рис. 12 сплошными линиями показан ход инертного газа-носителя от баллона через стабилизатор давления (4), реометр (5) для измерения и контроля скорости протекания газа через всю систему. Затем инертный газ-носитель выводится из прибора под хороший вытяжной шкаф. Пунктирными линиями показано автоматическое устройство, состоящее из различных кранов, для определения радиоактивного фона газа-носителя, что очень важно для правильного измерения эманации (Е) в детекторной камере до начала опыта и после его окончания. Очень

важным моментом успешной работы метода ЭТА является подготовка образцов для анализа. Природные объекты типа радиоактивных материалов могут помещаться непосредственно в тигли, как в методе ДТА. Однако в искусственные химические соединения, не содержащие радиоактивных элементов, перед опытом ЭТА такие элементы предварительно вводятся. Это делается в большинстве случаев двумя методами: методом пропитки изучаемых образцов радиоактивным раствором и последующей просушкой и прессовкой в виде таблеток; если же образец синтезируется из раствора, то в него добавляют радиоактивные вещества; во время осаждения твердой фазы эти вещества захватываются и осадок становится радиоактивным. Полученный таким образом осадок также высушивается и прессуется в таблетку, пригодную для ЭТА (Valek, 1978; Valek, T'blogesse, 1984).

## Глава IV

### ТИПЫ ДТА УСТАНОВОК И ИХ КОНСТРУКТИВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ

В литературе упоминается более 250 ДТА приборов с различными рабочими параметрами, работающих в различных температурных диапазонах и, как правило, предназначенных для решения той или иной конкретной научной или технологической задачи (Smothes, Chiang, 1966; Wendland, 1974). Такое многообразие привело к тому, что кривые ДТА, записанные на разного уровня изготовления термических установках с очень неопределенными рабочими параметрами, имели эмпирический характер, и их нельзя было сравнивать и воспроизводимо анализировать даже для качественных записей одного и того же вещества. Несмотря на кажущуюся простоту схем ДТА приборов, для их практической реализации нужны большое инженерное мастерство и точная технология для изготовления таких составных частей, как высокотемпературные печи, держатели термопар, тиглей и т.д.

Начиная с 60-х годов приборостроительные фирмы занялись серийным изготовлением ДТА установок, что дало возможность стандартизировать и ускорить проведение опытов в химии, минералогии, цементной промышленности полимеров и т.д. На многих таких современных установках ДТА получаемые кривые ДТА пригодны для количественных термохимических и кинетических определений.

Принцип современных ДТА установок остался таким же, как у первых ДТА приборов типа Ле Шателье, Курнакова, Р.Аустена, с учетом, конечно, уровня современного приборостроения,

систем регистрации применения ЭВМ и т.д. (Schultze, 1969).

Современный прибор ДТА состоит из следующих составляющих его узлов (см. рис. 36).

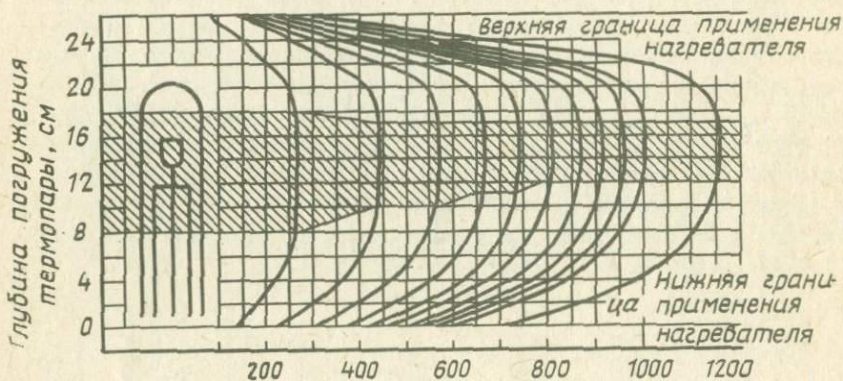


Рис. 13. Распределение температур по вертикали в печи ДТА

Основная часть любой термической установки ДТА — электропечь. От устройства печи зависит главным образом получение четких и воспроизводимых ДТА кривых. Если печь неудачно рассчитана и изготовлена, то никакие самые современные конструктивные решения других блоков ДТА (электронных самописцев большой чувствительности или ЭВМ) не смогут улучшить полученные результаты.

В термических ДТА приборах применяются самые разнообразные печи: трубчатые вертикальные, трубчатые горизонтальные, шахтные и т.д. Главное требование, предъявляемое к печам для ДТА, — это непрерывный и прямолинейный их нагрев, т.е. возможность создания в жаровом пространстве печи квазистационарного режима нагрева. Квазистационарный режим означает, что температура в любой точке тела в тепловом поле является линейной функцией времени, и градиент температуры — величина постоянная. Скорость нагрева выражается в град/мин и может изменяться в широких пределах — 0,1 — 300°C/мин. Печи для ДТА приборов, как правило, вертикальные и имеют по высоте большую безградиентную зону нагрева (Акиyаmа, 1972; Wedemann, 1964; Yamamoto et al., 1969). Чем больше температура в печи, тем уже становится безградиентная зона и тем труднее в ней разместить при строго одинаковой температуре ( $\pm 0,1^\circ\text{C}$ ) тигли с образцом и инертным веществом, тиглержатель, разные блоки с термопарами и т.д. (рис. 13).

Таблица 3

Термо-ЭДС некоторых металлов и сплавов в паре с платиной при температурах горячего спая 100°C, при температуре холодного спая 0°C

Металл или сплав	Термо-ЭДС при 100°C, мВ	Верхний температурный предел работы, °C
Висмут Bi	-7,34	200
Копель (56% Cu + 44% Ni)	-4,0	600
Константан (60% Cu + 40% Ni)	-3,51	600
Алюмель (94% Ni + 0,5% Al + 2,5% Mn + 1% Si)	-1,29	1100-1200
Палладий Pd	-0,57	
Платина Pt	0	1500
Платинородий (90% Pt + 10% Rh)	0,64	1600
Серебро Ag	0,74	700
Медь Cu	0,76	500
Золото Au	0,78	900
Железо Fe	1,98	600-800
Нихром (80% Ni + 20% Cr)	2,4	1000-1100
Хромель (89% Ni + 9,8% Cr + 1% Fe + 0,2% Mn)	2,81	1000-1100

В печах для ДТА применяются различные системы простых и дифференциальных термопар (табл. 3). В лабораториях приходится самим изготавливать такие термопары из разных материалов (Анатычук, 1979) с учетом конструктивных особенностей печей и горячих спаев термопар, расположенных в тиглержателях. В СССР очень распространена так называемая комбинированная дифференциальная трехэлектродная термопара (см. рис. 17), состоящая из простой и дифференциальной термопар, смонтированных в одно целое. Преимущество такой термопары не только в ее компактности, но также и в том, что в исследуемое вещество и эталон вводится только по одному горячему спаю. В этом случае один спай, помещенный в пробу, исполняет в одно и то же время функцию горячего спая простой термопары и горячего спая одной из ветвей дифференциальной

термопары. Горячий спай другой ветви дифференциальной термопары помещается в инертное вещество. Подробные свойства материалов и описание способа изготовления комбинированной термопары для ДТА приводятся в литературе (Берг, 1969; Цветков, 1949; Цуринов и др., 1953).

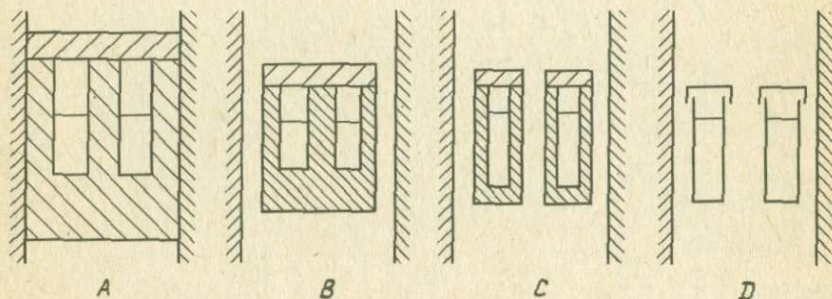


Рис. 14. Расположение блоков, тиглей в печи ДТА

В большинстве термических приборов старых моделей исследуемое и инертное вещества, помещенные в керамические или платиновые тигли, размещались в печах разной конструкции, куда, как правило, вертикально подводились горячие спаи простой и дифференциальной термопар (см. рис. 17). Для более равномерного нагрева изучаемого и инертного вещества и лучшего выравнивания температурного поля тигли часто располагали в специальных блоках, металлических или керамических. Недостаток таких систем, где горячие спаи термопар непосредственно вводились в изучаемое и инертное вещества, заключался прежде всего в том, что в случае плавления, окисления и т.д., имеющих место при высоких температурах, происходит взаимодействие изучаемого вещества с горячими спаями термопар. Приходится после некоторого срока работы демонтировать, переплавлять термопары, а затем заново их собирать. Это меняет калибровку и режим записи ДТА кривой, что сказывается на воспроизводимости получаемых результатов. Теоретически было рассчитано и подтверждено опытом, что расположение тиглей и блоков и горячих спаев термопар по отношению к горячей стенке печи определяется условиями теплопередачи, физическими и геометрическими свойствами блоков, тиглей, образца, инертного вещества (эталоны) и линейного нагрева (Lukazewski, 1966). На практике чаще всего используется модель Д (рис. 14), где два тигля или маленькие цилиндрические блоки из металла (ке-

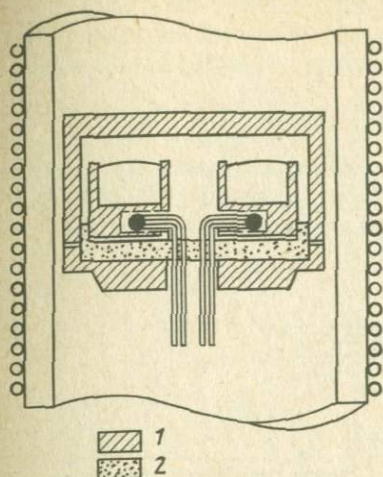


Рис. 15. Блок по Боэрсма:  
1 - Ni, 2 - керамика

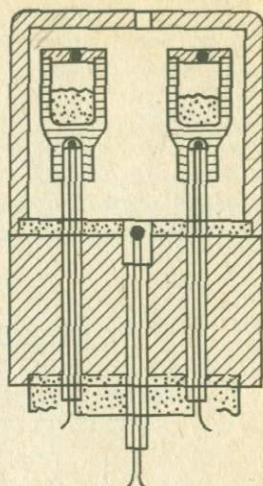


Рис. 16. Блок для ДДК

рамики) располагаются отдельно друг от друга симметрично на небольшом расстоянии в безградиентной жаровой зоне печи. Один из первых приборов ДТА с такой вертикальной установкой маленьких блоков, где горячие спаи дифференциальной термопары были тесно фиксированы прямо в корпусе блока, приведен на рис. 15 (Boersma, 1965). Боэрсма положил начало современному количественному (калориметрическому) методу ДТА.

На тех же теоретических расчетах был разработан другой вариант метода ДТА с вертикально расположенными термопарами и съемными керамическими тиглями - метод ДДК - динамическая дифференциальная калориметрия (Schwite, Ziegler, 1958; рис. 16).

Вертикальное и жесткое расположение горячих спаев и тиглей в жаровом пространстве печи позволяет определить точное и воспроизводимое количество тепла, выделяемого во время проведения опыта. Горячие спаи термопар не находятся в прямом контакте с изучаемым веществом. Термические константы между дном тигля и спаем термопары всегда постоянны и мало изменяются от опыта к опыту, откуда и хорошая воспроизводимость результатов. Далее, для следующих друг за другом реакций всегда можно в необходимый момент остановить опыт и образовавшиеся промежуточные продукты подвергнуть анализу. На таких приборах ДТА можно применять электрические калибровки или калибровки по известным теплотам плавления химических соединений и металлов и построение градуировочного графика.

Ниже мы приводим краткое описание термических установок ДТА отечественного и зарубежного серийного производства, которые применяются в лабораториях нашей страны.

### Фотосамописец (пирометр) Н.С.Курнакова

В СССР для записи простых и дифференциальных кривых нагревания широко используется устройство, предложенное впервые в 1904 г. Н.С.Курнаковым и названное им пирометром.

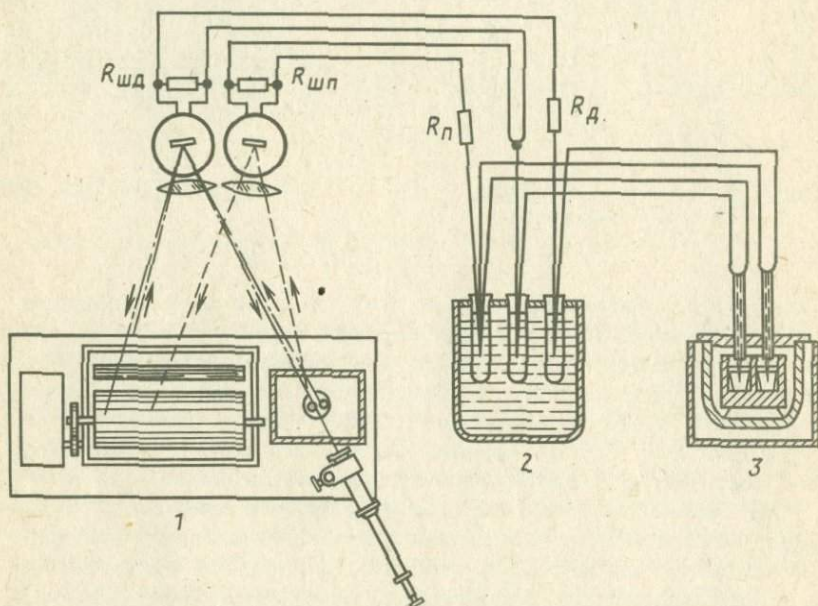


Рис. 17. Схема электрической регистрирующей части в пирометре Курнакова: 1 - пирометр, 2 - термостат, 3 - печь и блок с образцом и эталоном,  $\Gamma_{п}$  - гальванометр для простой термопары,  $\Gamma_{д}$  - гальванометр для дифференциальной термопары;  $R_{шп}$ ,  $R_{шд}$  - шунтирующие сопротивления,  $R_{п}$ ,  $R_{д}$  - балластные сопротивления

На рис. 17 показана электрическая и регистрирующая части пирометра Курнакова модели 1927 г. Пирометр Курнакова (самописец) и его варианты в настоящее время не выпускаются. Монтаж пирометра Курнакова и его варианты, градуировка термопар, устранение различных неполадок в работе описаны в литературе (Берг, 1969).

Дериватограф – термоустановка для совместной регистрации кривых нагревания, простой и дифференциальной кривых потери веса

Для термических исследований минералов, неорганических и органических соединений, полимеров для полноты картины фазовых превращений, химических реакций очень важно наравне с кривыми ДТА и Т получать еще кривые потери веса (ТГ), показатели изменения объема, электропроводности, газовыделения и т.д.

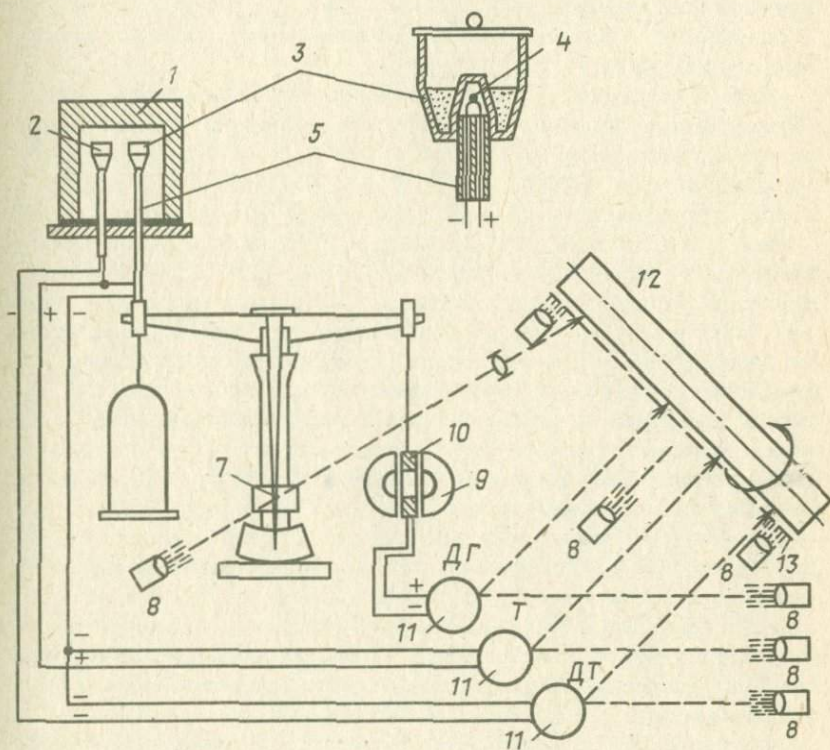


Рис. 18. Схема дериватографа: 1 - печь, 2 - тигель для эталона, 3 - тигель для пробы, 4 - горячий спай термопары, 5 - фарфоровая трубка, держатель термопары и тигля, 6 - фокусирующая линза, 7 - стрелка весов, 8 - осветитель, 9 - постоянный магнит, 10 - электрокатушка, 11 - зеркальные гальванометры, 12 - барабан самописца, 13 - шаблоны для оптического впечатления шкал

В СССР были разработаны различные автоматические термические установки для такого комплексного термического анализа,

где в качестве фоторегистрирующего устройства большей частью использован фоторегистратор (пирометр Курнакова) (Цветков, Виталь, Тельтовт, 1953).

Большое распространение получила термическая установка заводского изготовления — дериватограф, который объединяет в себе 2 прибора: обычную установку дифференциально-термического анализа с регистрацией кривых ДТА и термовесы, с регистрацией кривых ТГ и ДТГ зеркальными гальванометрами.

Термическая установка дериватограф дает возможность из одной навески на одном и том же листе фотобумаги автоматически получать температурную и дифференциальную кривые нагревания и одновременно простую (интегральную) и дифференциальную кривые потери веса.

Схема и принцип действия дериватографа показаны на рис.18. Исследуемое и инертное вещества помещаются в тигельки специальной формы, которые находятся в печи 1. Тигелек с пробой 3 устанавливается на фарфоровой трубке — держателе 5, внутри которой находятся провода дифференциальной ПП-термопары, соединенной с зеркальным гальванометром ДТ, записывающим дифференциальную кривую нагревания ДТА (рис. 19) на фотобумаге, намотанной на барабане самописца 12 (типа самописца Курнакова). Фарфоровая трубка, держащая тигелек с пробой, закреплена на одном конце коромысла весов, а на другом конце коромысла закреплена нить, на которой подвешена электрокатушка 10, свободно двигающаяся между полюсами постоянного магнита 9. Силовое поле магнита индуцирует напряжение, которое пропорционально отклонению весов. Возникающая в катушке ЭДС подается на зажимы зеркального гальванометра ДТ, световой сигнал которого на фотобумаге записывает дифференциальную кривую потери веса ДТГ. Одновременно стрелка весов, отклоняясь, записывает на фотобумаге простую (интегральную) кривую потери веса ТГ. Зеркальный гальванометр Т соединен с простой ветвью термопары, горячий спай которой помещен в изучаемое вещество. Температурная кривая Т также регистрируется на фотобумаге самописца.

Для того чтобы можно было измерять температуру в пробе или внутри инертного вещества, имеется коммутатор, переключающий термопары и соответственно гальванометры Т и ДТ.

Платиновые тигельки, куда помещаются проба и эталон, имеют специальную форму, предохраняющую от прямого соприкосновения горячего спая с пробой или инертным веществом. Таким образом, измерение температур термических эффектов производится не внутри самой пробы, как в классических термических установках, а косвенным путем, посредством измерения температуры пробы горячим спаем термопары через стенку у впадины тигля. Небольшое воздушное пространство в тигле, где размеща-

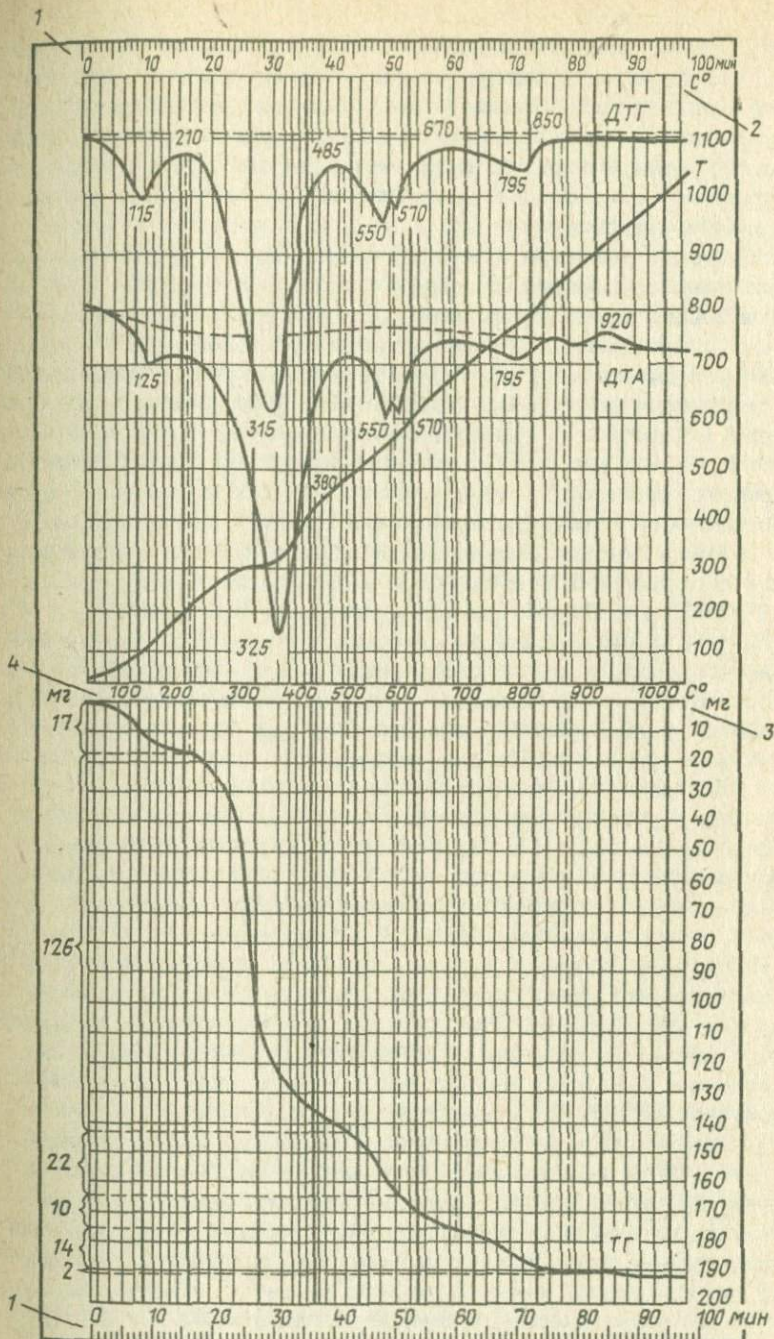


Рис. 19. Дериватограмма боксита: ДТГ - дифференциальная кривая потери веса, ДТА - дифференциальная кривая нагревателя, Т - температурная кривая нагревания, ТГ - простая кривая потери веса, 1 - шкала времени, 2 - шкала температур, 3 - шкала в миллиграммах, 4 - горизонтальная температурная шкала

ется горячий спай, имеет незначительную теплоемкость по сравнению со стенками платинового тигля. Поэтому можно допустить, что горячий спай термопары будет измерять температуру стенок самого тигля, т.е. температуру во всей массе изучаемого вещества. Возникающие внутри пробы температурные неравномерности уравниваются, что дает возможность получать более воспроизводимые результаты.

Изучаемое вещество и эталоны помещаются в тигли трех размеров, дающих возможность брать навески от 0,2 до 10 г. Максимальная чувствительность весов при записи кривой потери веса составляет 0,2 мг на деление при навеске 20 мг.

Нагрев электропечи регулируется программным управлением со скоростями нагрева 0,5–20°C в мин. Максимальные температуры в жаровом пространстве печи могут достигать 150; 300; 600; 900; 1200°C. Отсчет температуры на фотобумаге с кривыми происходит с точностью 0,5%. В тепловое пространство печи можно подводить инертные газы или же продувать его потоком воздуха. Время одного оборота барабана фотосамописца составляет 50, 100, 200, 400 мин для съемки кривых Т, ДТА, ТГ и ДТГ и 6 мин для разлиновки фотобумаги.

На рис. 19 приведена термограмма боксита, записанная на дериватографе. До начала регистрации кривых специальными приспособлениями (шаблонами) оптически впечатывается на термограмму шкала времени вращения барабана самописца 1, шкала температур 2 и шкала для регистрации потери веса 3. Деления на шкале потери веса являются равномерными, и выбираются они с учетом чувствительности весов. Температурные деления неравномерны и выбираются в зависимости от предельных температур нагрева печи: 150, 300, 600, 900, 1200°C, с учетом величины добавочного сопротивления, включаемого в цепь зеркального гальванометра Т и термопары.

Все кривые на термограмме записаны в координаты "время", но расшифровка термограммы может производиться в зависимости от температуры. Это осуществляется с помощью температурной кривой Т, показывающей изменение температуры пробы во времени. Для этого необходимо в точках пересечения температурной кривой Т с горизонтальными калибровочными температурными линиями 2, впечатанными оптически на термограмму, вычертить параллельные вертикальные прямые линии, соединяющие соответствующие отметки времени, находящиеся по обоим краям бумаги. Полученная таким образом горизонтальная температурная шкала 4 дает возможность определять температуру начала, конца и максимального развития термических эффектов на дифференциальной кривой нагревания ДТА и на дифференциальной кривой потери веса ДТГ. Одновременно проектируя минимумы и максимумы кривых ДТГ на кривую ТГ, можно

установить величину потери веса для этих точек.

Основным отличием дериватографа от других термических установок является тождественность условий проведения опыта. Это достигается одновременной регистрацией всех кривых на одном листе фотобумаги из одной и той же навески при соответствующих одинаковых температурах нагрева.

Совместное получение простой и дифференциальной кривых потери веса дает возможность обнаружить и количественно оценить очень слабые эффекты потери веса в изучаемом веществе. Так, например, незначительное количество гигроскопической воды, выделяемой из боксита при его нагревании, может быть легко определено по максимуму и минимуму ДТГ, спроектированных на простую кривую ТГ. Кроме того, получение дифференциальной кривой потери веса ДТГ совместно с простой кривой потери веса ТГ и кривой нагревания ДТА значительно увеличивает разрешающую способность метода. Интерпретация простой кривой потери веса ТГ при помощи кривой ДТГ открывает возможность применения полного комплексного термического анализа для изучения состава минеральных образований. В этом случае кривая ДТА, являясь более богатой термическими эффектами, чем кривые потери веса, служит для качественного определения минералов в породе, а по кривым ТГ и ДТГ производится оценка их количества.

В последних моделях дериватографа фотозапись на гальванометрах заменена регистрацией кривых на 4-канальном самописце, также увеличен рабочий диапазон температур до 1500°C. К дериватографу может придаваться дилатометрическая приставка для изучения расширения твердых тел (Торор et al., 1981), а также приспособление, устанавливаемое в печи для сбора газов, выделяющихся во время нагрева изучаемых веществ. Эти газы могут быть подвергнуты хроматографическому или титрометрическому анализу. В новых моделях дериватографа предусмотрены кроме обычных платиновых тиглей еще так называемые плоские многоэтажные "тарелочные" тигли для определения кинетики разложения дегидратации твердых тел, а также испарения жидкостей (Торор et al., 1979; 1981).

Если сделать самим в лабораторных условиях градуировку (в мкВ) для шкалы записи ДТА кривой, которая не проградирована заводом, то возможно проводить опыты по количественному определению теплоты ( $\Delta H$ ) разложения, дегидратации, плавления, определенных по площадям под кривыми ДТА (Торор и др., 1976).

Установка дифференциально-термического анализа ДТА-4

Конструкция ДТА-4 основана на использовании в качестве

теплового датчика горячих спаев дифференциальной термопары (рис. 20). Изучаемое вещество (эталон) в тех случаях, когда оно плавится, помещается в тигельки, которые располагаются на горячих спаях термопары. Тигли могут легко сниматься для очистки, а затем снова помещаются на свои рабочие места для нового опыта. Твердые вещества (металлы) для изучения, например, твердофазовых реакций могут устанавливаться без тигля непосредственно на горячий спай термопары.

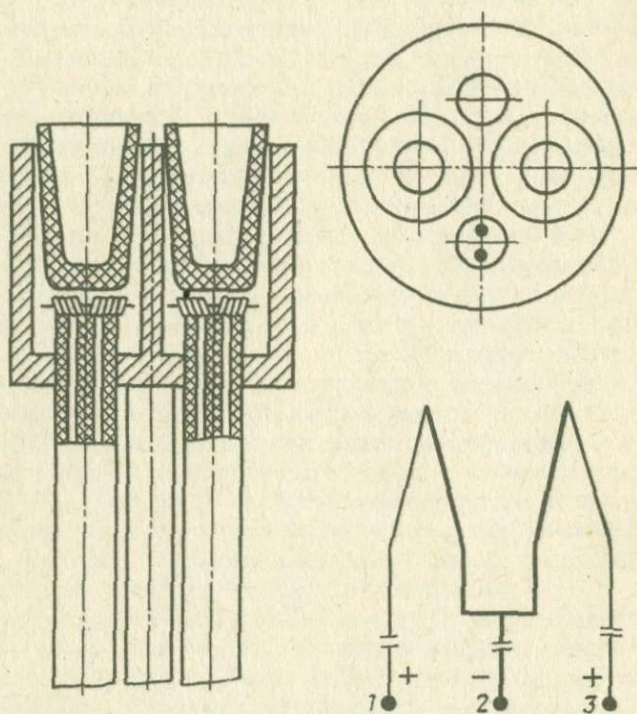


Рис. 20. Схема монтажа термопар в установке ДТА-4: 1, 2, 3 - термопары

Высокая чувствительность для записи ДТА кривой достигается усилением сигнала  $\Delta T$  бесшумным усилителем типа Ф-306. Сигнал  $\Delta T$  ДТА, идущий от термопар, записывается по ходу опыта на графопостроителе типа Н-306, а температура, которая измеряется в образце, наносится в виде штрихов на абсциссе.

Термическая установка дает возможность работать до  $1800^{\circ}\text{C}$  благодаря нагревателю, изготовленному из тантала, окруженному специальным экраном.

Внутри печи для улучшения теплообмена и устранения окисления предусмотрена циркуляция газа гелия. Охлаждение печи до комнатной температуры осуществляется водой.

Важной частью прибора ДТА-4 является программный регулятор температур типа ВРТ-3, оборудованный специальным линейным задатчиком программы нагрева-охлаждения. Регулирующая термопара, которая расположена в печи, дает возможность проводить регулирование температуры по одному из законов: пропорциональному, интегральному или дифференциальному, чем достигается высокая точность поддержания заданной скорости нагрева-охлаждения.

В настоящее время имеется усовершенствованный вариант установки ДТА-5 с dilatометрической приставкой (Кобылкин и др., 1971).

#### Установка для термического анализа с регулируемым ходом дифференциальной записи

Во многих термических установках, особенно старого типа, ход базовой линии (дифференциальной записи) относительно нулевой линии отклоняется во время нагрева. Обычно чем выше температура, тем больше отклонение. Это затрудняет

проведение количественной оценки величины термического эффекта по площади между кривой ДТА и базовой линией. На смещение базовой линии во время нагрева влияет, среди прочих факторов, разность температур между горячими спаями. Таким образом, задача достижения горизонтальности базовой линии сводится к регулированию тепловых режимов для тиглей с изучаемым веществом (эталонном). На рис.21 представлена схема установки

ДТА с возможностью регулировки хода базовой линии, т.е. записи кривой ДТА. В этой установке рабочие ячейки (тигли) нагреваются автоматически нагревателями 1,2. Электрическая схема регулирования включает в себя также источники опорного напряжения 3, управляющие термопары 4,5, усилители 6,7

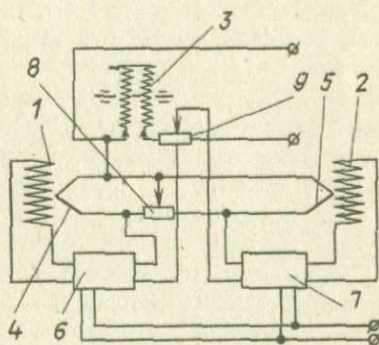


Рис. 21. Электрическая схема для управления ходом дифференциальной записи

настроечные переменные сопротивления 8,9, с помощью одного из которых регулируется наклон, а другого – смещение дифференциальной записи относительно нулевой линии (Егунов и др., 1974). Допускаемая скорость нагрева 2–100°C/мин. Разработанная схема ДТА установки позволяет увеличить точность определения и повысить скорость анализа (Егунов и др., 1974).

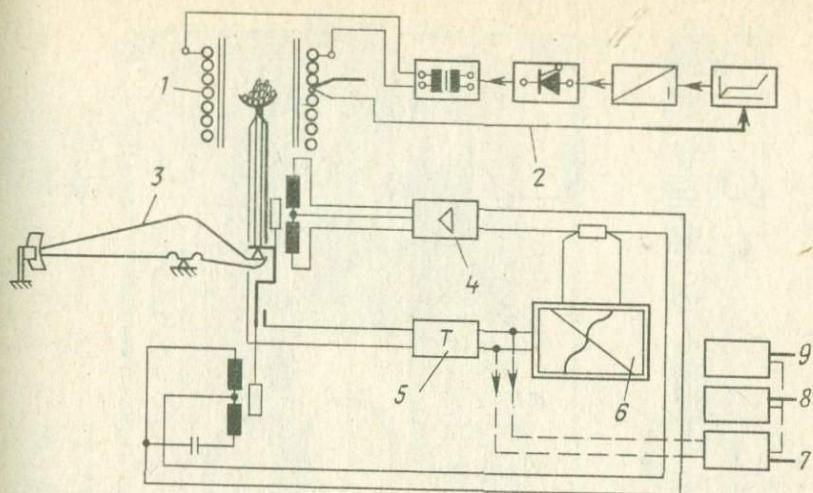
#### Термическая установка для комплексного термического анализа "Нетш- STA-429"

Комплексная термическая установка STA-429 для записи кривых Т, ДТА, ДДТА, ТГ и ДТГ и ЭТА состоит из блоков, собранных по обычной схеме приборов ДТА и ТГ, и предназначена для широкого применения в научно-исследовательских работах и для заводских испытаний различных материалов (рис. 22). Температурный диапазон работы прибора STA-429 широк и определяется типом материала (нихром, вольфрам и т.д.), из которого изготовлены нагреватели печей и соответствующие термопары; он составляет 25 – 1000, 25 – 1350, 25 – 1600, 25 – 2400°C. Также возможно работать при температурах 160 – +420°C с применением специальных низкотемпературных печей с устройством для охлаждения жидким азотом.

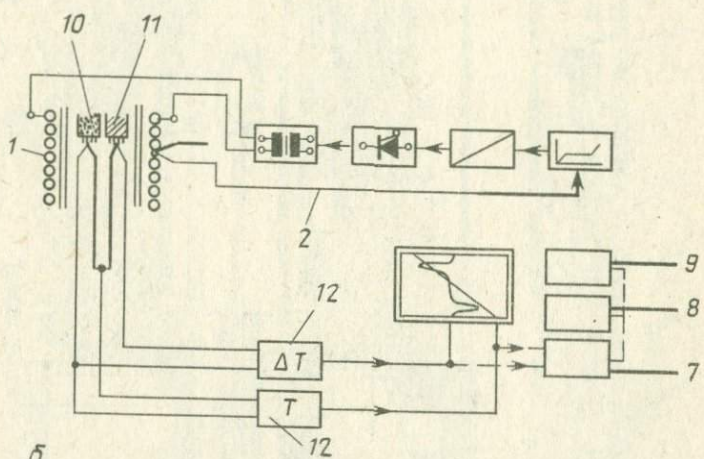
Печи (рис. 23) в зависимости от температурного диапазона легко взаимозаменяемы и хорошо герметизированы, что дает возможность собирать без потерь газы, выделяющиеся во время опытов из изучаемого вещества при нагревании, и направлять их на заблокированные с прибором приставки для масс-спектроскопического эманационного анализа (Emmerlich, 1973). Точная центровка печей во время их установки в рабочее положение обеспечивается специальным механизмом, что гарантирует получение стабильной и воспроизводимой записи базовой линии ДТА кривых.

Различные тиглержаители с устройством, предохраняющим от утечки из них тепла и воздействия на них теплового излучения, при высоких температурах в печи позволяют проводить чувствительный качественный и количественный термоанализ с микро- и макрообразцами (рис. 24). Широкий ассортимент съемных тиглей разной формы, назначения и размера (0,3–4 см<sup>3</sup>) из тугоплавких материалов, таких, как никель, платина,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-дегуссит-стекло, кварц, обеспечивают проведение исследований химических реакций и физических превращений на воздухе, в газовых средах, вакууме (рис. 25). Для этой цели предусмотрено вакуумное устройство и необходимая регулировочная система, состоящая из кранов, манометров и т.д.

Программный нагрев печей осуществляется электронным терморегулятором, изготовленным на основе микропроцессоров со



а



б

Рис. 22. Схема термогравиметрического (а) и ДТА (б) блоков прибора "СТА-429": 1 - печь, 2 - программная регулировка температуры с терморарой, 3 - весы с индуктивной компенсацией веса, 4 - усилитель сигнала потери веса, 5 - усилитель Т-сигнала, 6 - самописец, 7 - интерфейс, 8 - ЭВМ, 9 - графопроектор, 10, 11 - образец, эталон, 12 - усилитель сигнала

скоростью нагрева 0,1-100°C/мин. Этим прибором предусмотрено поддержание изотермического режима нагрева при заранее выбранной температуре.

Температура Т измеряется горячим спаем терморпары в изучаемом веществе или на дне тигля с изучаемым веществом и записывается на бумаге шириной 250 мм на 6-канальном само-

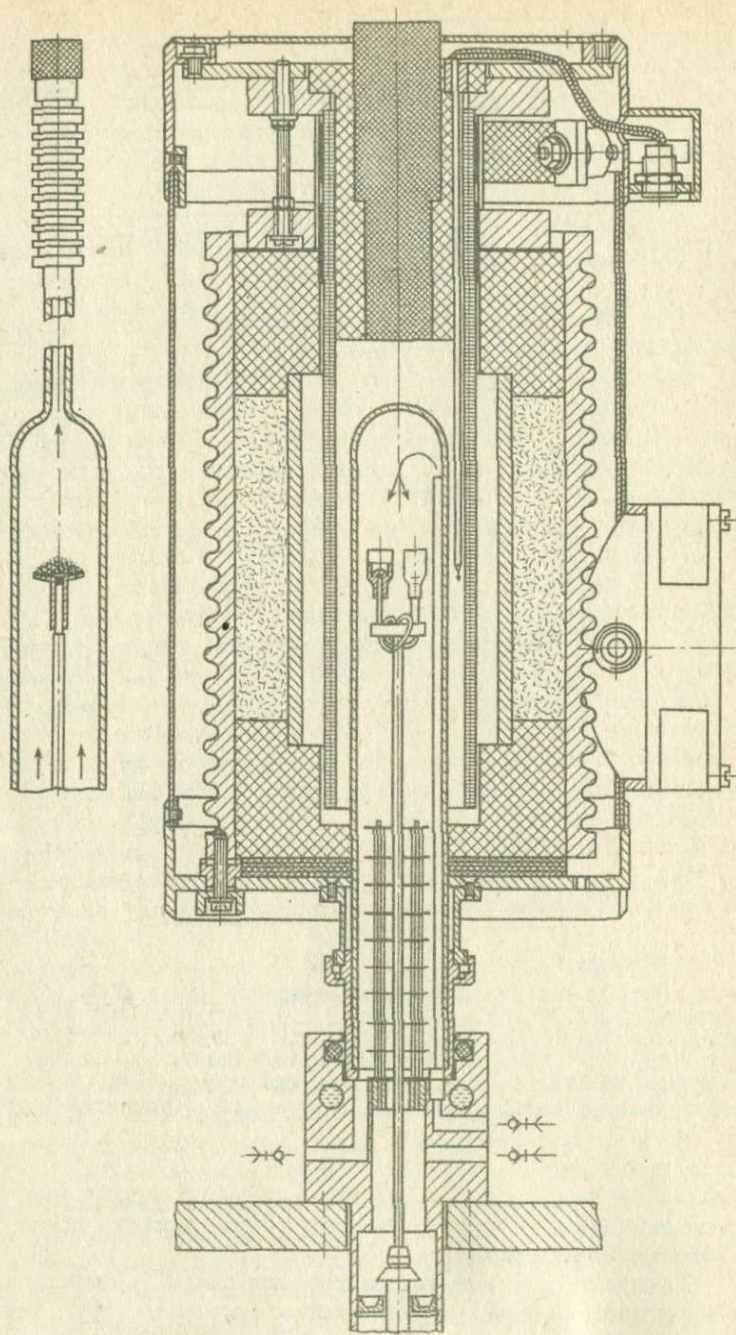


Рис. 23. Высокотемпературная печь для "СТА-429"

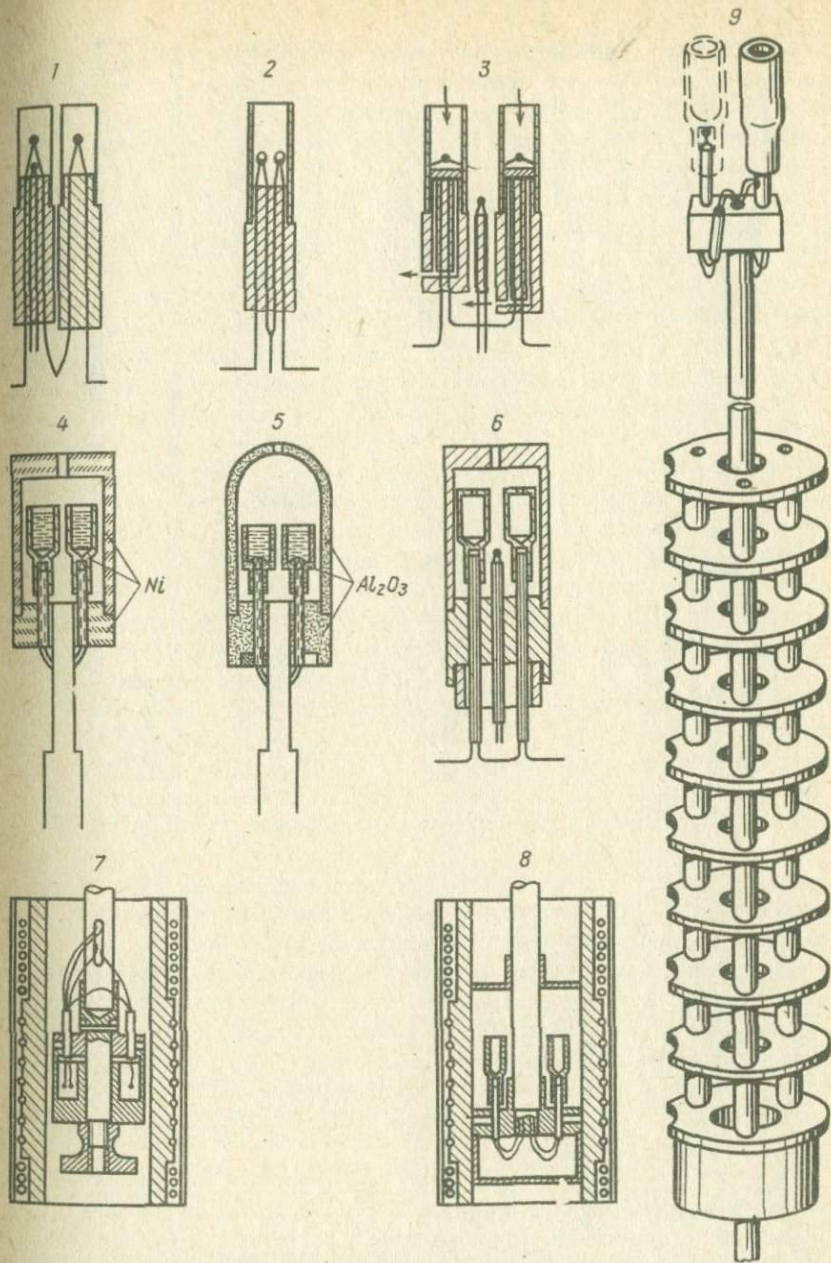


Рис. 24. Держатели тиглей для качественного и количественного ДТА: 1 - обычные цилиндрические тигли из Pt; 2 - микро-тигли, 3 - тигли для катализа с продувкой газами, 4 - тигель для плавления твердых тел (1600°C), 5 - тигель в блоке для плавления твердых тел (1550°C), 6 - тигель и блок для количественного ДТА, 7 - блок с термопарами, опущенными в тигли, 8 - тигли в блоке для количественного ДТА (ДДК), 9 - тигледержатель с устройством, предохраняющим от излучения печи

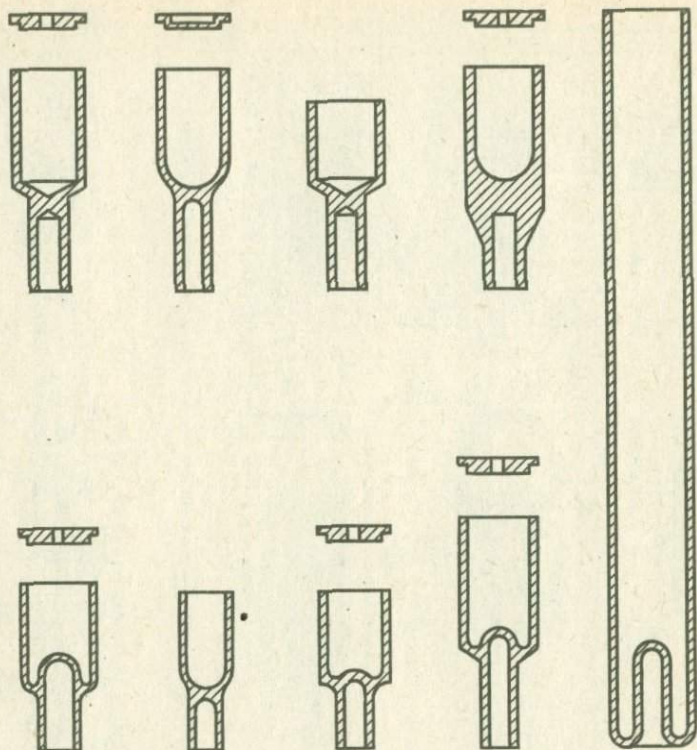


Рис. 25. Разные тигли по размеру и форме для ДТА и ТГ

писце класса 0,25 и со скоростью печати одной точки в 1 с. Скорость развертки бумаги составляет 6-1200 мм/ч.

Измерение температуры  $T$  линеализовано и записывается непосредственно в градусах Цельсия ( $mV$ ) с точностью до  $1^{\circ}C$  в зависимости от типа электронных блоков, поддерживающих температуру холодных спаев при  $0^{\circ}C$ , для следующих термопар: железо-константан, нихром-никель, платинородий (10%) - платина, платинородий (30%) - платинородий (6%), вольфрам-рений (3%) - вольфрам-рений (25%).

Разность температур  $\Delta T$  между изучаемым и инертным веществами записывается в виде ДТА кривой также на бумаге 6-канального самописца одновременно с  $T$  кривой в диапазоне чувствительностей 0-50, 100, 200, 500, 1000, 2000  $mV$  на всю ширину бумаги 250 мм. Возможно также добавочное внешнее подключение плоских (ХУ, ХХ) самописцев для записи ДТА и  $T$  кривых; имеется вывод показаний температуры  $T$  и на цифровую индикацию (1999 $^{\circ}C$ ).

К прибору ДТА-404S может быть поставлен электронный блок для дифференцирования во времени кривой ДТА и записи одновременно с ней деривативной (производной) ДДТА кривой. Одновременно с записью кривой ДТА можно также записывать кривую потери веса ТГ и ее производную ДТГ. Возможна отдельная запись ДТА, Т или Т и ТГ (ДТГ) кривых; для этой цели предусмотрены тигли-держатели для установки только одного тигля для метода ТГ (ДТГ) или двух тиглей для ДТА (см. рис. 25). Специальные индукционные весы с электромагнитной компенсацией позволяют работать в вакууме, в атмосфере инертных газов в разных весовых диапазонах: 12,5 - 25 - 50 - 125 - 250 - 500 мг на всю ширину бумаги самописца 250 мм из масс 0,1-10 г, включая вес тигля. Воспроизводимость взвешивания  $\pm 0,03$  мг, точность  $\pm 0,05$  мг.

На термической установке ДТА-429S возможно без какой-либо переделки осуществлять монтаж специальных электронных блоков-403, для проведения эманационного термического анализа ЭТА, обнаружения выделенного газа - ОВГ (ЕГА) - 403/1 и записи соответствующих кривых одновременно с кривой ДТА на самописце. К термической установке ДТА-429S может быть подключен также добавочный интерфейс для накопления и обработки данных настольной ЭРМ.

Фирма "Нетш" (ФРГ) выпускает комплексную термическую установку более упрощенного типа STA-409, а также ряд термических установок ДТА с приставками для разных температурных диапазонов типа 404, 404S/2, 404S/3, 404/T/3 и 404-R.

Термическая установка ТГД-5000  
фирмы "Улвак-Рико"

Термоанализатор ТГД-5000-RHP является комплексной термической установкой блоковой конструкции для одновременной записи Т, ДТА, ТГ, ДТГ кривых на бумаге самописца. Особенностью этого прибора является применение для нагрева образца (эталоны) инфракрасной отражательной печи, позволяющей проводить как очень быстрый нагрев до  $1400^{\circ}\text{C}$ , так и охлаждение водой до комнатной температуры ( $25^{\circ}\text{C}$ ) (рис. 26).

Нагрев печи во время работы можно осуществлять со скоростями  $1^{\circ}\text{C}/\text{ч}$  и  $500^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ , возможна также работа в изотермическом режиме при выбранной температуре. В приборе предусмотрена необходимая аппаратура для работы в вакууме, газовой атмосфере и водяных парах, имеется приспособление для сбора выделяющихся газов во время нагрева и направления их по желанию на масс-спектрометрический или хроматографический анализ.

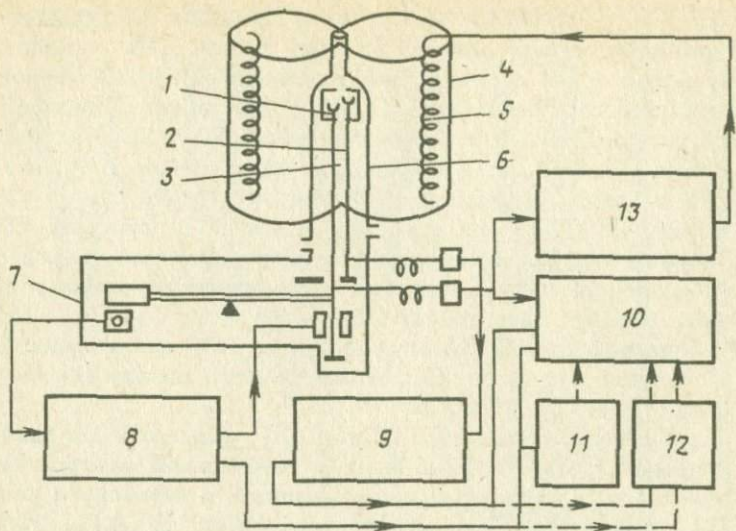


Рис. 26. Схема комплексного термоанализатора ТГД-5000 РНР: 1 - образец, 2 - эталон (инертное вещество), 3 - тиглерждатель, 4 - инфракрасная зеркальная отражающая печь, 5 - вольфрамовые лампы, 6 - защитная трубка из прозрачного кварца, 7 - электровесы с цифровой индикацией, 8 - электроблок для взвешивания, 9 - блок для ДТА, 10 - коммутаторный блок для регистрации Т, ДТА, ТГ, ДТГ, 11 - электронный дифференциатор ТГ кривой; 12 - регулировка пределов (диапазонов) записи на самописец (ЭВМ), 13 - программный регулятор нагрева печи

Система штепсельных разъемов дает возможность быстро устанавливать (заменять) тиглерждатели с тиглями для ТГ и ДТГ при совместной или раздельной работе.

Торсионные электронные микровесы позволяют взвешивать в разных диапазонах (1 - 1000 мг) на полную шкалу бумаги самописца из навески максимум 2 г, включая вес тигля (тигли из платины с объемом  $\sim 70$  мм и весом 0,7 г). Шкала ДТА дает возможность регистрировать кривую ДТА в 7 диапазонах на всю бумагу самописца 250 мм от 10 - 1000 мкВ. Все кривые записываются на 3-канальном самописце или в виде цифр могут подаваться на настольную ЭВМ. Для ЭВМ имеются необходимые программы для проведения стандартных опытов и расчетов, таких, как определение кинетики по Дойлу-Озава или Фрееману-Карролу, расчет тепловых эффектов ( $\Delta H$ ) по величине пика ДТА кривой и т.д.

Термическая установка ДТА-М-5  
фирмы "Сетарам"

Термическая установка М-5 собрана по классической схеме ДТА для работы в интервале температур  $-170 - +500, 20, +1200^{\circ}\text{C}$  или  $300 - +1500^{\circ}\text{C}$ . Прибор разработан фирмой "Сетарам" и описан в литературе (Mazieres, 1964).

Эта установка предназначена для записи кривых ДТА очень малых масс изучаемого вещества, которое помещается в миниатюрные тигли с объемом в 25, 6, 0,6 мм<sup>3</sup> для навесок 0,1-40 мг (рис. 27). В нем можно заменить обычный держатель тиглей на другой тип, где сами горячие спай термопар служат микро-тиглями и куда помещается изучаемое вещество (1-200 мкг). Для смены тиглей с образцами после каждого опыта печь специальным механизмом поднимается и опускается на основание, которое всегда находится в строго центрированном положении по отношению к тиглям с изучаемым веществом (инертным).

Изменяя напряжение в нагревателе специальным регулятором температуры, можно контролировать скорость нагрева блока с тиглями, а также и скорость испарения жидкого азота, т.е. охлаждение блока во время проведения опытов. Концы простой и дифференциальной термопар выведены через отверстия 6-канальной керамической трубки - тиглерждателя и подключены через усилитель к 2-канальному самописцу для регистрации на бумаге ДТА и Т кривых.

Термическая установка в заводском изготовлении снабжена двумя печами: пока одна печь находится в рабочем положении (греется), другая в это время охлаждается. Порог чувствительности регистрации ДТА кривой составляет 50 мкДж. Прибор не предназначен для количественных определений, основное его назначение - получение кривых ДТА из микронавесок. Существует вариант вышеописанного прибора Д-80 с одной печью для записи ДТА кривой в интервале  $25 - 1000^{\circ}\text{C}$  с программным нагревом  $50 - 500^{\circ}\text{C}/\text{ч}$  и объемом тигля 100 мм<sup>3</sup>. Порог чувствительности записи ДТА кривой 600 мкДж.

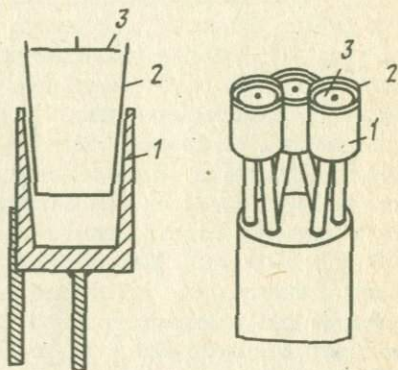


Рис. 27. Миниатюрные тигли ДТА: 1 - тиглерждатель из платины, 2 - съемный тигель для образца (эталона), 3 - крышка

Термический анализатор ДТА-1750°С  
фирмы "Сетарам"

Прибор предназначен для работы от 25 до 1750°С, однако существуют его варианты, работающие только до 1500°С. Внешний вид прибора показан на рис. 28.

Основная часть этой термической установки - чувствительный детектор ДТА, состоящий из двух батарей. Каждая из них состоит из 3 горячих спаев, изготовленных из проводов Pt 30% Rh - Pt 6% Rh, включенных навстречу друг другу по дифференциальной схеме. Внешний вид такого термопарного детектора показан на рис. 29. Нижняя цилиндрическая плоская подставка из окиси алюминия ( $Al_2O_3$ ) имеет два углубления, где размещаются батареи с термопарами: одна - для образца, другая - для инертного вещества (эталоны). Горячий спай термопары жестко закреплен на втулке из окиси алюминия, на верхней части которой жестко насаживаются специальные цилиндрические тигли для образца и эталона, изготовленные из Pt или окиси алюминия объемом 20 или 100 мм<sup>3</sup>. Между тиглями и спаями термопары нет прямого контакта, что исключает при высоких температурах приваривание дна платинового тигля к горячему спаю термопары. Несмотря на имеющийся воздушный зазор между дном рабочего тигля и горячим спаем термопары, чувствительность составляет 0,3-1 мкВ/мВт. Один из горячих спаев термопарной батареи служит для измерения температуры во время опыта.

Провода от термопар выведены через 4-канальную трубку, которая служит одновременно держателем всего детекторного блока с тиглями. При загрузке тиглей изучаемым веществом весь блок с термопарами вынимается из печи при помощи этой трубки. Вокруг блока с термопарами располагается цилиндрический съемный экран из платинородиевого сплава, служащий для выравнивания температуры вокруг тиглей и для снятия изостатических наводок. Блок с тиглями в рабочем состоянии опускается в безградиентную зону вертикальной печи с графитовыми резисторами, которая нагревается до 1750°С. При помощи системы редукторов и манометров создается необходимая газовая атмосфера (например, аргоновая) вокруг графитовых резисторов для исключения окисления их кислородом из воздуха. Также отдельно создается атмосфера из аргона или любого рабочего газа непосредственно вокруг детекторного блока с образцом и инертным веществом.

В обоих случаях перед пуском газа необходимо зону вокруг графитовых резисторов и рабочую зону с блоком предварительно дегазировать, откачав их под вакуумом.

Печь нагревается программным регулятором температуры "Сетарам", а выходные сигналы ЭДС от термопарного датчика

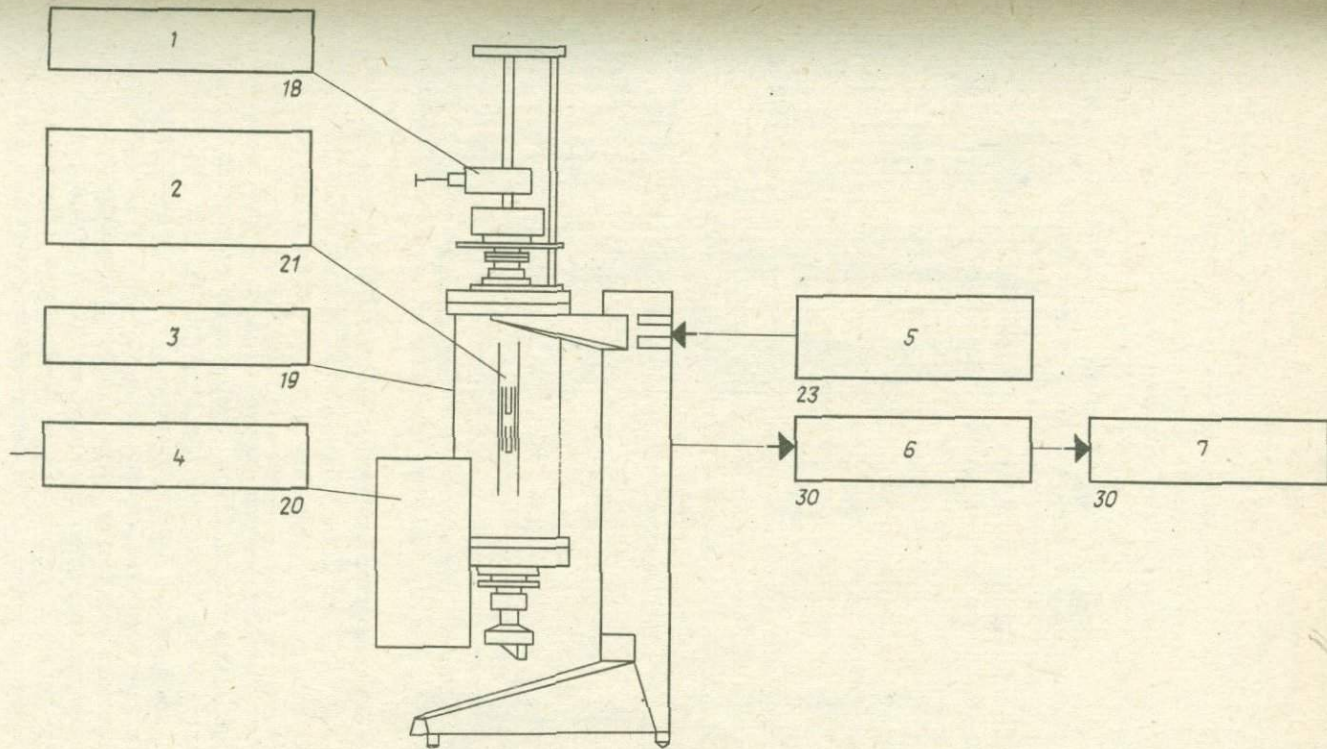


Рис. 28. Общий вид ДТА-1750°C

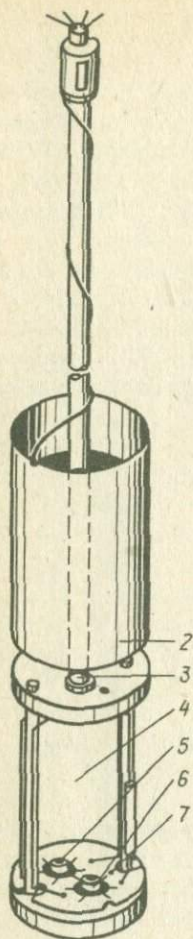


Рис. 29. Термопарный датчик  
ДТА-1750°C

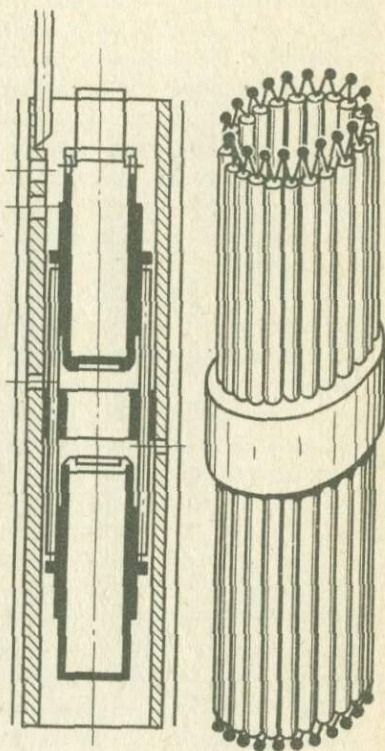
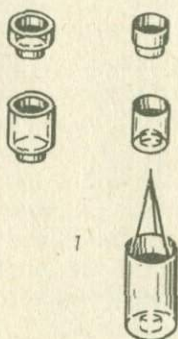


Рис. 30. Калориметрический  
детектор ДТА-1500°C

ДТА регистрируются в виде кривой ДТА на бумаге самописца или интегратора или на ЭВМ. Термическая установка в такой комплектации предназначена для качественного и полуколичественного дифференциального анализа ДТА со сравнительно небольшой чувствительностью записи ДТА кривой ( $\sim 0,3-1$  мкВ/мВ) в зависимости от объема тигля и рабочей температуры.

Для получения количественных оценок величины термических эффектов также методом ДТА вышеуказанную термическую установку можно без каких-либо переделок превратить в высокотем-

пературный сканирующий калориметр с рабочей температурой до 1300–1500°C. Внешний вид установки не отличается от варианта ДТА–1750°C. Для калориметрических определений необходимо использовать специальный калориметрический блок–датчик (рис. 30), который размещается взамен блока ДТА–1750°C в безградиентной высокотемпературной зоне графитовой печи. Калориметрический детектор состоит из 20 горячих спаев дифференциальных термопар Pt 30% Rh – Pt 6% Rh, смонтированных на концах двухканальной трубки из окиси алюминия.

Трубки с термопарами, расположенными в вертикальных отверстиях кольца держателя, – из окиси алюминия; термопары соединены последовательно спаями. Они образуют батарею из 20 горячих спаев. Два одинаковых рабочих тигля из окиси алюминия располагаются также вертикально на термопарах: один верхний – для образца, другой, обычно пустой, – внизу; он служит для инертного вещества. Это необходимо для получения в количественном ДТА горизонтальной базовой линии. Такая вертикальная аранжировка термопар и тиглей обеспечивает хорошую чувствительность и воспроизводимость определений величины термических эффектов до 1500°C. Полезный объем тигля 1600 мм<sup>3</sup>, но фирмой могут поставляться тигли с другими объемами.

Прибор предназначен в первую очередь для работы в изотермическом режиме методом сброса твердых тел для их растворения в жидкости или для определения теплоемкости твердых тел. Для определения теплоемкости (теплосодержания) на верхнем торце печи монтируется специальное приспособление – сбрасывающее устройство для твердых тел, которое перед опытом вместе с изучаемым образцом необходимо выдержать при изотермических условиях, например при комнатной температуре (+25°C). Камера, где выдерживается образец, соединена специальной трубкой с рабочей ячейкой самого калориметра, в котором поддерживается атмосфера подходящего рабочего газа (аргон, азот) или вакуум.

Калориметр–1500°C имеет сравнительно узкое применение и используется главным образом в металлургии для изучения энтальпий растворения твердого металла путем сброса его в жидкий металл; энтальпий смешения двух жидких металлов, когда предварительно расплавленный металл вводится в жидкий металл–растворитель, расположенный в тигле (рабочей ячейке) калориметра; энтальпии окисления металлического образца кислородом, находящимся в детекторной ячейке калориметра. Специально для этой цели в реакционную ячейку пропускается кислород. При линейном нагреве (охлаждении) калориметра можно изучать структурные полиморфные превращения, если для этого хватает чувствительности, особенно при высоких температурах. Нагрев калориметра–1500°C в сканирующем режиме проводится

медленно (20–50°C/ч) для получения более или менее горизонтальной базовой линии. Быстрый нагрев сказывается на сильном отклонении базовой линии от своего горизонтального направления и затрудняет количественные определения. Программный нагрев печи, как и в варианте ДТА–1750°C, осуществляется регулятором температуры типа ПИД. Выходные сигналы ЭДС термомпарных батарей регистрируются в виде кривых ДТА и регистрируются на 2–канальном самописце.

Площадь под ДТА кривой измеряется электронным интегратором или ЭВМ.

## Глава У

### ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРИ ВЫСОКИХ И НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Изучение различных материалов, используемых в космонавтике, ракетостроении, микропроцессорной технологии и других пионерных областях, требует особых условий проведения опытов ДТА. Так, температурные пределы составляют от +2000, +3000 до –180°C. Многие очень важные реакции в экспериментальной минералогии, химической технологии, керамике, а также при изучении жидких кристаллов, полимеров и т.д. в настоящее время исследуются с применением методов ДТА под давлением, достигающим  $10^4$  МПа, и температуре 1600°C.

Ниже приводится описание наиболее часто применяемых для этой цели схем ДТА приборов, тиглей и приспособлений.

#### Применение метода ДТА при высоких температурах

Если обычные методы ДТА для интервалов температур 25–1000°C применялись главным образом для изучения реакций дегидратации, диссоциации, плавления солей, минералов, деструкции и старения полимеров, то высокотемпературный метод ДТА открыл возможность измерения температур плавления тугоплавких окислов, карбидов, нитридов, металлов и их сплавов и т.д., что позволило изучать термические свойства и осуществлять построение фазовых диаграмм состояния для материалов, работающих в экстремальных температурных условиях (Кочержинский, 1968; Недумов, 1960).

Электрические схемы измерения ЭДС в приборах для высокотемпературного термического анализа до 1500–1600°C принципиально не отличаются от обычных установок ДТА. Однако высокие температуры повышают требования к коррозиестойчи-

ности, термостойкости материалов, из которых изготавливаются нагреватели печей, блоки, где размещаются спай термопар, тигли для образца и инертного вещества и т.д. В качестве термопар для 1500–1600°C все еще возможно применение платиноплатинородиевых проволок (Pt – Pt 10% Rh, Pt 30% Rh – Pt 6% Ph). Нагреватели для печей, работающих при 1500–1600°C, обычно изготавливаются из платинородиевой или специальных никромовых материалов в виде проволоки или в последнее время из столбиков силицида молибдена ( $\text{MoSi}_2$ ). Проволока нагревателя наматывается бифилярно для устранения магнитного поля на внешнюю сторону жаровой трубы, изготавливаемую обычно из окиси алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Нагреватель должен быть хорошо изолирован от окружающей среды подходящим материалом, чтобы избежать больших утечек тепла при высокой температуре. Печи с температурным рабочим интервалом до 1500°C, как правило, могут работать на воздухе, однако рекомендуется применять в качестве защитной атмосферы против окисления материала нагревателей, тиглей инертные газы и вакуум. Для этой цели в современных ДТА установках обычно предусмотрены специальная регулировка вакуума и подача инертных газов в блок с термобатареями и т.д.

Для температур 1700–3000°C применяются нагреватели из проволоки молибдена или вольфрама, которые наматываются на жаровые цилиндры (печи) из чистых окислов  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BeO}$  и т.д. Нагреватель, тигли и изучаемое вещество находятся обязательно под вакуумом или в инертной атмосфере ( $\text{Ar}$ ,  $\text{He}$ ,  $\text{N}_2$ ). На воздухе такие печи не могут работать, нагреватели из  $\text{Mo}$  и  $\text{W}$  окисляются и разрушаются уже при  $\sim 600^\circ\text{C}$ . В некоторых термических установках применяются печи с графитовыми нагревателями (2400°C), которые также работают под вакуумом и аргоном.

Для регистрации кривой ДТА, как показала практика, лучше всего подходят печи сопротивления с нагревателем из проволоки, потому что в них довольно легко достигается гомогенная стабильная температурная зона внутри измерительного блока, где находятся термопары, тигли и т.д., а это дает хорошую горизонтальность базовой линии при записи ДТА кривой.

Достичь высоких температур 1500–4000°C в печах для ДТА можно также при помощи электронно-лучевого и высокочастотного нагрева, но при таком способе значительно труднее получить гомогенную температурную зону вокруг тиглей. Этот способ нагрева в термическом анализе применяется для записи температурных (простых) кривых нагревания ( $T-t$ ), иногда и кривых изменения скорости нагрева, когда горячий спай простой термопары помещается только в изучаемый образец (инертного вещества не надо), и поэтому условия температурной го-

могущности в зоне нагрева образца могут быть не такими жесткими, как это требуется для записи кривых ДТА.

Тигли для высоких температур можно изготавливать из молибдена, вольфрама, окиси бериллия или тория, а также и из тантала, поверхность которого предварительно была слабо окислена.

В печах ДТА для высоких температур сильно увеличивается доля передачи тепла радиацией, что приводит к большому уменьшению записи эффектов на кривой ДТА. Поэтому для температур больше чем 1200°C характерны небольшие пики ДТА, например плавления. Недостаток чувствительности в таких случаях в какой-то мере устраняется применением бесшумных электронных усилителей постоянного тока, подключенных к выходу проводов термопар.

Дифференциальные, температурные, производные кривые нагревания для высокотемпературных ДТА регистрируются как обычно на бумаге самописцев или на разных современных устройствах с ЭВМ. Приборы ДТА в комплексе с записью ТГ и ДТГ для интервала температур 25–1600°C в настоящее время серийно изготавливаются зарубежными фирмами "Сетарам", "Дю-Понт", "Стантон", "Нетш", "Меттлер" и др.

Для температур выше 1500–2500°C возможности изготовления термопар, тиглей лимитированы ограниченным набором подходящих материалов. Для области 2000–2500°C практически существует только вольфрамрениевая термопара (ВР 5/20), предел измерения которой около 2500°C; есть упоминание в литературе о применении в ДТА термопары из TaC – C (графит) (Rollet, Bouziz, 1972).

В нашей стране изготовлена высокотемпературная термическая установка для изучения главным образом металлов и сплавов, работающая практически до температуры 2500°C. Твердый образец размером 0,1–0,2 см<sup>3</sup> размещается в вакуумной камере 10<sup>-5</sup> Па и подвергается плавному электронно-лучевому нагреву со скоростью 100°C/мин до температур 2500°C и выше. Температура в образце измеряется простой (с одним спаем) вольфрамрениевой термопарой (ВР 5/20), которая дает возможность записывать температурную кривую нагрева или охлаждения в координатах  $T-t$  на бумаге самописца.

Рабочую камеру загружают сразу 4–10 образцами, которые специальным устройством подставляют один за другим для нагрева под электронный пучок (Кобылкин, Иванов, 1971).

Сконструирована также установка ВДТА-7 (Киев) для дифференциального термического анализа (ДТА) с термопарным датчиком до 2200°C. Основным оригинальным узлом этой установки является термопарный датчик – дифференциальная струнная термопара ДСТ (Кочержинский и др., 1971; 1974). На рис. 31 показана схема дифференциальной струнной термопары.

На вольфрамовой трубке 1 крепится также из вольфрама блок 2, покрытый вольфрамовой крышкой 3. Внутри блока 2 размещены три горизонтальных экрана 4-6 с отверстиями для электродов 10 и 11, все экраны из того же материала (вольфрама), что и трубка (стойка) 1 и блок 2. К среднему экрану 5 крепится (сваркой) проволока 10 диаметром 0,1 мм из иридия (или сплава вольфрама с рением), образующая эталонный спай дифференциальной термопары. На верхний экран 6 установлен цилиндр из вольфрама 7 с вольфрамовым проволочным мостиком 8. К мостику крепится проволочка 11, образующая рабочий спай дифференциальной термопары. На мостик ставится тигель с образцом (если необходимо исследование в жидком состоянии) или просто твердый образец. Цилиндр 7 покрыт крышкой 9. Стойка 1 изолирована от корпуса всей установки, нижний конец ее и проволочки 10, 11 соединены с измерительной схемой (записывающее устройство). Проволочки 10, 11 удерживаются в натянутом положении пружинками. В этом устройстве единственная керамическая деталь - тигель с крышкой для изучаемого вещества (из окиси бериллия, двуокиси циркония, двуокиси гафния, двуокиси тория и нитрида бора), необходимый только для изучения веществ, которые плавятся.

Дифференциальная струнная термопара (ДСТ) устанавливается в колпаковой вакуумной печи с вольфрамовым нагревателем (10 Па), а затем во время работы наполняется инертным газом, в котором и производится нагрев и дальнейшая работа. Высокотемпературная печь помещается в сферическую охлаждающую камеру. Регулировка температуры печи производится программным регулятором. ДТА кривая записывается на ПХС-021М самописце с чувствительностью 0,2 мВ при 2000°C (плавлении чистого радия). Температурная кривая, показывающая в любой момент температуру образца, имеет чувствительность записи 30 мВ при 2000°C.

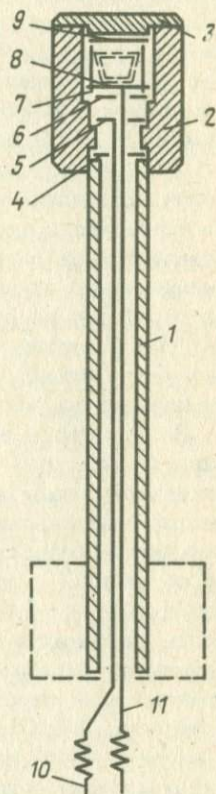


Рис. 31. Схема дифференциальной струнной термопары (ДСТ)

Установка ВДТА-7 используется главным образом для построения диаграмм состояния тугоплавких металлических систем: Mo - Hf, Nb - Ge, Ti - Si, V - Si, Cr - Si, Mo - Si, Ab - Pt - Ge и др. (Кочержинский, 1974; Кочержинский, Безштанько, 1974).

Для температур выше 2400°C применяются только оптические пирометры, где температура измеряется путем сравнения яркости исследуемого образца с яркостью калиброванного источника, температура которого известна, например температура нити вольфрамовой лампы накаливания. Одна из первых установок для регистрации кривых ДТА, T и ее производных по температуре до 2035°C с печью индукционного нагрева была предложена в 1969 г.

Температура накаливаемого образца измеряется (без контакта) оптическим пирометром. Посредством специальной зеркальной системы часть луча света, идущего от накаливаемого образца, направляется на специально подключенные по дифференциальной схеме диоды, где полученный сигнал для T, ДТА и ДДТА после обработки на ЭВМ записывается на осциллографе (Rupert, 1974). Существуют и другие схемы высокотемпературных термических установок с измерением температур оптическими пирометрами до температур 3100-3400°C (Wehner et al., 1977).

В уникальной высокотемпературной установке для регистрации температур T и ДТА кривых до +3000°C в качестве датчиков применены высокочувствительные вольфрамовые термометры сопротивления и оптический пирометр (0,1 Ом). Один термометр сопротивления измеряет таким способом температуру образца (T), другой, включенный по обычной дифференциальной схеме, регистрирует, как в обычном методе ДТА, разность температур -  $\Delta T$  (0,003°C), т.е. кривую ДТА. ЭДС, идущие от термометров сопротивления, подключаются к регистратору типа пирометра Курнакова, а также и к самописцу (Недумов, 1960). Один термометр сопротивления расположен в верхней части вакуумного блока с перегородкой и не приходит в контакт с находящимся там изучаемым веществом. Второй термометр сопротивления расположен в нижней части блока, служащей как бы эталоном. В этой части находится и нагреватель (омическое сопротивление) из вольфрама, что позволяет использовать эффект Джоуля для калибровки кривой ДТА.

Таким образом, можно осуществлять количественные определения по ДТА кривой до очень высоких температур (2800°C).

Нагрев рабочей камеры с термометрами сопротивления и изучаемым веществом обеспечивается вольфрамовым нагревателем. Для уменьшения утечек тепла применяются тепловые экраны, водяное охлаждение. Вся печь герметически накрыта колпаком, обеспечивающим устойчивый вакуум.

Установка была использована для изучения и построения фазовых диаграмм для тугоплавких металлургических систем.

### Применение метода ДТА при низких температурах

Дифференциальный термический анализ при низких температурах от  $+20$  до  $-180^\circ$  и ниже применяется главным образом для органических соединений, полимеров, фармацевтических препаратов, жидких кристаллов и важных в технологическом отношении веществ, например животных и растительных жиров - сало, маргарин, рыбий жир, оливковое и подсолнечное масло и т.д. (Redfern, 1971; Treherne, 1972). ДТА при низких температурах дает возможность определять температуру плавления, полиморфные превращения, построение фазовых диаграмм для органических и неорганических соединений, а также количественное определение величины термического эффекта ( $\Delta H$ ).

ДТА при низких температурах применяется и для неорганических соединений и минералов. Так, для нитрата аммония впервые были отмечены низкотемпературные модификации при  $-160$  и  $-61^\circ\text{C}$  (Вольфович и др., 1954), а для  $\text{K}_2\text{CrO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  - при  $-36$  и  $-62^\circ\text{C}$ , что позволило построить фазовую диаграмму состояния этого соединения. При  $-160^\circ\text{C}$  был обнаружен термический эффект ферромагнитного превращения для сплава  $\text{Mn-Ge}$  (Левина, 1959). Для минералов каолинита, монтмориллонита, иллита, вермикулита также были обнаружены методом ДТА термические эффекты в области  $+20$  -  $-195^\circ\text{C}$  (Kato, 1959).

В последнее время с совершенствованием низкотемпературной техники эксперимента стало возможным применение и количественных методов ДТА (ДСК), например, для определения теплоемкостей неорганических и органических соединений в широком температурном интервале - от  $+500$  до  $-180^\circ\text{C}$  (Топор, Мельчакова, 1982; Peggol, 1974).

Принципиально все приборы для низкотемпературного ДТА состоят из двух частей: блока держателя, образца и эталона с охлаждающей (нагревательной) системой, измерительных термомпар, включенных как обычно по дифференциальной схеме с выводом холодных спаев на пирометр Курнакова или самописец для регистрации кривых ДТА, Т и т.д. (Берг, 1969). Низкотемпературные ДТА установки при конструировании имеют свою специфику, связанную с охлаждающей системой и со свойствами материалов, из которых изготавливаются термомпары. Необходимо отметить, что для низких температур ( $-100^\circ\text{C}$ ) ЭДС, развиваемая термомпарами, сильно падает, что сказывается на чувствительности, т.е. величине записываемых термических эффектов. Обычно применяют до  $-160^\circ\text{C}$  термомпары из хромель-алюмеля, медь - константана, железо - константана. Для тем-

ператур ниже  $-160^{\circ}\text{C}$  применяются термопары только из железо - золота. Для измерения температур  $-253^{\circ}\text{C}$  хорошо подходит термопара из железо - иридия (Анатычук, 1979).

В низкотемпературных ДТА установках для успешной работы имеет очень большое значение удобная конструкция охлаждающего устройства блока с образцом и инертным веществом. Обычно различные варианты систем охлаждения аналогичны тем, которые используются в низкотемпературной физике и в криогенной калориметрии. В ранних конструкциях низкотемпературных ДТА установках охлаждающая система состояла из сосуда типа Дьюара, куда наливались в качестве охлаждающей среды смесь твердой углекислоты с ацетоном, фреон и другие охлаждающие растворы, состоящие из смеси солей со спиртом и т.д. В последующих разработках для охлаждения стали применять жидкий азот.

В сосуд Дьюара с жидким азотом помещался цилиндрический алюминиевый или медный блок подходящих размеров с двумя отверстиями, куда помещались две пробирки с образцом и инертным веществом. На блок наматывался нагреватель сопротивления из нихрома. Степень нагрева блока регулировалась напряжением от автотрансформатора, и таким образом выбиралась температура опыта. В пробирку с изучаемым и инертным веществом помещались спай дифференциальной термопары, концы которой, будучи выведены из сосуда Дьюара наружу, подключались к регистрирующему устройству (самописец, пирометр Курнакова). Термическая установка, основанная на таком принципе для работы при температурах  $-190 - +150^{\circ}\text{C}$ , показана на рис. 32 (Мальцев, 1963).

Особенность ее заключается в том, что в сосуд Дьюара с жидким азотом для целей гомогенизации температуры опускался еще один дополнительный маленький сосуд Дьюара без азота, куда и помещался блок с термопарами и веществом. Калибровка для определения величины теплового эффекта осуществлялась по эффекту Джоуля.

Однако на такого рода статистических низкотемпературных установках ДТА иногда на выходах термопар из блока образовывался иней в результате конденсации влаги из воздуха, что приводило к неточности измерения температур и нестабильности базовой линии ДТА. Для устранения инея необходимо применить вакуум или продувку сухим газом пространства блока с изучаемым веществом.

Другой принципиальный тип установки низкотемпературного ДТА состоит из системы нагрева спиральным нагревателем, запрессованным тем или иным способом в корпус блока с образцом и инертным веществом, и его охлаждения при помощи жидкого (газообразного) азота, циркулирующего вокруг блока по обмотанному на нем змеевику (Vassallo, Harden, 1962). Охлаж-

дающий газообразный азот (хладоген) подается из сосуда Дьюара с жидким азотом; скорость его циркуляции в змеевике обеспечивается быстротой его испарения в сосуде Дьюара, куда погружается специальный нагреватель с ручной или автоматической регулировкой нагрева. Для контроля скорости испарения жидкого азота в сосуде Дьюара предусмотрена арматура с манометром для наблюдения за давлением.

Такой способ охлаждения (нагрева) удобен и обеспечивает быстроту перехода от нагревания к охлаждению во время проведения опытов, а также дал возможность более точно определить температуры. Такой метод охлаждения (нагрева) в современных ДТА установках общепринят и получил конструктивное оформление при изготовлении серийных приборов.

Одна из первых в мировой практике такого рода низкотемпературная установка для ДТА анализа была сконструирована в СССР (Щуринов, Вольнова, 1952). Как видно из рис. 33, низкотемпературная установка ДТА состоит из следующих частей: блок с термопарами из алюминиевого цилиндрического корпуса 1, по образующей которого нарезана металлическая резьба, на цилиндр горячей посадкой надета рубашка 2. Резьба корпуса как бы образует змеевик, по которому проходит жидкий азот, поступающий в дно 3 корпуса по медной трубке. Испаряясь, азот охлаждает блок как со стороны дна, так и с периферии.

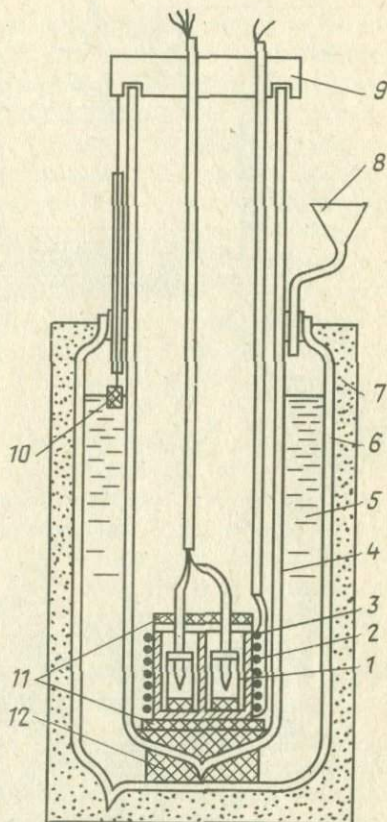


Рис. 32. Установка ДТА для низких температур: 1 - контейнер с веществом, 2 - нагревательная спираль, 3 - медный блок, 4 - внутренний сосуд Дьюара, 5 - жидкий азот, 6 - внешний сосуд Дьюара, 7 - вата, 8 - воронка для добавления жидкого азота, 9 - крышка из поропланта, 10 - указатель уровня хладагента, 11 - корковая изоляция блока, 12 - подставка из пробки

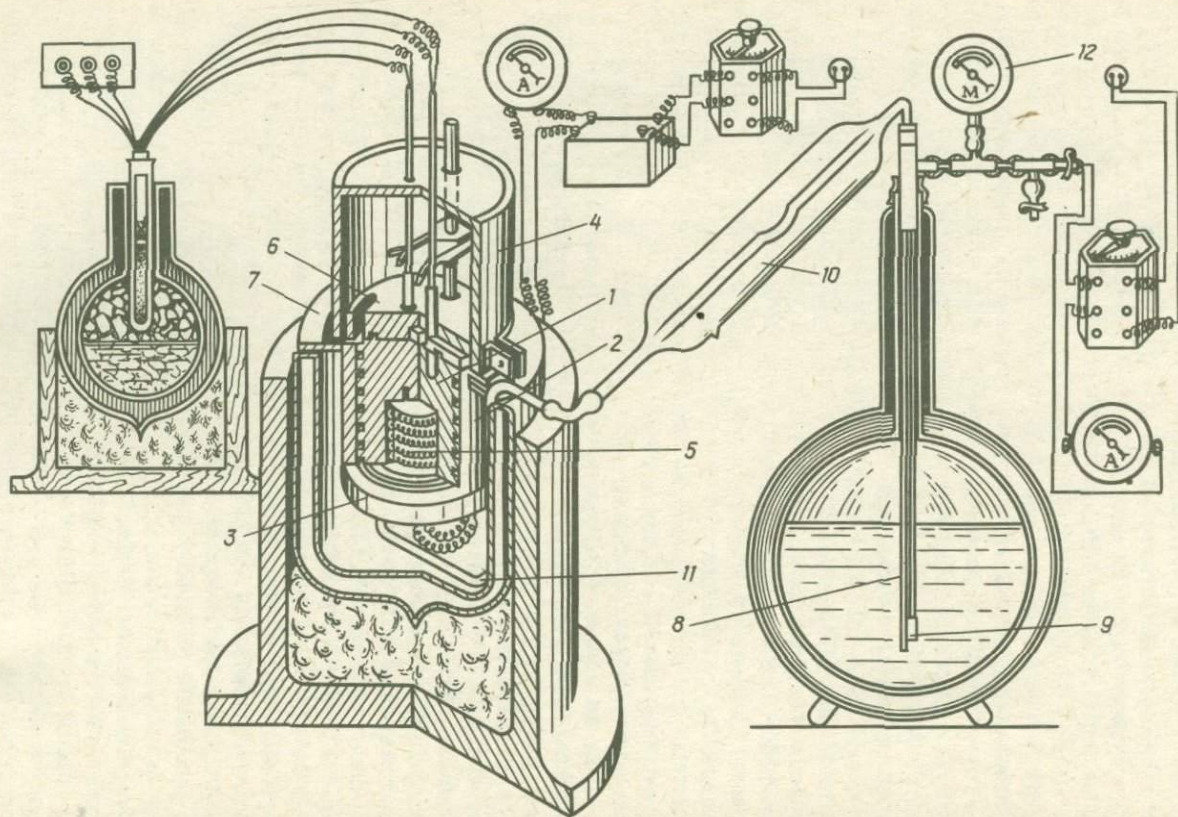


Рис. 33. Установка ДТА для низких температур с динамическим охлаждением

Верхнюю часть блока покрывают колпаком 4, состоящим из двух половин. Колпак изготовлен из плексигласа. Пары азота вытесняют из-под него атмосферный воздух. Тем самым устраняется возможность конденсации влаги на термopарах, крышке блока и пробирках с веществом.

В нижней части корпуса блока высверлено отверстие диаметром 24 мм и глубиной 21 мм. В это отверстие вставлен нагревательный патрон 5. Он представляет собой алюминиевую болванку, на которую намотана лента из нихрома, изолированная слюдой от болванки и корпуса блока. Нагреватель рассчитан на 12 В и 20 А. Такая конструкция нагревателя обеспечивает быстрое повышение температуры (за 7 мин от  $-150$  до  $+300^{\circ}\text{C}$ ) и равномерное (по времени) нагревание блока.

Чтобы оба спая термopар равномерно охлаждались (или нагревались), в торцовой части блока высверлены два отверстия на одинаковом расстоянии от центра. В эти отверстия вставляют небольшие тонкостенные пробирки, содержащие эталон и исследуемое вещество. Пробирки вставляются в металлическую разрезную крышку 6.

При работе блок подвешивают на закраинах 7, так что вся нижняя его часть погружается в сосуд Дьюара. В другой металлический сосуд Дьюара с жидким азотом опущена медная трубка 8 и небольшой электронагреватель 9. При включении последнего часть азота испаряется, и в сосуде Дьюара создается избыточное давление, под действием которого жидкий азот поднимается по медной трубке 8 и через стеклянную дьюаровскую трубку 10 поступает в трубку 11 микроблока. Скорость протекания жидкого азота (скорость охлаждения) можно легко регулировать, изменяя избыточное давление, измеряемое небольшим манометром 12. Концы термopар термостатированы в небольшом сосуде при  $0^{\circ}\text{C}$  (лед и вода) и выведены к клеммам для подключения к регистрирующему пирометру Курнакова или к усилителю постоянного тока и двухканальному самописцу. Приведенная схема изготовления низкотемпературной установки ДТА может быть собрана в лабораторных условиях с учетом конкретных целей и задач исследования. Важное преимущество этой установки заключается в том, что нет необходимости в вакуумной системе для устранения конденсации влаги и образования инея на термopарах при низких температурах и т.д.

В низкотемпературном методе ДТА в последнее время возникла необходимость работы с малыми массами порядка нескольких миллиграммов, обычно такие количества получаются при проведении синтеза новых органических веществ и т.д. С другой стороны, как это следует из теории ДТА, малые навески дают возможность быстро изменять нагрев на охлаждение:

кроме того, можно добиться точной изотермической температуры, при которой изучаемое вещество выдерживают длительное время для непосредственного наблюдения, например, под микроскопом, фотографируют его и т.д.

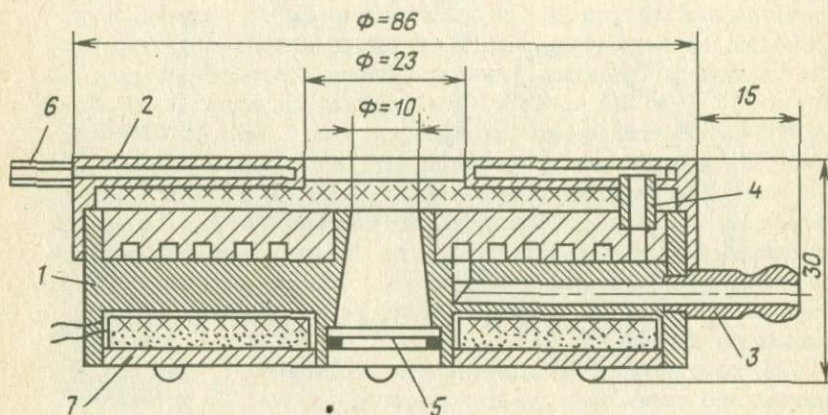


Рис. 34. Универсальный охлаждающий нагревательный столик

Малые количества вещества ускоряют получение кривых ДТА за несколько минут (5–20) и в связи с отсутствием больших градиентов гарантируют более точное измерение во время, например, плавления, физических превращений и т.д.

Для этой цели на основании вышеописанной дифференциальной термической установки для низких температур была сконструирована ДТА установка для малых масс для записи тепловых эффектов фазовых превращений с одновременным наблюдением и микроструктуры фаз под поляризационным микроскопом, работающая в диапазоне температур  $-150 - +300^{\circ}\text{C}$  (Вольнова, 1953; Цуринов, Вольнова, 1952). Особенностью этой установки ДТА является универсальный нагревательно-охлаждающий столик, который располагается под объективом микроскопа и обеспечивает устранение опасности конденсации влаги из воздуха на объективе и предметном столике, что обычно бывает при низких температурах.

Универсальный столик (рис. 34) представляет собой металлический латунный корпус 1 с полой крышкой 2, имеющей двойное дно. Внутри корпуса расположен улиткообразный канал, по

которому циркулирует жидкий азот, поступающий через входной рожок 3. Из корпуса испарившийся жидкий азот по отводной трубке 4 попадает в пространство между двумя стенками столика. В центре крышки имеется отверстие, в которое входит объектив. В зазор между объективом и крышкой проходит газообразный азот, создающий защитную атмосферу вокруг объектива и шлифа, что предупреждает конденсацию влаги. Конусообразное отверстие в дне столика, через которое освещается микрошлиф, закрывается стеклышком 5 для предупреждения воздушных конвекционных токов.

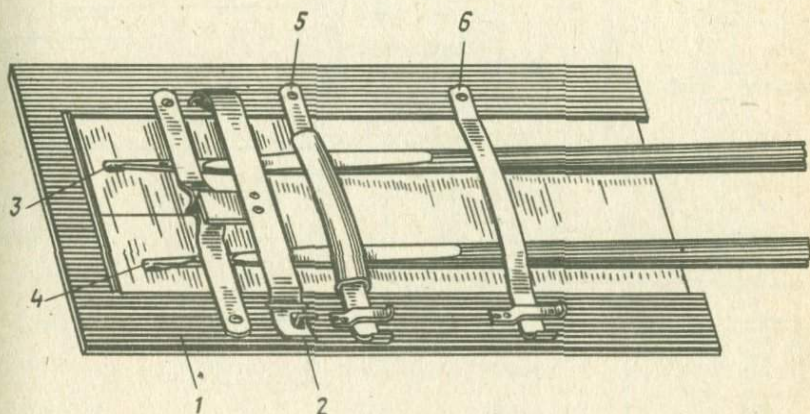


Рис. 35. Рамка для крепления микротермопар

Часть паров азота подводится через отвод 6 в пространство между конденсорной линзой и оптическим стеклышком столика, омывая непрерывно и эту часть оптической системы. В нижней части корпуса столика вмонтирован электронагреватель 7 с изолированными выводными контактами. Во время работы столика предметное стекло с объектом и термопарой вносится в него через специальную прорезь.

Остановимся подробнее на технике записи термограмм непосредственно с микроскопического препарата. Для этого рассмотрим прежде всего способ крепления микротермопар на изучаемом участке препарата. Как видно из рис. 35, предметное стекло окантовывается специальной металлической рамкой 1, на которую крепится пружинный зажим 5. При помощи этого зажима прочно фиксируется положение спаев простой 3 и дифференциальной 4 термопар на микроскопических препаратах, содержащих

объект исследования и эталон. Спаи термопар, сделанные из проволоки 0,2 мм, раскатаны на вальцах до 0,05 мм. Это позволяет помещать спаи непосредственно на исследуемый участок вещества, закрывая его затем покровным стеклышком, как это принято в обычной технике микроструктурных исследований в проходящем свете.

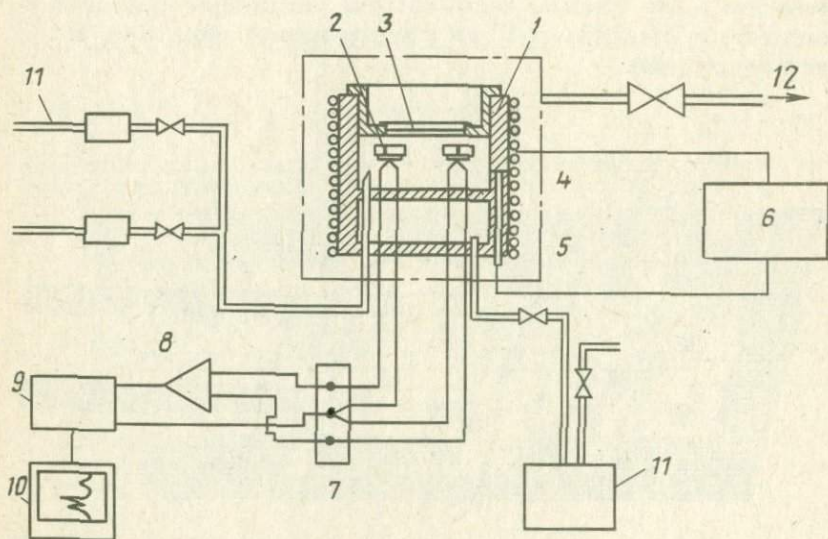


Рис. 36. Схема современной установки ДТА: 1 - блок, 2 - тигли для образца и инертного вещества с дифференциальными термопарными спаями, 3 - смотровая крышка, 4 - нагреватель, 5 - термопара регулировки нагрева, 6 - программный регулятор температуры, 7 - выходы концов дифференциальной термопары, 8 - усилитель, 9 - установка нуля, 10 - самописец, 11 - сосуд Дьюара с жидким азотом, 12 - газ для продувки, 13 - вакуум

Исследуемое вещество и эталон разделялись вдоль покровного стекла миниатюрной стеклянной перегородкой (в виде стеклянной палочки) длиной 15 мм и диаметром 0,1 мм. Таким образом, образовывались как бы две микроюветки с общей стенкой плотно закрытые сверху покровными стеклами. Дополнительное крепление каждой из термопар на исследуемом препарате и эталоне (в микроюветках) осуществляется при помощи зажимов 5 и 6.

Поместив подобного рода рамку с исследуемым микропрепаратом и эталоном в охлаждающий столик (как это было описано выше), мы имеем возможность вести запись термограмм на

пирометре Н.С.Курнакова одновременно с фиксацией микроструктурной картины непосредственно около спая термопары.

Таблица 4

Стандартные вещества для калибровки при низких температурах (Vassalo, Harden, 1962; Redfern, Treherne, 1971)

Соединение	Температура пере- хода, °С	Теплота, Дж/г
Вода	0,00 (плав.)	81,6
Циклогексан	-6,50 (плав.)	6,15
WF <sub>6</sub>	-8,2 (прев.)	1,58
[Ni(NH <sub>3</sub> )](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-30,0 (прев.)	1,7
Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	-48,96 (прев.)	1,78
Н-октан	-56,8 (плав.)	-
Циклогексан	-86,06 (прев.)	19,2
Н-гексан	-94,5 (плав.)	-
Н-гептан	-129,5 (плав.)	-
Н-бутан	-135,0 (плав.)	-
Циклопентан	-151,2 (прев.)	16,6
Циклопентан	-135,0 (прев.)	-
Циклопентан	-96,6 (плав.)	-
KNPO <sub>4</sub>	-151,9 (прев.)	0,085

Детальное описание нагревательно-охлаждающего столика и его монтаж на поляризационном микроскопе приводятся в литературе (Суринов, Вольнова, 1952).

Фирма "Меттлер" выпустила охлаждающе-нагревательный столик FR-52 для температур -20 - +300°C. Столик подключен к электронному регулирующему температуру устройству и предназначен для измерения температур плавления органических, полиморфных, фармацевтических веществ, жидких кристаллов и других химических соединений из малых навесок. Точность измерения температуры плавления ±0,1°C осуществляется при помощи термометра сопротивления. Скорость нагрева и охлаждения составляет ±0,2-1,0°C/мин. Температура образца читается

на световом дисплее и одновременно может фиксироваться на бумаге самописца. Запись кривой ДТА не предусмотрена.

Основные принципы работы современных низкотемпературных установок ДТА подробно описаны в литературе (Pope, Iudd, 1977; Redfern, 1972). В настоящее время все низкотемпературные серийные приборы для ДТА, работающие в области температур  $-180 - +500^{\circ}\text{C}$  и выше, основаны на динамическом принципе охлаждения (нагрева) медного или серебряного блока с расположенным в нем изучаемым веществом и термопарой жидким газообразным азотом. Предусмотрена вспомогательная аппаратура для продувки инертным газом, создания вакуума, программного нагрева и т.д. (рис. 36; Pope, Iudd, 1977).

Многие фирмы предусматривают низкотемпературные приставки для серийных приборов ДТА (ДСК), предназначенных для температур от  $-180$  до  $550^{\circ}$  ( $700^{\circ}\text{C}$ ).

Температурная и калориметрическая калибровка термопар в приборах ДТА для низких температур проводится главным образом по температурам плавления или физического превращения органических веществ (табл. 4), а также при помощи эффекта Джоуля (Мальцев, 1963; Harnelin et al., 1979). Набор веществ, подходящих для калибровки при низких температурах, очень ограничен, поэтому калибровка по эффекту Джоуля часто является единственно возможной, несмотря на некоторые ее недостатки (Егунов, 1982).

#### Применение метода ДТА под давлением

Методом ДТА под давлением можно исследовать различные химические соединения, минералы, металлы, цементы, полимерные материалы, фазовые диаграммы, равновесия твердое  $\longrightarrow$  жидкое, твердое  $\longrightarrow$  газ, а также явления плавления и полиморфные превращения (Satava, 1971).

Приборы ДТА под давлением подразделяются в зависимости от целей и задач исследования на следующие категории: приборы, где исследования проводятся в запаянных ампулах — тиглях под давлением, генерируемые во время нагрева парами, которые выделяет само нагреваемое вещество; приборы, где давление производится газом, который подводится из обычных лабораторных баллонов с сжатым газом и действует непосредственно на изучаемую систему. Регистрация обнаруживаемых термических эффектов в установках высокого и сверхвысокого давления производится по обычным схемам ДТА.

Очень важные реакции дегидратации, диссоциации твердых тел, реакции гидротермального синтеза, гипсов, цеолитов и т.д. (т.е. реакции, протекающие в присутствии газовой фазы — паров воды) очень удобно изучать методом ДТА с проведением

опытов в запаянных ампулах или тиглях - автоклавах специальной конструкции. Такие запаянные стеклянные ампулы выдерживают сравнительно небольшое давление 50 МПа при 200-500°C, превышение которого ведет к разрыву ампулы, разбрызгиванию содержимого, нанесению ущерба ДТА установке, опасно для исследователя (см. приложение 1).

В настоящее время такие ампулы малого объема 0,5 см<sup>3</sup> изготавливаются из специального стекла, выдерживающего давление образующихся газов (паров воды) до 60 МПа (500°C). Очень удобно работать с такими стеклянными (кварцевыми) запаянными ампулами, помещая их в специальные держатели, изготовленные из не дающих окалины сплавов, пла-

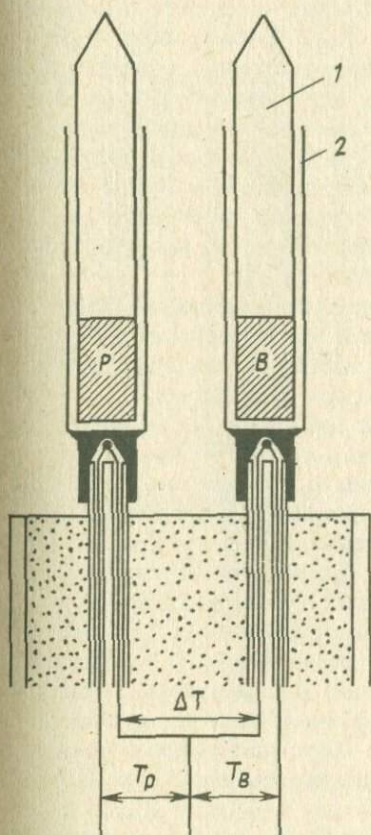


Рис. 37. Запаянная стеклянная ампула (1), установленная в держателе (2)

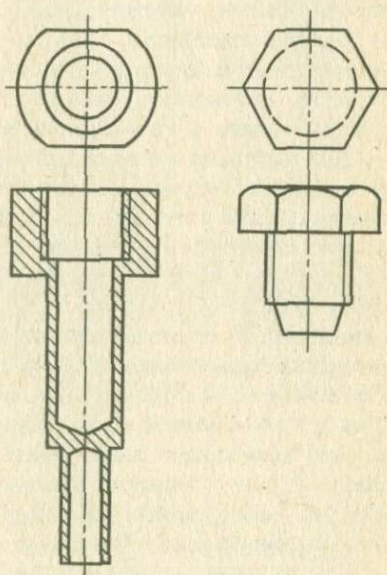


Рис. 38. Автоклав для ДТА с крышкой, установленной на горячем спае термопары

тины или из керамики типа  $Al_2O_3$  (рис. 37). Сами держатели

с уже вставленными запаянными ампулами насаживаются на горячий спай дифференциальной термопары в печах термических установок на месте обычных тиглей без какой-либо переделки прибора ДТА (Gäuman, 1966).

Необходимо подчеркнуть, что стеклянные ампулы должны быть хорошо отшлифованы и плотно установлены в металлические держатели для обеспечения хорошего термического контакта между стенками и ампулами. Хорошие термические контакты необходимы для получения воспроизводимых кривых ДТА.

При проведении опытов необходимо добиваться, чтобы массы обеих тиглей и держателей для изучаемого и инертного веществ были одинаковыми. Только в этом случае базовая линия будет горизонтальной, что необходимо для количественных определений методом ДТА. Иногда для избежания коррозии ампул и металлических держателей в печи ДТА установки, где установлены тигли с держателями, необходимо создавать инертную атмосферу из азота, аргона и т.д. В таких запаянных ампулах изучают также физические превращения, как например плавление или реакции синтеза между твердыми соединениями без доступа кислорода, такими, как сульфиды, теллуриды и т.д.

Иногда стеклянные ампулы с изучаемым веществом перед запаиванием вакуумируют и наполняют подходящим газом: кислородом, аргоном, азотом и т.д. Во избежание коррозии стекла ампулы можно изготавливать из платины, золота и т.д.

Для изучения дегидратации солей, минералов, содержащих воду и другие летучие компоненты, очень удобно пользоваться специальными тиглями типа маленьких автоклавов, которые также насаживаются на горячий спай термопары, расположенный вертикально в печах термических установок типа дериватографа (рис. 38; Cullman, Schuster, 1982). Такие тигли-автоклавы изготавливают из титана или специальных тугоплавких сплавов, выдерживающих большое давление при температурах 500–600°C без деформации корпуса. Для полной герметизации и устранения утечки газообразной фазы (паров воды) при повышении температуры необходимо завинчивать такие тигли-автоклавы специальными конусовидными крышками с подходящими прокладками, как это делается при работе при больших давлениях (Граменицкий, Котельников, 1984).

Для изучения гидротермальных процессов, например синтеза силикатов, был предложен специальный для этой цели разборный тигель-автоклав и монтаж его ДТА схемы в вертикальную печь (Satava, 1971). Автоклав состоит из следующих составных частей (рис. 39): 1 – корпус из металла, 2 – конусообразный обтюратор из металла с отверстиями для трех керамических соломок для вывода проводов термопары, 3 – нажимная гайка для герметического закручивания обтюлятора и цилиндрической

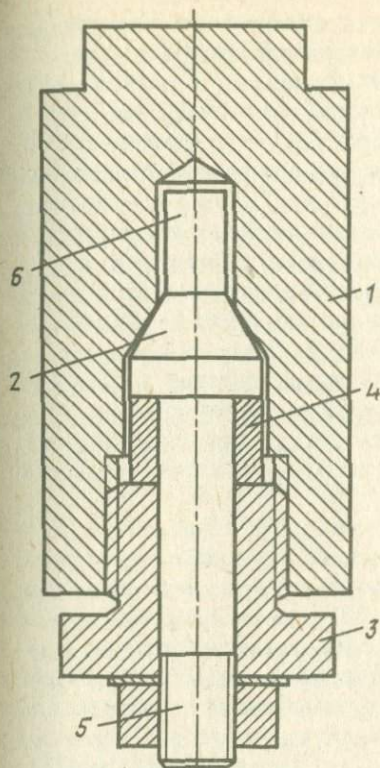


Рис. 39. Автоклав ДТА для гидротермальных реакций

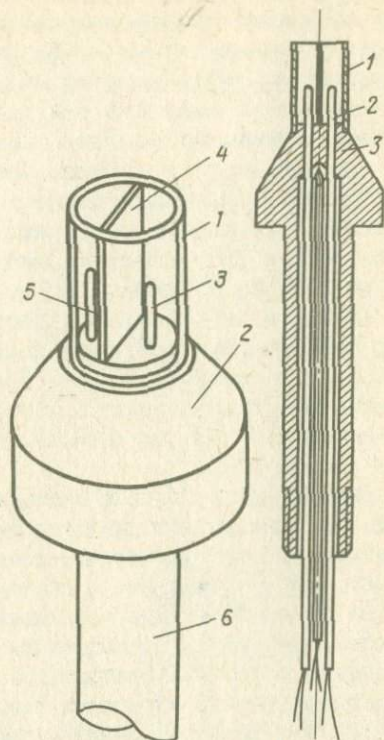


Рис. 40. Схема монтажа термопар для автоклава: 1 - цилиндрический тигель, разделенный на две части; 2 - обтюратор, 3 - горячие спаи термопар, 4 - выходы холодных спаев термопар, 5 - перегородка, 6 - держатель

камеры с образцом и инертным веществом (эталон); 4 - кольцо-прокладка ( $Al_2O_3$ ) 5 - винт вытяжной для разбора автоклава, 6 - тигельдержатель. Реакционная цилиндрическая камера (рис. 40) разделена перегородкой на две части. В одной части размещается изучаемый образец, в другой - инертное вещество ( $Al_2O_3$ ) и горячие спаи, как обычно, в ДТА включенные по дифференциальной схеме. Горячие спаи для предохранения их от коррозии и утечки газов при давлении защищены керамическими чехлами. Проволоки дифференциальной термопары выведены нару-

жу из автоклава через керамические двухканальные соломки 7; для измерения температуры во время опытов предусмотрена простая термопара, горячий спай которой находится в верхней части обтюлятора. Концы термопар подключены через усилитель постоянного тока к самописцу для регистрации ДТА и температурной кривой. Изучаемое вещество помещается в отделение реакционной камеры для образца и заливается водой на 1/2, 1/4 высоты. Обтюратор плотно закручивается зажимной гайкой, после чего автоклав устанавливается в центре гомогенной температурной зоны печи в ДТА установке, которая во время опыта нагревается линейно программным регулятором со скоростью 5–10град/мин.

Давление паров воды при достижении равновесия жидкость – пар определяется по степени заполнения водой тигля (1/2, 1/4 и т.д.) с точностью 10–20% (Граменицкий, Котельников, 1984). Таким образом, давление в автоклаве фактически определяется температурой, которая берется, как обычно, по излому восходящей кривой ДТА.

Для получения точных значений температур и давления для реакций дегидратации, диссоциации и т.д. необходимо провести соответствующую калибровку конкретного автоклава по аналогии с тем, как это делается в обычном ДТА, где калибровка проводится по температурам плавления хорошо изученных твердых веществ. При работе с конкретным автоклавом для ДТА также необходимо построить температурный калибровочный график по температурам хорошо изученных реакций дегидратации под давлением водяных паров, записанных на ДТА кривой. Хорошей калибровочной системой является моногидрат сульфата лития ( $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), который при 232,8°C и 2,67 МПа терпит превращение, находясь в равновесии с безводной солью  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  (Rollel, Bouziz, 1972). Записав кривую ДТА для этой реакции, можно получить надежную реперную точку для температуры и давления. Определив еще две или три температурные точки по хорошо изученным системам соль – вода или минерал – вода, можно построить калибровочный график зависимости температуры от давления. Как и в обычном методе ДТА, такой график будет действителен только для конкретных ДТА установок, тиглей, автоклавов, скорости нагрева, степени заполнения водой и т.д. Преимущество таких тиглей-автоклавов перед просто запаиваемыми ампулами из стекла, платины и т.д. состоит в том, что они разборные и могут после работы легко вычищаться. Для избежания коррозии материала, из которого они сделаны, внутренняя часть автоклавов может быть электролитическим или другим путем покрыта тонким слоем платины, золота, серебра. Исследуемое вещество можно запаивать в небольшие цилиндры (ампулы) и помещать в автоклав. Однако форма записанных ДТА кривых из-за плохого термичес-

кого контакта между стенками такой вставной ампулы и стенками автоклава иногда будет плохо воспроизводимой.

В настоящее время тигли-автоклавы для ДТА установок делаются с небольшим объемом ( $\sim 0,5 \text{ см}^3$ ), выдерживающие давление 50 МПа при 500–600°C.

Количество твердого вещества, например, для растворения или дегидратации может быть 2–5 мг, что вполне достаточно для получения во время опыта на современных ДТА необходимой чувствительности для записи большого пика ДТА для количественных определений термохимических констант. Существуют и другие типы тиглей-автоклавов для ДТА установок, конструкция которых зависит от целей и задач исследования (Kessis, 1970).

На рис. 41 показана установка ДТА, работающая также под давлением для изучения дегидратации или гидратации гипса и других аналогичных процессов в присутствии воды (Eugaud et al., 1967). Такая установка ДТА очень подходит для моделирования процессов растворения минералов в гидрометаллургии. Автоклав размером  $160 \text{ см}^3$  соединен с точным манометром и краном, регулирующим давление в автоклаве. Холодные концы дифференциальной термопары выведены из автоклава и подключены к самописцу для записи кривых ДТА и Т. Горячие спаи термопары находятся в отверстиях – в блоке для изучаемого и инертного вещества ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Автоклав помещается в печь, которая нагревается со скоростью  $5^\circ\text{C}/\text{мин}$  до температуры  $300^\circ\text{C}$  и давле-

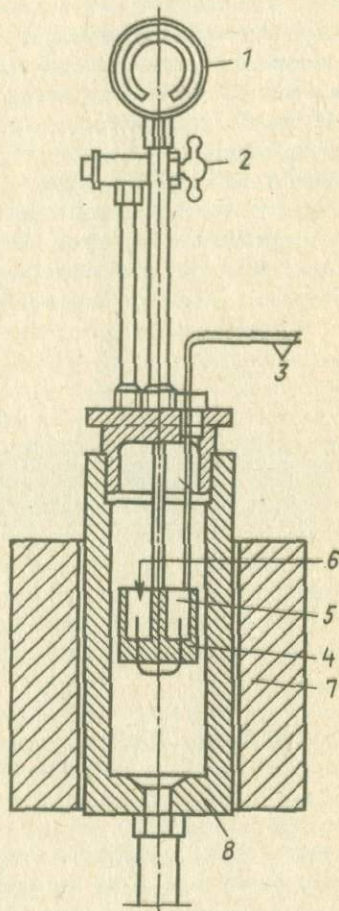


Рис. 41. ДТА установка под давлением для изучения реакций дегидратации: 1 – манометр, 2 – регулировочный кран, 3 – спай термопар, 4 – блок, 5, 6 – образец, инертное вещество ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ); 7 – печь, 8 – автоклав

ния, необходимого для изучения системы гипс - вода, 0,5 МПа. Отверстие в блоке для размещения образца и инертного вещества размером 10 мм в диаметре, 20 мм высотой заполняется 2 г гипса с водой. Давление водяных паров в автоклаве, образующееся в результате дегидратации гипса или испарения избытка воды, может быть проконтролировано манометром и отрегулировано краном.

Недостаток описанных ДТА установок состоит в том, что давление в реакционном объеме (ампулах) не поддается прямому удобному экспериментальному контролю.

В другом типе установок ДТА, позволяющих проводить различные реакции при контролируемом (заданном) давлении при разных температурах, осуществляется подвод в блок ДТА с изучаемым и инертным веществом подходящего газа под давлением из лабораторных баллонов. Особенностью конструкции такой установки ДТА для работы под давлением является цилиндрический вытянутый автоклав, помещаемый в печь прибора ДТА взамен

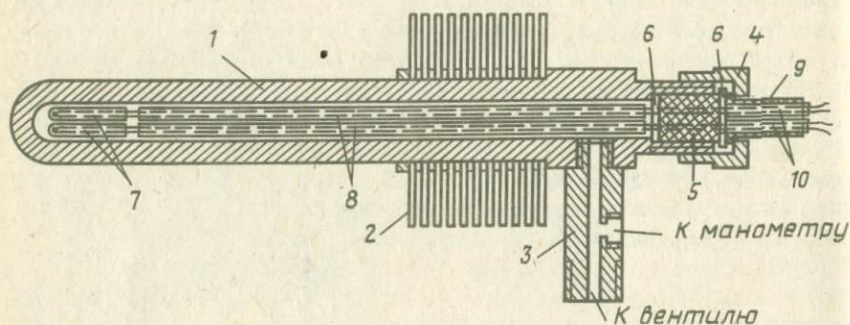


Рис. 42. Сосуд-автоклав для проведения термографических исследований под давлением

обычного блока с образцом и инертным веществом (рис. 42). Корпус автоклава 1 из нержавеющей стали, выдерживающий давление до 10 МПа при 1000°C, служит одновременно массивным блоком для уменьшения колебания (неравномерности) температуры в изучаемом веществе и эталоне. Один конец автоклава закрыт, на другом конце находится медный радиатор для его охлаждения 2.

Таким образом, температура в зоне накидной гайки из латуни 4 не превышает 60-80°C. Назначение накидной гайки - осуществлять сжатие резиновой прокладки в виде пробки 5 двумя круглыми пластинками 6 из гетинакса. Пробка при этом стре-

мится разжаться и плотно прилегает к стенкам автоклава, обеспечивая необходимую герметизацию. Внутри автоклава находятся провода дифференциальной термопары, заключенные в две двухканальные фарфоровые трубки 8. Горячие спаи термопары размещаются в двух герметических микротиглях из кварцевого стекла для образца и инертного вещества ( $\sim 200$  мг). Холодные концы термопар выведены наружу из автоклава через отверстия в гетинаксовых пластинках 6, проходят через резиновую пробку 5, при завинчивании накидной гайкой 4 внутри автоклава получается полная герметизация. Холодные провода термопар помещаются в изолированные трубки из хлорвинила и подключаются к пирометру Курнакова, возможно также через усилитель к двухканальному самописцу для записи, как обычно, ДТА и Т кривых. В корпусе автоклава запрессован штуцер 3 для соединения через капилляр с редуктором и манометром для регулировки давления газа азота, аргона,  $\text{CO}_2$  и т.д., находящихся под давлением 15 МПа в обычном лабораторном баллоне; 7 - печь.

После взвешивания и размещения изучаемого вещества и инертного вещества ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) в тигельках автоклав устанавливается в зависимости от конструкции печи прибора ДТА в вертикальном или горизонтальном положении и нагревается линейно со скоростью 5–10°C/мин. Перед началом опыта в автоклав напускается газ из баллона с заданным давлением, которое должно сохраняться все время в течение опыта. Давление считывается с манометра, установленного на редукторе, и точность показания должна быть проверена по эталонному манометру. Для очень малых давлений необходимо подключение дополнительного манометра типа Мак-Леода. Записанные кривые под давлением имеют вид, как и полученные в обычном ДТА, однако площади под ДТА меньше.

При помощи излома кривой ДТА и температурной кривой довольно точно можно отметить температуру начала диссоциации, дегидратации и т.д., при этом на Т кривой получается характерная для такого рода процессов горизонтальная площадка. Если давление в автоклаве повысить, то излом на полученной кривой ДТА покажет другую температуру. Если проводить нагрев при разных заданных давлениях (P), то будут отмечены и разные температуры (T) диссоциации, дегидратации и т.д. Реакции диссоциации под давлением на вышеуказанном приборе изучались на примере  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и т.д. Зная P и T, можно применить уравнение Клаузиуса - Клапейрона для определения изучаемой реакции:

$$\lg P = \frac{\Delta H}{4,576 T} + C^t$$

Точность определения  $\Delta H$  зависит от точности определения тем-

пературы ( $T$ ) на кривой ДТА и заданного давления ( $P$ ), считываемого с манометра. Надо иметь в виду, что эксперименты реально проводятся при ряде упрощенных допущений. Так, например, для изучения реакции дегидратации в автоклаве образуется газообразная фаза в виде паров воды, давление которой во время опыта уравнивается давлением газа азота (аргона), что термически не совсем корректно. Однако многочисленные опыты на разных веществах показывают, что ошибки незначительны и вполне допустимы для практических целей.

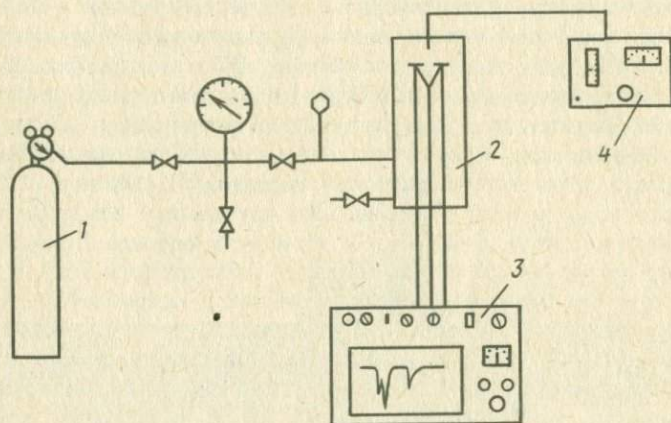


Рис. 43. Общая схема ДТА под давлением

Для получения количественных результатов необходимо проградуировать на бумаге самописца температурную шкалу по известным реакциям дегидратации и т.д., имеющим место в самом автоклаве, близким к условиям протекания реального опыта.

Ниже показан прибор ДТА для работы под давлением, создаваемым также азотом из баллона. Этот прибор принципиально не отличается от уже описанного, однако конструктивно он выполнен в современном исполнении несколько иначе (Williams, Wendland, 1973).

На рис. 43 показан баллон со сжатым азотом (60 МПа) с манометром 1 и необходимой арматурой для подачи и регулировки давления газа в печи с блоком ДТА-2, в котором размещены тигли для изучаемого и инертного веществ с горячими спаями дифференциальной (комбинированной) термопары. Холодные концы термопары герметизированы и выведены из печи и подключены к самописцу 3, где на бумаге регистрируется ДТА кривая

и по откалиброванным отметкам показывается температура в образце во время опыта. Программный регулятор 4 обеспечивает плавный нагрев печи с ДТА блоком со скоростью  $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ .

Схема самого блока под давлением показана на рис. 44, 1 – блок (автоклава) цилиндрической формы (104 мм – внешний диаметр), выдерживающий высокие давления. Внутренний диаметр блока, где размещены тигли для образца и инертного вещества с термопарами 4, имеет диаметр 13 мм, 2 – подвод электропитания для нагревателя 3. Размер тиглей 5 мм по диаметру, 5 – конец трубки для подачи газа под давлением, 6 – прокладка из огнеупорной пластмассы для герметизации автоклава, 7 – основная массивная плита, на которой размещается автоклав и привинчивается болтами (на рис. не показано), 8 – кран для подвода и регулировки подачи газа, 9 – герметизированный разъем для подключения выводов термопар, идущих к самописцу.

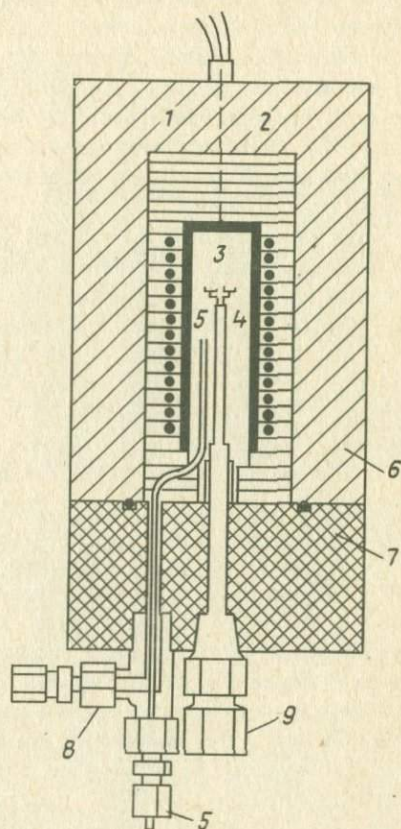


Рис. 44. Блок для давления с термопарами ДТА

Калибровка температурной шкалы ( $X$ ) проводится по точке плавления индия ( $156,7 \pm 0,4^{\circ}\text{C}$ ). Площадь по кривым ДТА уменьшается с возрастанием давления. Проведенные специальные опыты по плавлению индия показывают, что для давления 12,6 МПа площадь ДТА меньше на 56%, чем соответствующая для давления 0,1 МПа.

Для температур  $1000^{\circ}\text{C}$  и давления 500 МПа или  $1500^{\circ}\text{C}$  и 50 МПа фирма "Нетцш" серийно выпустила прибор с автоклавом высокого давления для монтажа его в термической установке ДТА 404/3/6 (Klinger, 1973). Прибор вначале был пре-

дизаинован для проведения реакции гидрирования водородом, в частности для получения  $MgH_2$ ,  $LiAlH_4$  в присутствии давления, создаваемого газами: кислородом, азотом, а также и другими некоррозионными газами. В связи с прогрессом изготовления устройств высокого и сверхвысокого давления для экспериментальной минералогии с передающим давлением на изучаемое вещество сжатым газом или типа цилиндр – поршень стало возможным достичь давления  $150 \cdot 10^4$  МПа и больше. Такие установки представляют большой интерес для монтажа на их основе ДТА схем для изучения под большим давлением твердофазных переходов плавления металлов, полимеров, жидких кристаллов и т.д. (Turner, 1973).

При изготовлении установок ДТА сверхвысокого давления трудно не только получить и удержать высокое давление длительное время, необходимое для проведения опыта, но и сложно вводить горячие спаи термпары в изучаемое вещество и в зону высокого давления. Внешняя форма записанных при таких высоких давлениях ДТА кривых может быть сильно искажена разными трудно учитываемыми помехами, такими, как трение, перепад температур в изучаемом веществе и т.д.

В литературе приводятся сравнительно немногочисленные описания установок ДТА для сверхвысоких давлений. Для изучения плавления селена и теллура в приборах ДТА сверхвысокого давления цилиндр – поршень до  $4 \cdot 10^3$  МПа и температуры  $636^\circ C$  была смонтирована установка. Особенность ее заключается в том, что по достижении желаемой температуры, которая поддерживается постоянно, специальная форма и расположение спаев дифференциальной термпары в изучаемом веществе, находящемся под большим давлением, были сконструированы таким образом, что изменение давления не сказывалось на точности измерения температуры (Cohen et al., 1966). Для давлений  $10^4$  МПа и  $1100^\circ C$  построена установка ДТА на принципе самоуплотнения тиглей, содержащих твердые и жидкие вещества одновременно. Была изучена фазовая диаграмма  $H_2O$  и  $D_2O$  (Бенделиани, Верещагина, 1969); исследовалась также устойчивость серпентинита и талька при высоких давлениях и температурах (Слущкий и др., 1984). Для жидких кристаллов и полимеров были изготовлены специализированные установки ДТА под большим давлением, описание которых приводится в литературе (Arntz, 1980; Klinger, 1973; Sandrock, 1982).

Для изучения органических соединений, полимеров, жидких кристаллов и были разработаны разные приставки к основным серийным приборам, работающие при высоких давлениях. Для ДСК Дю-Понт для изучения систем жидкость – газ, окисления органических соединений было сконструировано устройство, ра-

ботающее при 650°C и 6,7 МПа. Для ДСК-2 (Перкин-Элмер) разработаны приставки, могущие работать под давлением  $\sim 230 \cdot 10^3$  до  $600 \cdot 10^3$  МПа при температурах от -20 до 200, 600°C.

## Глава УГ

### ПРИМЕНЕНИЕ КРИВЫХ НАГРЕВАНИЯ ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ

При изучении неорганических, органических, металлических, минералогических, керамических и систем методом физико-химического анализа широко применяется графическое построение диаграмм состав - свойство фазового состояния (Аносов, 1959).

Для этого используется более 30 физико-химических свойств, таких, как плавление, кристаллизация, плотность, электропроводность, давление и т.д. Одним из наиболее распространенных методов построения фазовых диаграмм является термический анализ (термография), при помощи которого можно изучать зависимость температуры плавления, кристаллизации (затвердевания) вещества от его состава.

Главным экспериментальным приемом определения температур превращений в зависимости от состава и времени является гермометрический аспект термографии (термического анализа), т.е. определение температур и интерпретации температурных (Т), дифференциальных (ДТА) и производных - деривативных (ДТВ) кривых нагревания-охлаждения (Аносов и др., 1971; Rollet, Bouziz, 1972).

Получение кривых нагревания и построение по ним диаграмм плавкости являются первым этапом изучения и ознакомления с новой физико-химической системой и дают, как правило, необходимые и исходные данные для планирования дальнейших исследований и правильного привлечения других методов.

На температурной кривой, записанной на бумаге пирометра Курнакова, дериватографа процесс плавления обозначается горизонтальным участком, соответствующим постоянной температуре до окончания плавления, - инвариантный процесс (рис. 45). Длина горизонтального участка показывает не только наличие эндотермического эффекта, температуру, при которой он имеет место, но и величину эффекта: чем длиннее горизонтальный участок, тем интенсивнее сам эндотермический эффект. На этом основании были предприняты попытки количественного определения теплот плавления для инвариантных процессов (см. рис. 57; Rollet, Bouziz, 1972).

При охлаждении расплава и его затвердевании выделяется тепло – экзотермический эффект, обратный эндотермическому эффекту плавления.

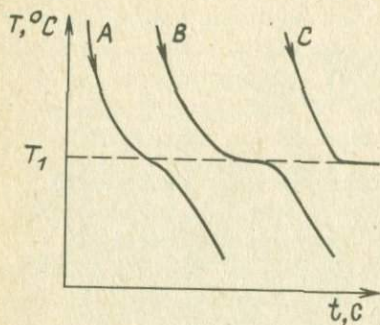


Рис. 45. Кривая нагрева (плавления): А – медленный нагрев, В – скорый, С – идеальный

Особенно это заметно для окислов, силикатов, сульфидов и т.д. у которых при охлаждении плохой отвод тепла из тигля с жидким изучаемым веществом из-за значительной вязкости таких многих классов соединений делает изучение диаграмм состояния только по температурным кривым (охлаждения) затруднительным. В таких случаях для уточнения температур плавления приходится прибегать и к другим методам физико-химических исследований, таким, как рентген, оптический анализ под микроскопом и т.п.

Оптический анализ под микроскопом позволяет наблюдать во время нагревания изучаемое твердое вещество: при какой температуре оно плавится и исчезает из поля зрения, и, наоборот, при какой температуре охлаждения оно снова появляется в поле зрения. Этот способ фазового анализа применим главным образом для прозрачных веществ и невысокой температуры (*Thermomicroscopy of organic compounds, 1982*).

Метод записи кривых время – температура более универсальный, так как по форме и величине горизонтальной площадки полученных кривых или даже по незначительному излому можно определять температуры плавления (затвердевания) и вообще фазовые превращения без необходимости выделения и прямого наблюдения самих фаз, возникающих или исчезающих при нагреве (охлаждении) изучаемого вещества. Поэтому непрозрачные, темные, мутные вещества не помеха для применения метода

Теоретически температура плавления и затвердевания для одного и того же вещества должна совпадать. Однако практически при регистрации кривых нагревания, а затем охлаждения имеет место в той или иной степени несовпадение температур этих эффектов. При этом горизонтальный участок плавления (затвердевания) на температурной кривой не всегда четко выражен. Объясняется это главным образом переохлаждением, которое и смещает температуру затвердевания по сравнению с температурой плавления.

кривых нагрева (охлаждения) для построения фазовых диаграмм плавкости.

Принцип геометрического построения диаграмм по данным температурных кривых плавления (затвердевания) двух веществ А и В, которые смешиваются во всех пропорциях в жидком состоянии и не образуют твердых растворов и химических соединений, называемых бинарными изобарными системами, показан на рис. 46.

Опытные данные в виде площадок получают из записанной температурной кривой на соответствующей термической установке, например на пирометре Курнакова и т.д. Обычно для построения фазовых диаграмм применяется метод охлаждения, хотя при методе получения кривых плавления можно избежать переохлаждения.

Сначала записывается температурная кривая исходного компонента системы А в подеме температур, и по горизонтальному участку определяют температуру плавления, затем, охлаждая изучаемое вещество (жидкость), находят температуру затвердевания, которые теоретически

должны совпадать. Затем таким же образом по горизонтальным участкам на температурных кривых находят температуру затвердевания для заранее приготовленных исходных смесей компонентов (2), (3), (4) и исходного компонента В (5).

Найденные таким образом температуры затвердевания жидкости откладываются по оси ординат (У), а по оси абсцисс (Х) — соответствующие составы компонентов (А,В) (в % или молях). Полученные таким образом точки соединяют линиями и получают ветви диаграммы АЕ и ЕВ, которые пересекаются в точке

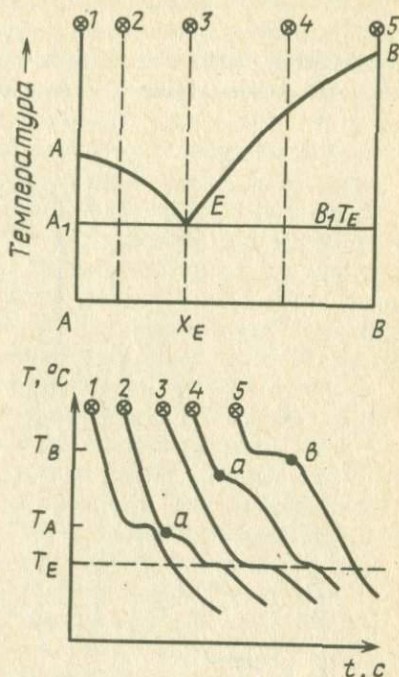


Рис. 46. Кривые охлаждения и построение фазовой бинарной диаграммы состояния:  $T_A$  — температура плавления компонента А,  $T_B$  — температура плавления компонента В;  $T_E$  — температура эвтектики, а — точка перегиба, б — точка останова

Е, называемой эвтектикой. Кривая АЕВ показывает температуры начала кристаллизации системы и называется ликвидусом. Прямая  $A_1B_1$  показывает температуру конца кристаллизации компонентов и называется солидусом. Буквой Ж обозначена область жидкого состояния. В тех случаях, когда фазовая диаграмма строится только по точкам плавления, линия солидуса будет соответствовать началу плавления.

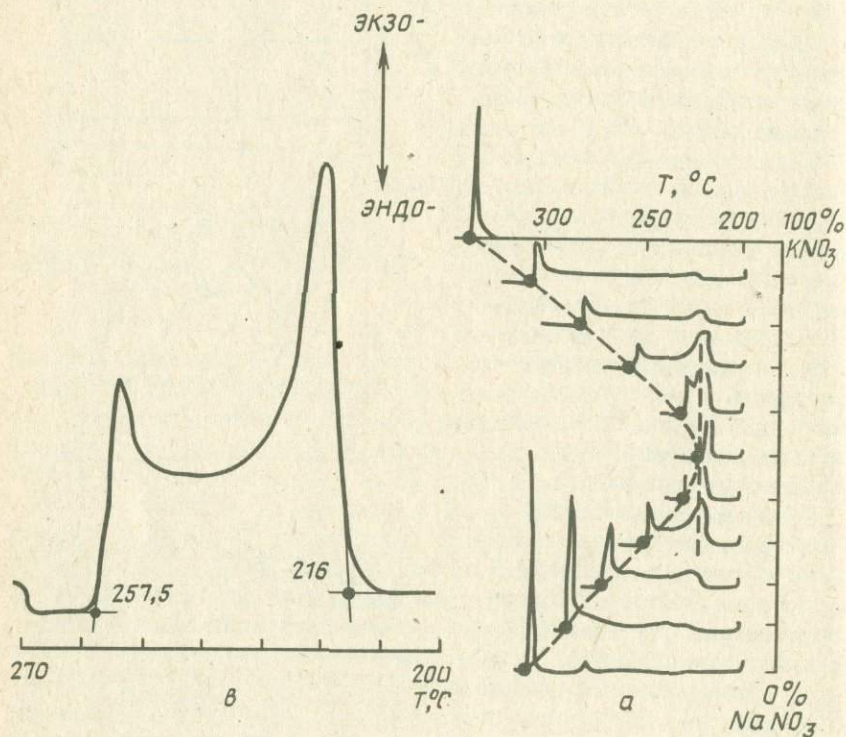


Рис. 47. Построение фазовой диаграммы по кривым охлаждения ДТА

Для построения фазовых диаграмм плавления или охлаждения соответствующие температуры более точно можно определить по кривым ДТА, которые целесообразно записывать одновременно с температурными кривыми (I) на одном листе фотобумаги.

На рис. 47 приведено построение фазовой диаграммы системы  $KNO_3$ - $NaNO_3$  по точкам охлаждения (жидкость - твердое), фиксированных на кривых ДТА, записанных с большой чувстви-

тельностью из навески в 24,44 мг, скорость нагрева 2°C/мин. Как видно из рисунка, кривая ДТА имеет два экзотермических эффекта: один маленький, соответствующий началу отвердевания (кристаллизации) при 257,5°C, другой экзоэффект значительно больше первого и соответствует температуре кристаллизации эвтектики. Интерпретация этих экзотермических пиков определяет температуры для линий ликвидуса и солидуса.

Для определения температур плавления твердых веществ и построения диаграмм плавкости применяются различные термические установки. В большинстве, особенно старых, работ горячий спай комбинированной дифференциальной простой термопары помещался непосредственно в тигли с изучаемым и инертным веществами (см. рис. 17). Таким образом, достигалась хорошая чувствительность для определения четкой температуры плавления (затвердевания). При таком способе размещения термопар в тиглях горячий спай приходит в непосредственное соприкосновение часто с агрессивными по отношению к материалу термопар расплавами, что приводит к неправильному показанию температуры (ЭДС) плавления и также ломкости горячего спаи после нескольких опытов. Однако именно этим методом были изучены многие важные диаграммы плавления для многочисленных систем (Rollet, Bouziz, 1972). Иногда взаимодействие жидких сплавов, металлов с материалами, из которых сделаны термопары, устраняется путем предохранительных чехлов из  $Al_2O_3$ , которые надевались на горячие спаи Pt, BeO и т.д. Для увеличения чувствительности и четкости записи T и ДТА кривых некоторые исследователи приваривали горячие спаи термопар ко дну или стенкам тигля с изучаемым веществом. Такой способ хотя и увеличивает чувствительность и точность измерения температуры, однако после опыта трудно отмывать тигель. В связи с развитием теории техники эксперимента ДТА в последнее время горячие спаи стали подводить снизу в специальные по конструкции тигли из Pt или  $Al_2O_3$  (дериватограф), при этом надо отметить, что чувствительность записи температур на ДТА кривых стала грубее, хотя воспроизводимость регистрации величины термических эффектов стала лучше.

Одна из главных ошибок определения точных температур плавления методом ДТА в таком традиционном исполнении — наличие часто незамеченных больших температурных градиентов в тигле с расплавом, что особенно связано с большой массой изучаемого вещества. В таких случаях горизонтальный участок на температурной кривой не горизонтальный, а кривая ДТА растянута, и начало (конец) температуры плавления нечеткое. Для уменьшения градиентов в тиглях с расплавом целесообразно, если допускает чувствительность записи кривой ДТА, исполь-

зовать как можно меньшие навески — 0,1–0,5 мг. Важное условие для получения точных температур плавления на кривых Т и ДТА, а также соблюдения воспроизводимости проведения опытов — хорошо подобранная скорость нагрева, всегда одинаковое количество и крупность изучаемого вещества, влажность и т.д.

При проведении опытов по определению температур плавления твердых веществ необходимо учитывать образование жидкой фазы, которая может в той или иной степени постепенно испаряться, что делает применение метода ДТА для построения фазовых диаграмм по температурам плавления неточным, а иногда и невозможным. Для опытов необходимы специальные герметизированные тигли из Al, Pt, Au, стекла, кварца или ситалла. Такая техника эксперимента дает возможность изучать методом ДТА фазовые диаграммы гидротермальных систем вода — твердое вещество с учетом давления. Для построения диаграмм плавления главным образом высокотемпературных систем в керамике, минералогии, металловедении стали применяются специальные термоанализаторы, приспособленные для работы до 2200°C и для масс вещества 0,1–2 мг. Различные сведения для диаграмм состояния приведены в справочниках (Минералы..., 1974).

#### Построение фазовых диаграмм состояния методом ДТА из микронавесок

Определение температур плавления из малых количеств главным образом органического вещества под микроскопом применялось давно (Thermomicroscopy..., 1982); эти исследования дали возможность определять чистоту веществ и строить фазовые диаграммы в области сравнительно высоких температур (~500°C). Существуют также методы для изучения высокотемпературных процессов под микроскопом. Применение миниатюрных термопар из высокотемпературных сплавов различных современных приборов регулирования температур и усиления ЭДС от термопар дали новый толчок для применения метода записи температурных и ДТА кривых для построения диаграмм плавления до высоких температур (2000°C) из малых масс часто очень дефицитного вещества (0,01–2 мг). На рис. 48 показана схема устройства специальной термопары из Pt–Pt 10% Rh, на конце которой, т.е. в горячем спае, размещается очень небольшое количество изучаемого вещества (0,012–1 мг). Этого количества вполне достаточно, чтобы получить с необходимой чувствительностью и точностью излом или горизонтальный участок на температурной кривой. Термопара, вид которой приведен на рис. 48, играет одновременно тройную роль. Она служит микротиглем для изучаемого вещества, термопарой для измере-

ния ЭДС, т.е. температуры плавления (затвердевания), и одновременно проводом, подводющим переменный ток для нагрева горячего спая (конца) термопары до высоких температур (Welch, 1954; Graser, Miller, 1965). Принцип этого нагревательного устройства состоит в том, что в цепи термопары находятся специальные вибропреобразователи (реле), которые отключают переменный ток так, чтобы через термисторы, включенные в

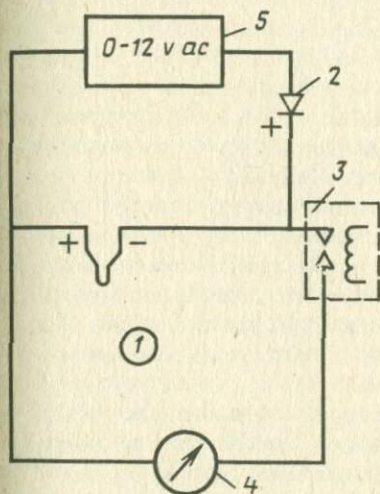


Рис. 48. Электрическая цепь термопарной микропечи: 1 - горячий спай термопары, 2 - диодный выпрямитель, 3 - реле, 4 - регистрирующее устройство ЭДС, 5 - источник регулировки переменного тока (0-12 В)

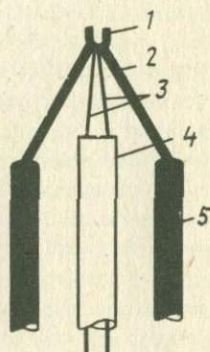


Рис. 49. Схема нагревающей и измеряющей термопар: 1 - микротигель, 2 - провода для подвода нагрева, 3 - термопара из Pt-Rh 10%, 4 - фарфоровый держатель проводов термопары, 5 - подводы для тока нагрева из платины

схему, можно в паузах измерить постоянный ток (ЭДС), развиваемый в горячем спаяе термопары, например, Pt-Pt 10% Rh, и записать его величину, т.е. температуру плавления на самописце, осциллографе и т.д. Кончик термопары размещается на столике поляризационного или бинокулярного микроскопа, что дает возможность наблюдать момент плавления (затвердевания), а также фотографировать через окуляр внешний вид и структуру образующихся фаз, рост или растворение кристаллов и т.д.

изучаемое вещество в расплавленном состоянии удерживается между проволоками термопары, расположенными параллельно друг другу на расстоянии 0,2 мм, силами капиллярного натяжения.

При работе до очень высокой температуры (2000°C) применяют термопары из вольфрама, рения или иридия. Термопара размещается в боксе в аргоновой атмосфере, бокс с термопарой крепится на столике микроскопа обычными клеммами, предназначенными для предметного столика.

На основании описанного устройства простой термопары сконструировано устройство с двумя термопарами, включенными на обычной дифференциальной схеме приборов ДТА (Pope, Iudd, 1977). В одном спае помещается микроколичество изучаемого вещества, другой спай остается пустым (инертное вещество не используется). Оба спаия также помещаются на столике микроскопа или, если необходимо работать в инертной атмосфере, в боксе с аргоном. Под микроскопом наблюдается момент плавления (затвердевания) изучаемого вещества, и на 2-перьевом чувствительном самописце (1 мВ) на всю шкалу записываются, как обычно, температурная и ДТА кривые, дающие возможность проведения количественных и кинетических исследований. Нагрев обеих термопар осуществляется специальным линейным температурным программатором.

С помощью вышеописанных термоанализаторов были изучены многочисленные солевые, керамические, силикатные высокотемпературные системы с построением фазовых диаграмм, такие, как  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ,  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2-3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5-\text{CaO}$ ;  $3\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$ ;  $2\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5-\text{CaO}$ . Другой тип миниатюрного термоанализатора представлен на рис. 49 (Duruz et al., 1967). Он характеризуется тем, что имеет две независимые электрические цепи: одна — для нагрева горячего спаия, служащая одновременно и микротиглем, другая цепь — термопара для измерения ЭДС (температуры), развиваемой при плавлении (затвердевании) изучаемого вещества, помещенного в углубление в горячем спаие, образованном из четырех проводов, скрученных и сваренных между собой в шарик (1,5–2 мм), в котором просверлено отверстие в 1 мм, куда и помещаются 1–2 мг изучаемого вещества.

Устройство очень простое по своей конструкции: две платиновые проволоки 0,5 мм диаметром и 10 мм длиной привариваются к более толстым проводам тоже из платины диаметром 1,5 мм и длиной 30 мм, которые служат для подводки тока для нагрева горячего спаия (микротигля). К шарик, как уже было сказано, приварены проволоки 0,3 мм диаметром из Pt–Pt 10% Rh, образующие термопару для измерения ЭДС (температуры), холодные концы термопары подключены к быстрой-

ствующему самописцу на 10 мВ. Нагрев спая - тигелька осуществляется простым программным устройством, состоящим из двух автотрансформаторов. Первый автотрансформатор вращается моторчиком со скоростью 0,2-2 об/мин. Вторая обмотка первого автотрансформатора подключена к первой обмотке второго автотрансформатора так, чтобы максимальная температура нагрева спая была 1000°C; для этого необходимы 1,7 В и 17 А, т.е. ~ 30 Вт. Используются и другие программные регуляторы. При применении Pt-Pt 10% Rh термопары достигается максимальная температура нагрева - 1500°C; более высокой температуры можно достичь, используя термопары из других материалов, например вольфрама, иридия, рения (2000°C). Во избежание окисления спаев термопар и изучаемого вещества при высоких температурах измерительный термопарный датчик помещается в стеклянный цилиндр типа пробирки с плоским дном и подводом туда инертного газа ( $N_2$ , Ar).

Горизонтальный участок температурной кривой охлаждения записывается на чувствительном безынерционном самописце. Точность отсчета температуры составляет  $\pm 5^\circ\text{C}$ .

Описанные микротермические установки, предназначенные главным образом для построения фазовых диаграмм методом кривых нагревания и охлаждения, имеют следующие преимущества перед обычными термическими приборами (ДТА) для этой же цели с большими навесками.

1. Изучаемый образец (микронавеска) находится непосредственно в углублении, высверленном в горячем спае термопары, и служит в качестве тигля.

2. В микрообразце практически отсутствуют температурные градиенты, что приводит к регистрации четкой горизонтальной площадки на температурной кривой, т.е. практически можно с большой точностью без искажений определить температуру плавления или затвердевания.

3. Различные явления, связанные с высокой температурой, такие как радиация и т.д., поглощаются самим спаем и изучаемым веществом и не рассеиваются в окружающее пространство, что обычно сильно уменьшает чувствительность записи ДТА (температуры) в обычных высокотемпературных ДТА приборах с внешним нагревом тиглей.

4. Тепловая инерция (константа времени) намного меньше, чем в обычных ДТА приборах, что повышает разрешающую способность записи ДТА кривых.

5. Нет необходимости в очень строгом линейном нагреве, поэтому программирующее устройство температуры достаточно просто в изготовлении (достаточно автотрансформатора с ручным управлением).

6. Сравнительно большая скорость построения физико-химической диаграммы. Бинарную диаграмму можно построить за 4-5 ч (Graser, Miller, 1965).

Однако микрометод имеет и некоторые ограничения.

1. Металлы и сплавы, а также некоторые другие материалы, помещенные прямо в углубление горячего спая термопары (микротигель), часто при высоких температурах могут реагировать с материалом, из которого он сделан, тем самым нарушая правильность измерения ЭДС (температуры) плавления и т.д.

Для устранения этого недостатка необходимо изучаемое вещество помещать в миниатюрный съемный микротигель из платины, золота,  $Al_2O_3$ ,  $BeO$  и т.д. Изготовление таких микротигельков разной формы является технически непростой задачей для обычной лаборатории.

2. Микроколичество вещества (1-2 мг), помещаемое в микротигель, должно быть однородным и точно соответствовать химической формуле изучаемого вещества. Такая однородность достигается хорошим квартованием и растиранием в агатовой ступке. В тех случаях, когда это возможно, изучаемое вещество предварительно сплавляют для гомогенизации, а затем уже берут микронавеску для опыта.

3. Горячий спай термопары, если он служит микротиглем, после каждого опыта необходимо очистить. Для очистки горячего спая перед новым опытом его можно нагреть до более высокой температуры, чем температура плавления изучаемого вещества в проводимом опыте, так, например, если температура плавления  $900^{\circ}C$ , то при нагреве спая (микротигля) до  $1500^{\circ}C$  остаток изучаемого вещества от предыдущего опыта иногда может испариться полностью.

## Глава VII

### ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ДТА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ МИНЕРАЛОВ

Изучение минералов методом ДТА было первым применением термического метода. Можно сказать, что теория и практика ДТА, начиная с работ А.Ле Шателье, длительное время развивались главным образом на основе термического изучения минералов и горных пород. В основном ДТА использовался как метод диагностики и характеристики отдельных минералов по температурам их термических эффектов. За этот период накопилось большое количество данных по ДТА кривым и была интерпретирована физическая и химическая природа эндо- и экзотермических эффектов для многих минералов. Каждый минерал при

нагреве претерпевает различные превращения (реакции) в определенных температурных интервалах, которые очень часто, но не всегда характерны только для него.

По кривой ДТА нагревания устанавливается наличие самого факта термической реакции (превращения) и температуры, при которой происходит это превращение, а для интерпретации физико-химической сущности превращения иногда необходимо применять и другие методы исследования, такие, как химический анализ, рентгеновский, оптический, dilatометрический, термогравиметрический и т.д. Применительно к изучению минералов получение ДТА кривых дает возможность:

- 1) записывать характерные кривые нагревания для новых или ранее термически неохарактеризованных минералов с целью получения так называемых эталонных ДТА кривых нагревания;
- 2) идентификации (определения) неизвестного минерала или мономинеральной фракции, отобранной и подготовленной для термического анализа;
- 3) определения минералов в горных породах (смесь минералов) без их специального выделения;
- 4) количественного определения одного или нескольких минералов в горных породах (смесь).

Для решения изложенных выше задач сначала необходимо записать в наилучших условиях ДТА кривую из подходящего количества изучаемого вещества, минерала (горной породы) в зависимости от чувствительности термической установки. Затем, исходя из общего вида кривой ДТА, определить знак (экзо-, эндо-) эффекта, а также и температуру, при которой они имеют место. Как уже не раз упоминалось, эндотермические пики обращены вниз от базовой линии, а экзотермические – вверх.

Особое значение необходимо обращать на точность определения температуры начала пика ДТА, особенно для эндотермической реакции (Пилоян, Новакова, 1978). Практически температура начала пика ДТА определяется точкой пересечения экстраполированной базовой линии с тангенсом к восходящей (нисходящей) ветви ДТА кривой ( $ICTA$ ). Температура пика помогает диагностировать минерал, но надо иметь в виду, что максимальное отклонение ДТА кривой (пик) от базовой линии не всегда является характерной температурной точкой, так как ее значение зависит от массы образца. Если максимум отклонения резкий, т.е. кривая быстро возвращается на базовую (нулевую) линию, его можно считать, но не всегда, концом термической реакции (превращения). В случае же плавного закругления, когда возвратная ветвь ДТА кривой записывается полого, конец реакции определить часто практически невозможно. Максимум (пик) в этом случае обозначает лишь наибольшее различие температур между образцом и эталоном. Кривая

ДТА для минералов с известным химическим составом, рентгеновским анализом, с точным обозначением на ней температур начала максимума и окончания, при которых имеют место термические эффекты (пики) и их знак (эндо-, экзо-), с четкими геометрическими характеристиками называется эталонной. Желательно, если представляется возможность, дать физико-химическое объяснение термическому эффекту (химическая реакция, превращение и т.д.). Получение таких эталонных кривых ДТА для как можно большего количества разнообразных минералов — настоятельная необходимость для каждой лаборатории термического анализа, так как они служат для идентификации изучаемых минералов по ДТА кривым. В последнее время существуют такие эталонные кривые ДТА более чем для 800 минералов.

Определение неизвестного минерала, для которого получена ДТА кривая, обычно производится методом сравнения с эталонной кривой ДТА, известной из литературы. При сравнении ДТА кривой изучаемого минерала с эталонной кривой ДТА необходимо руководствоваться прежде всего внешним сходством обеих кривых. Также надо обращать внимание на близость температур похожих эффектов и соотношение размеров их площадей для пиков термических эффектов обеих кривых.

Необходимо подчеркнуть, что эффективность такого сравнительного метода идентификации минералов достигается только тогда, когда эталонная и изучаемая кривые ДТА записаны на одной и той же термической установке в одних и тех же экспериментальных условиях (скорость нагрева, масса образца и т.д.). Отсюда возникает необходимость располагать атласами эталонных кривых ДТА для широкого круга минералов, записанных на такой же термической установке и в тех же условиях, что и эталонные кривые.

В СССР для получения кривых ДТА минералов из малых масс заводом "Геологоразведка" были выпущены малыми сериями термические установки УТА-1, ТУ-1М. С помощью этих приборов были записаны кривые ДТА для более чем 700 минералов и горных пород, многие из которых вошли в справочник "Термический анализ минералов" (1974). Все кривые ДТА для приведенных в этом издании минералов записаны в идентичных условиях опытов, на одном и том же типе вышеописанных установок (ТУ-1М, УТА-1). Быстрый нагрев (20-40 мин до 1000-1200°C) и малые навески (70-200 мг) — очень удобны для геологов, которые, как правило, располагают небольшим количеством минералов. В настоящее время для минералов нет еще такого сводного атласа эталонных кривых, дающего наравне с внешней формой дифференциальной кривой нагревания также и интерпретацию природы термических эффектов. В литературе приводится большое количество кривых ДТА для

различных классов минералов, которые включают сведения, достаточные, чтобы служить в качестве эталонных во многих случаях качественного термического анализа (Smykatz-Kloss, 1974, 1982; Todor, 1972).

**Вводные карты (20, розовые)**

Карты органических соединений (311, коричневые)

Карты неорганических веществ (287, голубые)

Карты минералов (1012, зеленые)

Карты с вырезами, соответствующими кодам основного и второго пиков (здесь 20.00)

СХ	2	1	0	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0	СХ	2	1	0	9	8	7	6	5	4	3	2	1
	Десятки												Десятки													
	Единицы												Единицы													
Код основного пика												Код второго пика														
875-925												17.2.4 Лепидолит														
20,0												X(Li) <sub>3</sub> (Sl,Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (P,CH) <sub>2</sub> A-0548														
T(-) S T(-) S T(-) S T(-) S												T(+) S T(+) S														
10												1														
900												2														
900±												3														
1.												1936														
2.																										
3.																										
См. также																										

Всего 1630 карт плюс 31 дисковая карта, дополнительная кодовая карта, 2 спицы.

Рис. 50. Перфокарты из картотеки кривых ДТА

Однако различные методики, применяющиеся исследователями при регистрации дифференциальных кривых нагревания, затрудняют сопоставление полученных кривых ДТА с литературными данными, что осложняет расшифровку и в конечном итоге диагностику минералов. В этом отношении выгодно отличаются таблицы кривых ДТА, составленные под редакцией В.П.Ивановой для почти 700 минералов и горных пород, где все дифференциальные кривые получены на термических установках ТП-I или

Определитель некоторых минералов  
по температуре термического эффекта

Температура эффекта, °С	Минерал
100-115	гипс, алюминит
120-140	алюминит, вермикулит, галлуазит, гидрогематит, змеевик, лимонит, метагаллуазит, сепиолит
150-200	аллофан (вермикулит), гидробиотит, гидромусковит, гипс, глауконит, змеевик, монтмориллонит, алюминит
220-300	боксит, вермикулит, гидробиотит, гидраргиллит, манганит, нонтронит, сингенит
310-400	бейделлит, вермикулит, гетит, гидромагнезит, гипс (экз.), манганит (экз.), полиганит, сагонит, сидерит
400-450	анальцим, арагонит, брусит, гидромагнезит, натролит, сидерит
460-500	алунит, мусковит, родохрозит
505-550	(алунит), боксит, гидромагнезит (экз.), глауберит, диаспор, манганит (мусковит), нонтронит
555-600	боксит, бейделлит, галлуазит, гидромагнезит, глауконит
650-700	диккит, змеевик, манганит, монтмориллонит (накрит)
700-750	алунит, анерит, доломит (змеевик), пирофиллит, родохрозит (экз.)
750-800	алунит, нонтронит (экз.), пирофиллит
800-850	анкерит, алюминит, змеевик (экз.), сепиолит
850-900	кальцит, анкерит, доломит, алюминит, арагонит, монтмориллонит, мусковит, серицит, тальк, ксонтолит
900-950	браунит, нонтронит (экз.), парагонит, лепидолит (тальк)
950-1000	аноксит (экз.), боксит (экз.), галлуазит (экз.), диккит (экз.), каолинит (экз.), манганит, мета-

Температура эффекта, °С	Минерал
1000-1200	галлуазит (экз.), монтмориллонит (экз.), накрит (экз.), пиролюзит, аллофан (экз.) биотит, гаусманит, гидромусковит, манганит, парагонит, флогопит, пиролюзит, серицит, стронцианит

ТУ-I и в одних и тех же экспериментальных условиях (Термический анализ..., 1974). Много данных (более чем для 1500 кривых ДТА минералов, неорганических и органических соединений) собраны в определителе - картотеке (рис. 50), составленной Р. Маккензи.

В табл. 5 приводятся температуры тепловых эффектов и дифференциальные кривые нагревания для часто встречающихся и некоторых хорошо диагностируемых термическим методом минералов. Однако надо иметь в виду, что внешний вид термограммы и температуры эндотермических и экзотермических эффектов могут в широких пределах колебаться в зависимости от конкретно принятой методики регистрации кривых нагревания, а также и от чистоты и степени дисперсности анализируемого минерала.

Необходимо еще раз подчеркнуть, что изучение минералов по кривым ДТА дает хорошие результаты, если его применять комплексно с рентгеновским, оптическим и химическим методами исследования.

Определение минералов в горных породах методом ДТА без их специального выделения

Особенно эффективен термический фазовый анализ при изучении аморфных, метамиктных, высокодисперсных, водосодержащих и легко диссоциирующих при нагреве минералов.

Качественный фазовый анализ основан на том, что большинство тепловых эффектов, протекающих в веществе, остается неизменным независимо от того, находится взятое вещество в чистом виде или же в смеси с другими веществами при условии, что вещества, входящие в данную смесь, при нагревании не вступают в твердофазовое химическое взаимодействие. Исключением являются эффекты плавления и кипения, которые во многом зависят от наличия примесей и потому не могут служить целям идентификации того или иного вещества в смеси. Следовательно, при нагревании смеси двух веществ, обладающих термическими эффектами (кроме плавления и кипения),

которые не совпадают по температуре, эти вещества могут быть определены.

Для того чтобы по кривым ДТА, полученным для изучаемых минеральных ассоциаций и т.д., можно было качественно определять фазовый состав горных пород (минералов), желательнее в первую очередь знать внешнюю форму дифференциальной кривой нагревания и характер термических эффектов для отдельных составляющих смеси минералов. Отсюда возникает необходимость при проведении качественного фазового анализа предварительно подготовить для возможных изучаемых минералов, как мы уже говорили выше, так называемые "эталонные термограммы".

Правильные результаты при определении отдельных минералов (фаз) в смеси могут быть получены только в том случае, если нет наложения ряда термических эффектов, принадлежащих одному минералу, на другой. Наличие очень небольших примесей других веществ может исказить до неузнаваемости характер дифференциальных кривых нагревания минералов. Эти искаженные кривые можно рассматривать как результат суммирования термических эффектов, соответствующих отдельным минералам, находящимся в изучаемой смеси, с учетом их количественных соотношений. Так, дифференциальная кривая для галлуазита, содержащая примесь кальцита, имеет вид, мало похожий на обычную эталонную кривую чистого галлуазита.

Сильно искажают внешнюю форму дифференциальных кривых различные органические вещества. Термический эффект горения углерода очень велик, поэтому даже незначительные примеси органического вещества (0,2–5%С) обуславливают появление резких экзотермических пиков на термограммах изучаемых минералов, отличающих их от эталонных. Так, гумус и битуминозные вещества дают на дифференциальных кривых экзотермические пики при 300–400°C, а графитсодержащие вещества – при 700–800°C.

Присутствие в изучаемом образце нескольких легко окисляющихся минералов затрудняет расшифровку кривых ДТА и диагностику по ним минералов.

Для устранения влияния органического вещества на форму термограмм получение кривых нагревания необходимо проводить в печках, специально приспособленных для работы в атмосфере инертных газов (азот, углекислый газ и т.д.), или в вакууме.

В тех случаях, когда во фракциях глинистых минералов меньше 0,001 мм присутствует органическое вещество, его можно удалять путем двух–трехкратной обработки концентрированной перекисью водорода при нагревании на водяной бане до 50–60°C.

При нагревании минералов, сопровождающемся выделением газообразных веществ, опыт желательнее проводить в атмосфере

ре соответствующего газа; при этом температура термических эффектов будет постоянной и не зависит от скорости нагрева и величины навесок.

Приведенные рекомендации условные и могут меняться в зависимости от целей и условий термического анализа конкретных минералов.

Возможность использования термического анализа для количественного определения отдельных минералов в глинах, по-видимому, впервые была показана в 1922 г. Матейкой, а затем Орседем в 1939 г. Но только в 1939 г. после работ Нортона (Norton, 1939) и Л.Г.Берга (Берг и др., 1941) количественный термический анализ наравне с рентгеновским и химическим анализами стал применяться для определения минерального состава горных пород, солей, продуктов керамического производства и т.д. (Топор, 1964).

В настоящее время количественное определение минералов в горных породах методом ДТА стало применяться значительно реже в связи с появлением новых более информативных физико-химических методов (электронная микроскопия ИКС, рентгеновский микроанализ и т.д.).

В минералого-петрографической практике получение ДТА кривых может быть использовано для решения следующих задач: диагностирования более 700 минеральных видов (включая группу тонкодисперсных и коллоидных), качественно-количественного определения вещественного состава различных полиминеральных природных объектов, определения полиморфных модификаций минералов, установления кристаллического или метамиктного состояния, выявления свободного кварца и его количественного определения, определения степени выветривания и изменения минералов, степени гидратации, выщелачивания слюд (гидробiotиты, гидрофлогопиты и т.д.), определения составов продуктов раскристаллизации вулканических стекол, определения степени серпентинизации ультраосновных пород, исследования характера и типа воды, входящей в состав минерала (адсорбционная, цеолитная, конституционная), выявления примеси органического вещества и степень его метаморфизма.

Метод ДТА в геологии также используется для решения задач идентификации и сопоставления серии образцов по разрезу, выяснения парагенезисов минералов в определенных районах для стратиграфических сопоставлений, определения качества разных видов минерального сырья. Еще раз необходимо подчеркнуть, что основное преимущество метода ДТА в геологии — это возможность определять минеральный состав природных образований без выделения отдельных фаз (минералов) из горной породы. Необходимо отметить, что методом ДТА очень удобно

изучать торфы, бурые и гумусовые угли, битумы, янтари, графиты и т.д. (Термический анализ..., 1974).

При помощи термического анализа (фазового) можно быстро определить отдельные минералы в осадочных горных породах, что сделало его повседневным рабочим методом в массовых литологических исследованиях.

## Глава УIII

### ОСНОВЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО МЕТОДА ДТА - ДСК

На основании температурных и ДТА кривых, записанных, например, на бумаге самописца, можно определить две величины: температуру ( $T$ ), при которой имеет место термический эффект, и величину теплового эффекта в Дж. Таким образом, метод ДТА имеет два аспекта: термометрический и калориметрический. Исторически в первую очередь стало развиваться термометрическое направление, очень важное для определения температур плавления (затвердевания) при построении фазовых диаграмм состояния в физико-химическом анализе.

Количественный, или калориметрический, метод ДТА развивался медленнее, несмотря на то что важность этого аспекта ДТА не вызывала никакого сомнения (Берг и др., 1941; Sidogova, Berg, 1972). Количественный ДТА вначале применялся для определения энтальпии плавления металлов, солей, органических соединений и достиг при этом точности  $\pm 5-10\%$ .

С прогрессом конструирования ДТА установок, специально предназначенных для количественных измерений, стало возможным получение термохимических величин для многих химических реакций и физических превращений.

Главным препятствием на пути внедрения калориметрического метода ДТА в широкую практику термохимических и физико-химических исследований было в первую очередь отсутствие подходящих ДТА установок и соответствующих математических описаний ДТА кривых, пригодных для количественных определений. В последние годы появился ряд теорий для количественной интерпретации площади, связанной с величиной тепловых эффектов. При этом ниже обсуждается имеющее важное практическое значение нахождение связи между теплофизическими свойствами образца, теплопередачей и параметрами приборов ДТА, таких, как геометрия тиглей и блоков, термическое сопротивление, константа времени и т.д. (Вертоградский, Егорова, 1981; Гусенков, Крестов, 1974; Мро, 1982; Claudy et al., 1983; Doren, 1982; Gaud, 1982; Gray, 1968).

В настоящее время все приборы ДТА, предназначенные для количественного определения тепловых эффектов в режиме непрерывного нагрева, т.е. "сканирующем", по терминологии ИСТА, и основанных на записи кривых ДТА (по разности температур  $\Delta T$ ), стали называться "теплопроводящими" сканирующими калориметрами (микрокалориметрами) в отличие от ДСК калориметров компенсации мощности фирмы "Перкин-Элмер" (Watson, 1964). Принципиальное различие в конструировании приборов ДСК теплового потока и ДСК компенсации мощности и обычных приборов ДТА приведены на рис. 63. Однако внешний вид кривых ДСК и ДТА одинаковый, и количественные расчеты величины тепловых эффектов по площадям пика ДТА (ДСК) мало чем отличаются друг от друга.

Ниже мы рассмотрим только теорию приборов и применение сканирующей калориметрии теплового потока, т.е. количественного ДТА (ДСК). Что же касается ДСК, основанных на компенсации мощности, то приведем только краткое описание принципа прибора ДСК-2 фирмы "Перкин-Элмер".

Количественные расчеты тепловых эффектов в методе ДТА, основанные на модели гомогенного распределения температур в образце (метод Шпейля)

Для печей с идеальным гомогенным распределением температур в блоке или тепловом пространстве печи разными авторами были разработаны математические модели, имеющие физический смысл и находящиеся в основе рабочих формул для количественных расчетов в методе ДТА (Берг, Аносов, 1942; Borchardt, Doniels, 1957; Kessis, 1975; Speill et al., 1945; Vold, 1949).

Как видно на рис. 51, в отсутствие термического эффекта в образце базисная линия идеальной кривой ДТА совпадает с нулевой линией, т.е. точки  $\alpha$  и  $\beta$  находятся на одном уровне. Отклонение ДТА кривой от нулевой линии вызвано только эндотермическим тепловым эффектом в результате реакции, имеющей место в образце при его нагреве, а величина площади под кривой ДТА зависит главным образом от разности температур между образцами и инертным веществом (эталоном), которая возникает в результате термической реакции. Необходимо отметить, что хотя поверхность пика ДТА кривой и обусловлена главным образом разностью температур между образцом и эталоном, но на внешнюю форму ДТА кривой большое влияние оказывают различные экспериментальные факторы, искажающие теплопередачу от внутренней стенки (нагревателя) печи к образцу, эталону и т.д. Впервые Шпейль с соавторами (Speill et

а<sup>1.</sup>, 1945) показали, что поверхность  $S$  под ДТА кривой зависит от следующих параметров согласно уравнению

$$S = \frac{m \Delta H}{\lambda g},$$

где  $m$  - масса образца (г);  $\Delta H$  - теплота реакции (Дж);  $\lambda$  - коэффициент теплопроводности ( $\frac{\text{Дж}}{\text{град}\cdot\text{с}}$ );  $g$  - коэффициент, связанный с геометрической формой тигля (см).

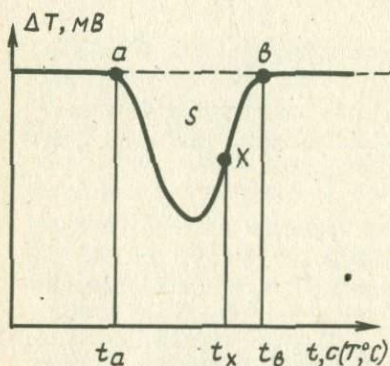


Рис. 51. Вычисление площади кривой ДТА по Шпейлю

Во время нагрева и протекания эндотермической реакции в образце в точке  $X$  уравнение теплового баланса, начиная с точки  $a$ , будет иметь следующий вид:

$$m_1 C_1 (T_1 - T_0) = m \int_{t_0}^{t_x} \frac{dH}{dt} dt + K_1 \int_{t_0}^{t_x} (T - T_1) dt. \quad (1)$$

Это означает, что изменение всей энтальпии образца равняется количеству тепла, поглощенного (выделенного) за время  $dt$ , плюс количество тепла, полученного образ-

цом от стенок печи (блока) во время нагрева также за время  $dt$ .

Для инертного вещества (эталоны) уравнение теплового баланса будет иметь вид

$$m_2 C_2 (T_2 - T_0) = K_2 \int_{t_a}^{t_b} (T - T_2) dt, \quad (2)$$

где  $dH$  - поглощенная теплота в Дж/г в течение времени  $dt$ ;  $m$  - масса реагирующего вещества в образце;  $m_1$  - общая масса образца;  $m_2$  - общая масса инертного вещества;  $K_1$  и  $K_2$  - коэффициенты теплообмена для образца и инертного вещества (эталоны);  $T$  - температура металлического блока для времени  $t = t_x$ ;  $T_1$  и  $T_2$  - температуры соответственно для образца и инертного вещества для времени  $t = t_x$ ,  $T_0$  - температура образца для времени  $t = t_a$ ;  $C_1$  и  $C_2$  - средние теплоемкости между  $t_a$  и  $t_x$  для образца и инертного вещества (эталоны).

Запись кривой ДТА экспериментально организуется так, чтобы образец и инертное вещество (эталон) имели одну и ту же

массу и одинаковые теплоемкости. Тогда можно записать, что  $m_1 C_1 = m_2 C_2$ . Образец и инертное вещество (эталон) в виде порошка должны насыпаться в тигли одной и той же геометрической формы и размера, и при этом допускается, что  $K_1$  и  $K_2$  также одинаковы.

В практике термического анализа применяются тигли в виде цилиндра, где соотношение между радиусом и высотой  $4H \geq R$ , т.е. длина тигля должна быть достаточно большой по сравнению с радиусом.

Если теперь вычесть уравнение (1) из (2), то будем иметь

$$m_1 C_1 (T_1 - T_2) = m \int_{t_0}^{t_x} \frac{dH}{dt} dt - K_1 \int_{t_a}^{t_x} \Delta T dt,$$

где  $\Delta T = T_1 - T_2$ .

Интегрируя в пределах от  $a$  до  $\beta$  полученное уравнение при  $T_1 - T_2 = 0$ , получаем

$$m \Delta H = K_1 \int_{t_a}^{t_\beta} \Delta T dt = K_1 S, \quad (3)$$

где  $\int \Delta T dt = S$  (град·с) — площадь пика ДТА кривой, соответствующая термическому эффекту. Величина  $K$  является коэффициентом теплообмена (Дж/град·с), и его можно представить в явном виде, как состоящий из двух параметров  $K = \lambda g$ ; где  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности;  $g$  — коэффициент геометрической формы образца и имеет размерность (см).

Выведенное указанным способом уравнение является основным уравнением, по которому рассчитывают практически количества тепла в различных ДТА методах. Из этого уравнения видно, что поверхность пика кривой ДТА ( $S$ ) пропорциональна массе термоактивного вещества ( $m$ ) с определенным значением ( $\Delta H$ ) и для определенных формы и размера ( $g$ ) тигля. Эта пропорциональность будет нарушаться, если теплопроводность ( $\lambda$ ) вещества будет меняться во время нагрева или от опыта к опыту, т.е.  $K$  не будет величиной постоянной. Необходимо отметить, что коэффициент  $K$  в практике термического анализа лучше всего определяется экспериментальным путем для конкретной термической установки посредством построения калибровочной кривой (см. рис. 60).

При выводе уравнения (3) были приняты следующие допущения:

1) полная гомогенность температур в металлическом блоке, т.е. температуры образца и эталона одинаковы, что, однако, не всегда удается реализовать в опытах для всех термических установок;

2) коэффициенты теплообмена  $K_2$  для образца и  $K_1$  для эталона должны быть также одинаковы ( $K_1 = K_2$ ). Однако это имеет место, только если геометрическая форма и размер тигля для образца и эталона одинаковые, а теплоемкости образца и эталона, насыпанные в них, очень близки.

Как видно из рис. 51, точка  $\alpha$  — начало термического эффекта и точка  $\beta$  — ее окончание находятся на нулевой линии, т.е. на одном и том же уровне, что в практике термического анализа встречается редко. В данном случае совпадение базовой линии с нулевой объясняется тем обстоятельством, что при проведении опытов для проверки своего уравнения Шпейль подобрал для образца и эталона минералы с одинаковыми теплоемкостями ( $C_1 = C_2$ ).

Необходимо еще отметить, что при выводе уравнения (3) Шпейль не принимал во внимание скорость нагрева блока, эталона и т.д. М.Волд (Vold, 1949) показала, что скорость нагрева при проведении опытов оказывает влияние на отклонение базовой линии кривой ДТА от нулевой линии и что для получения параллельного воспроизводимого отклонения базовой от нулевой линии во время опытов необходимо всегда соблюдать постоянную скорость нагрева печи (блока).

На основании своих расчетов М.Волд в конечном виде также вывела зависимость

$$m \Delta H = K S, \quad (4)$$

т.е. уравнение Шпейля. В своих расчетах Волд считала температуру гомогенной во всей массе образца и не учитывала возникновение там перепадов температуры во время термического эффекта. Также делалось допущение, что теплоемкость образца (эталона) не меняется во время нагрева и остается постоянной до и после термического эффекта. Этим объясняется, что базовая линия кривой ДТА в зависимости от скорости нагрева смещается только параллельно нулевой линии.

В действительности для реальных кривых нагревания теплоемкости изучаемого вещества меняются с температурой во время опытов, и базовая линия кривой ДТА после химической реакции или фазового превращения может находиться совсем на другом уровне, отличном от исходного. М.Волд впервые показала, что процесс плавления (инвариантный процесс) оканчивается в вершине ДТА кривой, поэтому только площадь, заключенная между восходящей кривой ДТА и перпендикуляром из эрхнего пика на нулевую линию, будет пропорциональна всему тепловому эффекту плавления. Но при этом весь эксперимент должен быть поставлен таким образом, чтобы нисходящая ветвь кривой ДТА точно выходила на базовую линию. Это обстоятельство было впоследствии подтверждено многими авторами (Kesis, 1975; Rollet, Bouziz, 1972).

Количественные расчеты тепловых эффектов в методе ДТА, основанные на уравнениях теплопроводности и температурного градиента в образце

Все формулы для расчетов величины термических эффектов по площадям пиков ДТА кривых, описанные выше и основанные на модели гомогенного распределения температур, не учитывают возникающий перепад температуры в образце во время термической реакции или физического превращения. Удобные модели, широко используемые для вывода формулы площади термического эффекта ДТА с учетом перепада температур в образце во время термической реакции, т.е. его разогрева или охлаждения, основываются на решении известного дифференциального уравнения теплопроводности Фурье применительно к тем или иным конкретным условиям работы на ДТА установках (Пилоян, 1964; Voersma, 1965; Ozawa, 1966; Saule, 1952; Sewell, Honeyborne, 1957; Sturm, 1961).

Дифференциальное уравнение теплопроводности применяется главным образом для твердых тел и показывает существующую связь между изменением температуры во время нагрева и ее распределением в пространстве; в общем виде оно записывается следующим образом:

$$\frac{dT}{dt} = a \left( \frac{d^2T}{dx^2} + \frac{d^2T}{dy^2} + \frac{d^2T}{dz^2} \right), \text{ или } \frac{dT}{dt} = a \nabla^2 T,$$

где  $\nabla^2$  - оператор Лапласа для декартовых координат;  $a = \frac{\lambda}{\rho C_p}$  - коэффициент температурной проводимости ( $\text{см}^2/\text{с}$ );  $\lambda$  - коэффициент теплопроводности ( $\text{Дж}/\text{с}\cdot\text{см}\cdot\text{град}$ );  $C_p$  - удельная теплоемкость ( $\text{Дж}/\text{г}\cdot\text{град}$ );  $\rho$  - объемная плотность ( $\text{г}/\text{см}^3$ ).

Так как в практике термического анализа используются цилиндрические тигли для образца (инертного вещества), уравнение теплопроводности для удобства расчетов может быть записано и в цилиндрических координатах:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \left( \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 T}{\partial \theta^2} \right),$$

где  $r$  - радиус, а  $\theta$  - полярная координата.

В случае применения уравнения теплопроводности в методе ДТА, как это будет показано ниже, к его правой части добавляется еще один дополнительный член, характеризующий скорость тепловыделения (поглощения) во время физического превращения или химических реакций.

Необходимо отметить, что дифференциальное уравнение теплопроводности нельзя решить в окончательном виде для заданного практикой ДТА условия проведения опытов. Однако все же

можно вывести основную формулу, дающую зависимость между площадью пика ДТА кривой и величиной термического эффекта, если при этом сделать ряд следующих ограничений:

1) температура на поверхности образца и эталона одинакова и меняется по одному и тому же закону, т.е. вещество термически изотропно;

2) теплофизические свойства образца и эталона ( $a, C_p, \lambda$ ) не зависят от температуры;

3) теплофизические свойства образца не изменяются во время превращения (реакции). Теплоемкость образца  $C_p$  остается постоянной до и после превращения. Это означает, что базовая линия кривой ДТА находится на одном уровне по отношению к нулевой линии;

4) масса образца во время реакции считается постоянной, даже если имеются выделения или адсорбция газовой фазы.

Исходя из указанных допущений или конкретной системы блок - изучаемое вещество, для эталона уравнение теплопроводности будет иметь следующий вид:

$$\frac{1}{a_{ref}} \frac{dT_{ref}}{dt} = \nabla^2 T_{ref} \quad (5)$$

Для образца, где имеет место термическое превращение, надо добавить дополнительный член  $Q/\lambda$  (Дж/см<sup>3</sup>·с), характеризующий скорость тепловыделения или теплопоглощения на единицу объема образца;  $\lambda$  - коэффициент теплопроводности образца, средний по составу и времени превращения (Дж/с·см·град). Тогда уравнение теплопроводности для образца имеет вид

$$\frac{1}{a_s} - \frac{\partial T_s}{\partial t} = \nabla^2 T_s + \frac{Q}{\lambda} \quad (6)$$

Если теперь вычтем уравнение (5) из (6) и подставим в него разницу температур  $\Delta T = T_s - T_r$  между образцом и эталоном, умножить оба члена полученного уравнения на  $dt$ , а затем, проинтегрировав обе части по отношению ко времени от  $t_1 - t_2$ , получим

$$\int_{t_1}^{t_2} \left( \frac{1}{a_s} \frac{\partial T_s}{\partial t} - \frac{1}{a_{ref}} \frac{\partial T_{ref}}{\partial t} \right) dt = \nabla^2 \int_{t_1}^{t_2} \Delta T dt + \frac{Q}{\lambda} \quad (7)$$

Это уравнение определяет общую площадь (A+B) (рис. 52), ограниченную кривой ДТА и базовой линией, плюс площадь, заключенную между нулевой и базовой линиями для времени  $t_1$  и  $t_2$ . Уравнение только для площади B, заключенной между нулевой и базовой линиями, будет иметь вид

$$\int_{t_1}^{t_2} \Delta T_1 dt = \int_{t_1}^{t_2} \left( \frac{1}{a_s} \frac{\partial T_s}{\partial t} - \frac{1}{a_{ref}} \frac{\partial T_{ref}}{\partial t} \right) dt \quad (8)$$

Для определения площади  $A$ , ограниченной кривой ДТА и базовой линией, как это делается в практике термического анализа, необходимо вычесть из уравнения (7) уравнение (8), тогда получим

$$\nabla^2 \int_{t_1}^{t_2} (\Delta T - \Delta T_1) dt = \frac{Q}{\lambda}, \text{ или } \nabla^2 S = \frac{Q}{\lambda}, \quad (9)$$

где  $S$  - площадь пика ДТА, выраженная в град-с, а  $Q$  - количество тепла на единицу объема образца в Дж/см<sup>3</sup>.

Формула площади термического эффекта, как и формула Шпейла, выведенная на основании гомогенной модели, указывает с других позиций на существование пропорциональности между количеством тепла и величиной площади пика ДТА кривой.

Практическое значение выведенной формулы (9), основанной на уравнении теплопроводности, заключается в возможности более полного учета в расчетах влияния теплофизических факторов и условий проведения опытов на температурное поле образца во время физического превращения или химической реакции, т.е. влияния этих факторов на внешнюю форму ДТА кривой. Это облегчает выбор теплофизических приборных параметров при конструировании термических установок, специально предназначенных для количественных ДТА определений (Voersma, 1965).

Так, например, для термических установок ДТА с цилиндрическими никелевыми блоками большой длины ( $H \geq 4R$ ), где теплопроводность тиглей больше теплопроводности изучаемого образца, формула для площади пика ДТА имеет вид

$$S = \int_{t_1}^{t_2} \Delta T dt = \frac{QR^2}{4\lambda},$$

для тиглей сферической формы

$$S = \int_{t_1}^{t_2} \Delta T dt = \frac{QR^2}{6\lambda},$$

где  $Q$  (Дж/г), а для плоской пластины

$$S = \int_{t_1}^{t_2} \Delta T dt = \frac{QR^2}{2\lambda},$$

где  $Q$  (Дж/г).

Практически для расчетов площади пиков с применением металлических цилиндров для образца и эталона используется следующее уравнение:

$$S = \int_{t_1}^{t_2} \Delta T dt = \frac{mQ}{G},$$

где  $G$  - коэффициент теплопередачи между никелевым блоком и окружающей средой в печи;  $Q$  - изменение энтальпии при термическом эффекте.

С. Боерсма впервые показал, что воспроизводимость записи кривых ДТА значительно возрастает, если горячие спаи дифференциальной термопары помещать не в изучаемое вещество (инертное), как это делается обычно, а жестко закреплять в корпусе самих цилиндрических тиглей (см. рис. 15). Сами тигли при этом расположены в печи на керамической пластинке, служащей для тепловой изоляции.

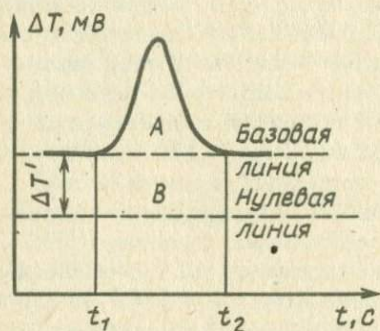


Рис. 52. Площади под кривой ДТА (A+B) по Пакору

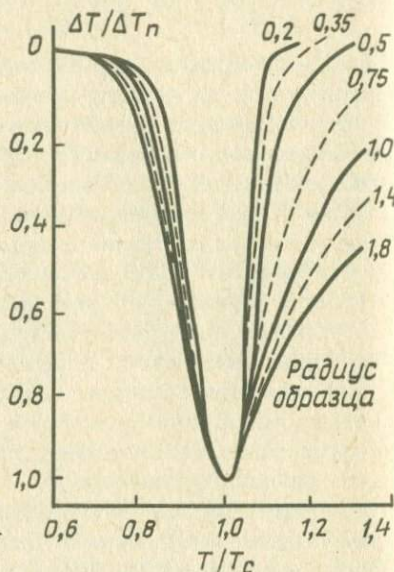


Рис. 53. Форма кривых ДТА в зависимости от размера образца

Таким образом, при малой теплопроводности образца и инертного вещества по сравнению с большой теплопроводностью никелевых тиглей влияние теплофизических свойств образца и инертного вещества нивелируется, благодаря чему площадь пика под кривой ДТА зависит только от теплового эффекта и параметров прибора (форма и размер тиглей), которые учитываются при калибровке. Если точность метода в таком исполнении увеличивается, то чувствительность его падает по сравнению с обычной методикой размещения спаев термопары непосредственно в веществе. Другой способ, позволяющий исключить влияние теплопроводности изучаемого образца на воспроизводимость результатов, состоит в разбавлении порошкообразного образца инертным веществом, которое используется в другом тигле как эталон. Этот метод раньше применялся для количественного определения термоактивных минералов в смесях. Эмпирически было установлено, что оптимальное соотношение должно быть 1:100, причем образец не должен реагировать с разбавителем. Этот

метод количественного ДТА имеет малую чувствительность и не получил достаточного распространения. На таком же принципе теплового разбавления разработан метод изучения кинетики процессов с большим экзотермическим эффектом (Мержанов, 1967).

По принципу, предложенному С.Бюерсма, иногда конструктивно спай дифференциальной термопары размещают на внешней поверхности дна тигля. На основе этой методики разработан прибор для количественных измерений тепловых эффектов и теплоемкости, а метод получил название динамической дифференциальной калориметрии — ДДК (Schwiete, Ziegler, 1958). Как видно из рис. 16, тигли специальной формы размещены непосредственно на горячих спаях термопар, создавая хороший термический контакт с материалом тигля. По этой методике тигли удобно эксплуатировать (они легко снимаются, очищаются или отмываются от расплава после опыта), не нарушая качества горячего спая и калибровки. Такое размещение термопар принято в "дериватографе" и в большинстве современных установок ДТА.

При помощи ЭВМ исследователями проводились модельные расчеты по выяснению влияния различных физических свойств изучаемого вещества на величину и форму ДТА кривой для образца, насыпанного в цилиндрические отверстия металлического блока; было установлено:

1) площадь ДТА кривой прямо пропорциональна количеству тепла реакции ( $\Delta H$ ) и массы вещества ( $m$ ), но обратно пропорциональна величине коэффициента теплопроводности ( $\lambda$ ) вещества. На величину коэффициента теплопроводности влияют крупность зерен и степень упаковки образца в тигле, т.е. плотность образца ( $\text{г/см}^3$ );

2) площадь пика под ДТА кривой, записанная в координатах  $T - t$ , мало зависит от скорости нагрева;

3) горячий спай термопары должен находиться в центре изучаемого образца (тигля);

4) по мере увеличения радиуса образца (тигля) площадь пика и разница температур  $\Delta T$  уменьшаются в результате искажения внешней формы ДТА кривой (рис. 53).

Это обстоятельство давно известно из практики ДТА, поэтому рекомендуется для определения термодинамических или кинетических параметров работать с малыми навесками изучаемого вещества.

Количественные расчеты тепловых эффектов в методе ДТА, основанные на определении постоянной времени и термического сопротивления

На основании аналогии тепловых процессов с электрическими и допущения гомогенного распределения температур в бло-

ках (печном пространстве) выведены уравнения для расчета количества выделенного или поглощенного тепла во время химической реакции или физического превращения из записанной экспериментально ДТА кривой.

При моделировании и конструировании ДТА приборов используются еще такие теплофизические константы, как постоянная времени и термическое сопротивление (Вертоградский, Егорова, 1981; Gaud, 1982; Gray, 1968; Мро, 1982). Термическое сопротивление  $R$  характеризует количественную оценку условий теплообмена в нагревательных блоках (печах) ДТА приборов. Во время программируемого нагрева поток тепловой энергии передается от стенок нагретой печи к тиглям с исследуемым и инертными веществами, преодолевая на своем пути сопротивление воздуха возможных экранов и т.д. Например, для гомогенизации температур в печи дериватографа между стенками нагревателя и тиглями часто ставится кварцевый,  $\alpha - Al_2O_3$ , никелевый стакан, создающий дополнительное сопротивление тепловому потоку, идущему к тиглям (образцу).

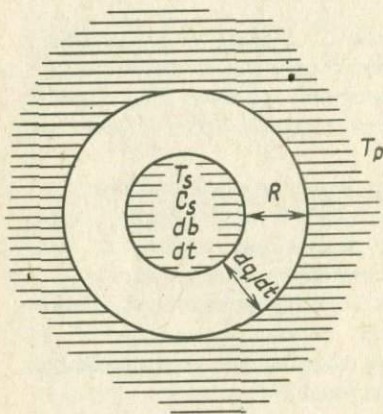


Рис. 54. Идеализированный блок ДТА

Термическое сопротивление  $R$  имеет размерность, обратную величине коэффициента теплопередачи  $K$  (Дж/град·с),  $1/K = R$  (град·с/Дж).

Термическое сопротивление, как мы увидим ниже, является важным теплофизическим параметром еще и потому, что оно входит в значение другого важного параметра, определяющего качество приборов ДТА, — постоянной времени.

Постоянная времени  $\theta$  имеет размерность (мин, с) и определяется отношением суммарной теплоемкости тиг-

лями образца ( $C_s$ ), находящегося в нем, к коэффициенту теплопередачи  $K$ :

$$\theta = \frac{C_s}{K}, \quad \text{или} \quad \theta = C_s R \quad (\text{мин, с}).$$

Постоянная времени  $\theta$  увеличивается при уменьшении коэффициента теплопередачи  $K$  или увеличении теплоемкости образца и тигля (Bergren, 1973).

Основной частью каждого прибора ДТА является термический узел, состоящий из печи, держателя термопар и самих тиглей,

называемых блоком. На рис. 54 показан такой идеализированный блок, где  $T_S$  - температура образца;  $T_B$  - температура массивного блока (печи);  $dq/dt$  - скорость подачи или отвода тепла от образца к стенке блока (печи);  $dH/dt$  - поток тепла, выделяемый образцом за единицу времени ( $W$ ) (Дж/с), обозначается для экзотермического эффекта (+) и для эндотермического (-);  $R$  - термическое сопротивление пространства, через которое тепловой поток подводится (отводится) к образцу, оно постоянно во всем выбранном температурном интервале. Также допускается, что скорость нагрева изучаемого вещества, инертного вещества (эталоны), стенок самого блока равна запрограммированной скорости нагрева, т.е.

$$\frac{T_B}{dt} = \frac{T_S}{dt} = \frac{T_r}{dt} = \beta.$$

Также допускается, что  $T_S$  постоянна во всем объеме образца и равна температуре тигля. То же самое и для  $T_r$ . Общая теплоемкость образца и тигля обозначается  $C_S$ , соответственно для инертного вещества -  $C_r$ . Выполнение этих условий при проведении опытов обеспечивается жесткими требованиями при конструировании печи (блока) с гомогенной и хорошо воспроизводимой температурной зоной нагрева.

В последнее время для удобства моделирования и расчетов блоков ДТА термические процессы рассматриваются по аналогии с электрическими. Так, тепловой поток  $dH/dt$ , определяемый разностью температур стенок блока  $T_B$  и  $T_S$  образца (закон Ньютона), по аналогии соответствует закону Ома для электрических цепей, где сила тока зависит от разности потенциалов и сопротивления в цепи:

$$\frac{dq}{dt} = \frac{T_B - T_S}{R}. \quad (10)$$

Иногда при расчетах в ДТА, как мы уже видели, величина  $R$  выражается через коэффициент теплообмена:  $K = \frac{1}{R}$ .

В любой момент времени образец под действием нагрева генерирует тепло со скоростью  $dH/dt$  в единицу времени, это тепло может рассеиваться в окружающей среде либо увеличивать температуру образца. Для поддержания теплового баланса сумма этих двух тепловых потоков должна быть равной  $dH/dt$ . Следовательно, можно написать

$$\frac{dH}{dt} = C_S \frac{dT_S}{dt} + \frac{dq}{dt}, \quad (11)$$

или, если подставить уравнение (10) в уравнение (11), имеем

$$\frac{dH}{dt} = \frac{T_S - T_B}{R} + C_S \frac{dT_S}{dt}. \quad (12)$$

Для дифференциального термического анализа информацию о тепловыделении (теглопоглощении) получают из кривой ДТА на основании измерения разности температур ( $\Delta T$ ) между изучаемым образцом и так называемым эталоном, т.е. инертным веществом. Образец и инертное вещество помещаются в два разных тигля. В тигле с инертным веществом  $dH/dt = 0$ . Теплоемкость  $C_S$  принимается больше, чем теплоемкость  $C_r$  инертного вещества. Тогда для расчета мгновенной скорости выделения (поглощения) тепла из кривой ДТА на основании уравнения (12) после соответствующих преобразований выведено выражение

$$\frac{dH}{dt} = \frac{T_s - T_r}{R} + \frac{1}{R} R C_S \frac{d(T_s - T_r)}{dt} + (C_S - C_r) \frac{dT_B}{dt}, \quad (13)$$

или, что часто бывает удобнее для расчетов:

$$R \frac{dH}{dt} = (T_s - T_r) + R C_S \frac{d(T_s - T_r)}{dt} + R(C_S - C_r) \frac{dT_B}{dt}. \quad (14)$$

Термическое сопротивление  $R$  для образца и инертного вещества принимается одинаковым. На основании уравнения (14) можно рассчитать в любой точке ДТА кривой мгновенную скорость тепловыделения (теглопоглощения)  $dH/dt$  (рис. 55).

В результате анализа уравнения (14) и его графического выражения в виде ДТА кривой установлено, что величину  $R(dH/dt)$  можно представить для любого момента времени (точек на ДТА кривой) суммой трех членов в единицах температуры (см. рис. 55).

1. Первый член этого уравнения ( $T_s - T_r$ ) =  $\Delta T$ , т.е. дифференциальная температура, которая непрерывно записывается в виде кривой ДТА прибором.

2. Второй член  $R C_S \frac{d(T_s - T_r)}{dt}$  - наклон кривой ДТА в любой точке, умноженный на величину постоянной времени прибора.

3. Третий член  $R(C_S - C_r) \frac{dT_B}{dt}$  представляет собой перемещение базовой линии от нулевого уровня, поэтому он не имеет значения для количественного определения величины тепловых эффектов из ДТА кривой. Из уравнения (14) можно вывести известную зависимость между величинами  $\Delta H$  и площади пика  $S$ . Интегрируя уравнение (14) в интервале времени ( $t_1 - t_2$ ), например, для инвариантного процесса плавления и учитывая, что член  $R(C_S - C_r) \frac{dT_B}{dt}$  определяет только взаимное расположение нулевой и базовой линий, а интеграл члена  $R C_S \frac{d(T_s - T_r)}{dt}$  равен нулю, так как точки  $t_1$  и  $t_2$

находятся на одной горизонтальной линии, получаем

$$\Delta H = \frac{1}{R} \int_{t_1}^{t_2} (T_S - T_R) dt, \text{ или } \Delta H = \frac{1}{R} \int_{t_1}^{t_2} \Delta T dt, \text{ если}$$

$$\frac{1}{R} = K \text{ (Дж/град}\cdot\text{с)}, \Delta H = K \int_{t_1}^{t_2} \Delta T dt = KS, \text{ т.е. получаем уравнение Шпейля (4). Величина } \frac{1}{R} = K \text{ определяет калориметрическую чувствительность прибора ДТА.}$$

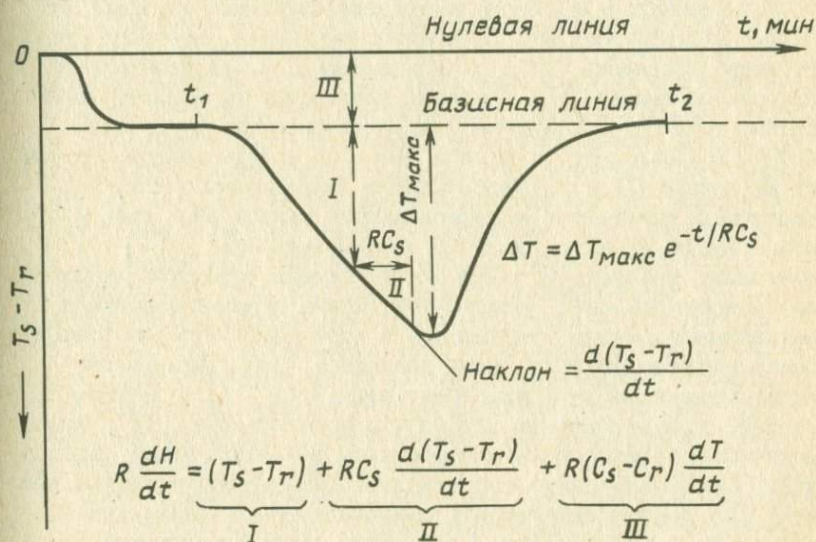


Рис. 55. Графический вид кривой ДТА для расчета мгновенной скорости выделения тепла

Для конкретных установок ДТА величину  $R$  можно для данной температуры определить экспериментально путем деления площади пика  $S$ , выраженной в град·с/Дж, на известную теплоту плавления чистого эталонного вещества  $\Delta H$  (Дж) ( $R = \text{град}\cdot\text{с/Дж}$ ). Значение величины  $R$  (термическое сопротивление) необходимо для расчета постоянной времени  $RC_S$  (с, мин). Постоянная времени зависит от величины термического сопротивления ( $R$ ), теплоемкости (навески) образца и тигля, а также от термических качеств блока (печи) и т.д. Постоянная времени характеризует термическую инерцию прибора ДТА, т.е. быстроту возврата нисходящей ветви кривой ДТА после окончания эффекта (плавления) к нулевому уровню (см. рис. 55). Нисходящая ветвь кривой ДТА описывается экспоненциальным

уравнением  $\Delta T = \Delta T_{\text{макс}} e^{-\frac{t}{RC_S}}$  (Rollet, Bousios, 1972; Kessis, 1975), где  $\Delta T$  - разность температур между образцом и инертным веществом, отсчитываемая от базовой линии по ординате кривой ДТА;  $\Delta T_{\text{макс}}$  - величина от базовой линии до вершины пика;  $t$  - время, которое берется по абсциссе.

Логарифмированием экспоненциального уравнения можно графическим построением определить  $RC_S$  из наклона прямой:

$$\ln \Delta T = \ln \Delta T_{\text{макс}} - \frac{t}{RC_S} \quad (15)$$

Если известна величина постоянной времени ( $\tau$ , мин), то можно аналитически или графически рассчитать величину второго члена уравнения (14), т.е. поправки к экспериментальной записанной кривой ДТА в каждой точке. Такую поправку необходимо вносить для получения точного значения величины  $dH/dt$  (Дж/с; Вт) в каждой точке. В интересующую нас точку на кривой ДТА в горизонтальном направлении в сторону увеличения времени в масштабе данной записи ДТА кривой откладывается отрезок, численно равный величине  $RC_S$ , т.е. константа времени. Из конца этого отрезка строится вертикаль до пересечения его с касательной. Длина отрезка вертикали, заключенного между касательной в этой точке и горизонталью, равна величине второго члена уравнения (14). Добавление этой поправочной величины к величине  $(T_S - T_r)$  первого члена дает точное значение  $dH/dt$  в искомой точке ДТА. Аналогичными графическими построениями в каждой точке записанной ДТА кривой можно получить так называемую истинную кривую ДТА тепловыделения или теплопоглощения изучаемого образца при его нагревании. Построение такой скорректированной кривой ДТА дает возможность рассчитать величину тепловыделения (теплопоглощения) в любой момент времени (точке) протекания реакции. Это открывает возможность для более конкретного изучения кинетики фазовых превращений, химических реакций по тепловыделению или теплопоглощению методом ДТА (Топор и др., 1976).

Надо стремиться к уменьшению величины  $RC_S$ , чтобы величина второго члена уравнения (14) стала незначительной по сравнению с первым членом, так как в этом случае отпадает необходимость в расчете поправок. Чем меньше величина постоянной времени,  $RC_S$ , тем точнее прибор описывает термическое поведение образца, т.е. тем ближе экспериментальная ДТА кривая к истинной.

Величина  $RC_S$  и сохранение ее постоянства во время опытов могут рассматриваться как мера точности, инерции или разрешающей способности прибора ДТА.

Из анализа уравнения (14) видно, что мгновенная скорость сигнала ДТА пропорциональна термическому сопротивлению

$R \frac{dH}{dt}$ . Очевидно, что в этом случае для приборов, у которых термическое сопротивление  $R = 0$ , запись кривой ДТА невозможна. Для достижения высокой чувствительности, наоборот, требуется большая величина  $R$ , что несовместимо с требованиями быстродействия и условиями высокоразрешающей способности прибора. Поэтому при конструировании приборов ДТА с большой разрешающей способностью эти потери чувствительности при неизбежном уменьшении  $R$  компенсируют электронными усилителями, включенными перед самописцем для записи ДТА кривой. При этом для практической оценки чувствительности прибора ДТА и воспроизводимости результатов необходимо учитывать появление посторонних шумов, возникающих в результате введения в цепь записи усилительных устройств. Для повышения чувствительности ДТА приборов можно вместо одного термопарного спая применять батарею из нескольких термопар; в таком случае уровень шумов от усилителя сильно снижается.

Необходимо отметить значение уравнения (14) для определения из кривой ДТА таких практически важных параметров термических приборов, как термическое сопротивление  $R$  (град·с/Дж), постоянную времени  $RC_S$  (мин, с), чувствительность (Дж/с, Вт). Необходимо особо подчеркнуть, что все приведенные расчетные уравнения и выводы справедливы только с учетом допущений, которые обычно принимаются при рассмотрении моделей процессов с гомогенным распределением температуры в печи (блоке) ДТА приборов.

В связи с разнообразием различных ДТА установок, изготавливаемых в лабораториях для самых разнообразных целей, может оказаться, что уравнение (14), которое является всего лишь модельным, не всегда можно применить. Тем не менее всегда очень полезно экспериментально определить термическое сопротивление  $R$  и постоянную времени  $C_S$ , чтобы оценить пригодность прибора для количественных определений.

В литературе приводятся и другие модели ДТА (ДСК) приборов, аналогичные приведенной выше (Мро, 1982; Baxter, 1969; Claudy et al., 1983; Gaud, 1982).

## Глава IX

### ИЗМЕРЕНИЕ ВЕЛИЧИНЫ

### ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ ПО КРИВЫМ ДТА - ДСК

Как мы уже видели из теории ДТА - ДСК, все практические методы определения величины тепловых эффектов ( $\Delta H$ ) основываются на уравнении (4):

$$m \Delta H = K \int_{t_1}^{t_2} \Delta T dt.$$

Количественный метод ДТА относится к так называемым сравнительным методам физико-химических определений, т.е. когда предварительно для получения результатов надо построить калибровочный график.

Применительно к дифференциально-термическому анализу такой сравнительный метод сводится к точному измерению площади пика ( $S$ ) под кривой ДТА, записанного, например, для калибровочного вещества (Jl, Zl, Pb и т.д.), у которого хорошо известна величина энтальпии плавления ( $\Delta H$ ) (см. табл. 7,8). Сравнивая (измеряя) площадь пика ДТА для калибровочного вещества с измеренной затем площадью пика изучаемого вещества, получаем величину теплового эффекта последнего. Запись ДТА кривых в обоих случаях должна проводиться в тех же условиях проведения опытов, на той же самой термической установке. Точность измерения при определении  $\Delta H$  на приборах ДТА - ДСК, предназначенных для получения количественных (калориметрических) результатов, составляет  $\sim 0,5-5\%$  в зависимости от характера реакции, например плавления, диссоциации, дегидратации и т.д.

Для точности определения величины теплового эффекта ( $\Delta H$ ) по кривой ДТА необходимо согласно уравнению (4) экспериментальное измерение величины  $S$  площади пика и коэффициента теплообмена  $K$  данной термической установки. На основании такого опытного определения  $K$  основаны почти все количественные методы расчета теплот химических реакций и физических превращений для неорганических и органических веществ. Погрешности при нахождении  $\Delta H$  для изучаемого вещества определяются погрешностями экспериментального ограничения и измерения величины площади пика под кривой ДТА ( $S$ ) и погрешностями определения коэффициента  $K$ .

Увеличение точности количественных (калориметрических) методов ДТА зависит от совершенства самих термических установок и от уровня разработки различных методов и приемов определения  $K$ , т.е. точности построения калибровочного графика.

#### Практические методы измерения площадей под кривыми ДТА

Существует много методов измерения площадей под кривыми ДТА разной степени точности и технической трудности выполнения. В данной работе рассматриваются те из них, которые дают хорошие результаты и могут быть рекомендованы для практического применения в методе ДТА и в микрокалориметрии Кальве.

Метод планиметрирования. Полярные планиметры широко используются для измерения площадей. Суть техники измерения сводится к обведению линзой планиметра замкнутой кривой, под которой измеряется площадь. С барабана планиметра считываются цифровые значения. Измерения необходимо проводить несколько раз для статистической обработки результатов. Метод планиметрирования довольно трудоемкий и требует длительного времени. Точность метода составляет  $\sim 1,5\%$ .

Метод трапеций (метод Симпсона). Измерение площади под кривой проводится непосредственно на записанной термограмме или, если бумага не линована, используется так называемая палетка из прозрачной бумаги. Площадь под кривой делится на трапеции, измеряются отклонения от нулевой линии через равные отрезки ( $h$ ), площадь вычисляется по формуле  $S = h(a + b + c + \dots + k)$  (2), где  $h$  – высота трапеции,  $a, b, c, \dots, k$  – отклонения от нулевой линии (или основания трапеции; рис. 56). Такой метод определения площадей под кривой ДТА дает точность 1,5–2%. Методом трапеций можно считать на ЭВМ.

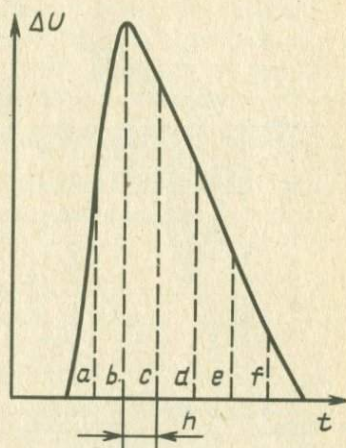


Рис. 56. Измерение площади пика ДТА методом трапеций

Метод взвешивания. Суть метода взвешивания заключается в определении веса вырезанных пиков. Предварительно производится взвешивание подобных (эталонных) фигур с известной площадью для вычисления веса единицы площади. Применение этого метода требует очень точного вырезания пиков по контуру. Необходимым условием является однородность бумаги по плотности. Влажность рук, воздуха, самой бумаги сказывается на результатах определения, вносит часто большие погрешности. Иногда контуры пиков предварительно переносятся на плотную кальку. Взвешивание проводится на аналитических весах с точностью не менее  $\pm 2 \cdot 10^{-5}$  г. Погрешность метода взвешивания составляет 1,5–2,0%.

Метод измерения площадей электромеханическими интеграторами (диск-интеграторами). Встроенный в самописец специальный интегрирующий диск (или электронное устройство), соединенный с пером самописца, фиксирующего на бумаге ДТА

кривую, на той же бумаге одновременно записывает ломаную линию. Количество изломов на линии и определяет величину площади пика. Точность данного метода зависит во многом от наладки механической части диск-интегратора и в лучшем случае составляет 1,0-2,0%. При таком способе измерения площадей пиков интегрирование происходит одновременно с записью ДТА

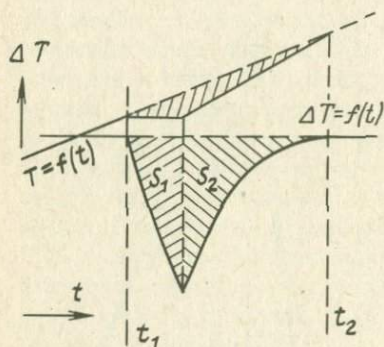


Рис. 57. Измерение площади пика ДТА с учетом константы времени прибора

кривой. Диск-интегратор дает возможность интегрировать (измерять) во времени как всю площадь под ДТА кривой, так и отдельные ее участки, что очень удобно при проведении кинетических исследований реакций методом ДТА.

Измерение площадей пиков ДТА методом геометрических построений. В том случае, если пик ДТА острый, то путем несложных геометрических построений его можно преобразовать в треугольник, площадь которого рассчитывается как площадь треугольника по формуле  $S = ah/2$ . На точность этого метода влияют симметричность пика и его высота. Точность измерений обычно не превышает 4%. Несмотря на невысокую точность, в ряде случаев геометрические способы измерения площадей бывают оправданы.

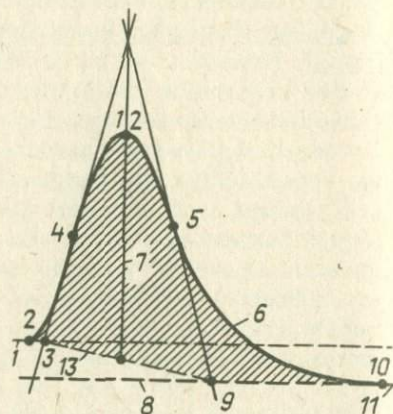


Рис. 58. Измерение площади пика ДТА с дополнительными графическими построениями: 1 - исходная базовая линия, 2 - начало пика, 3 - точка наступления, 4 - первая точка перегиба на восходящей ветви, 5 - вторая точка перегиба на восходящей ветви, 6 - нисходящая ветвь кривой ДТА, 7 - высота пика, 8 - линия, соединяющая начало и конец пика, 9 - точка спуска, 10 - конец пика, 11 - окончательная базовая линия, 12 - вершина пика, 13 - линейно интерполированная базовая линия

Определение площадей пиков ДТА с учетом константы времени прибора. Исходя из модели гомогенного распределения тепла в блоках ДТА, был предложен метод расчета площади пиков только для инвариантных процессов (например, процесса плавления) с учетом константы времени прибора  $\theta$  (Kessis, 1975, 1976; Rollet, Bouziz, 1972).

Известно, что во время плавления температура образца остается постоянной (фазовое превращение 1-го рода). Высота пика при этом прямо пропорциональна скорости нагрева:  $h = \beta \tau$ , где  $\beta$  - скорость нагрева,  $\tau$  - время до окончания процесса плавления. Как видно из рисунка (рис. 57), для удобства расчета площадь под кривой ДТА может быть поделена на две части:  $S_1$  и  $S_2$ . Площадь  $S_1$  вычисляется как площадь треугольника:  $S_1 = \frac{\beta \tau \tau}{2} = \beta \tau^2 / 2$ . После окончания процесса

плавления в вершинной точке пика нисходящая ветвь ДТА кривой идет к базовой линии, и ее профиль описывается экспоненциальным уравнением  $\Delta T = \beta \tau \exp \left[ \frac{-t - \tau}{\theta} \right]$ , где  $\theta$  - константа времени прибора,  $\Delta T$  - разница температур, отсчитываемая по ординате от базовой линии. Величина площади  $S_2$ :  $S_2 = \beta \tau \theta$ . Общая площадь под кривой ДТА:  $S = S_1 + S_2 = \beta \tau^2 / 2 + \beta \tau \theta = \beta \tau (\tau / 2 + \theta)$ . Так как  $\beta \tau = h$ , то  $S = h (\tau / 2 + \theta)$ . Таким образом, для расчета площади необходимо знать три величины:  $h$ ,  $\tau$  и  $\theta$ . Высота пика ( $h$ ) измеряется непосредственно на ДТА кривой в (мкВ), время ( $\tau$ ) определяется от начала до конца восходящей ветви пика (с), константу времени ( $\theta$ ) получают экспериментально из ДТА кривой; она является характеристикой прибора ДТА, определяющей его тепловую инерцию, т.е.

быстроту возврата нисходящей ветви ДТА кривой к нулевой линии:  $\Delta T = \Delta T_{\max} e^{-\frac{t}{\theta}}$ , где  $\Delta T$  - разность температур между образцом и эталоном;  $\theta$  - константа времени,  $t$  - время. Логарифмическая форма этого уравнения дает  $\theta: \ln \Delta T = \ln \Delta T_{\max} - \frac{t}{\theta}$ . Константа времени незначительно меняется с температурой, например для дифференциального сканирующего калориметра "Меттлер ТА-2000В" она составляет 12 с, а для дериватографа "МОМ" ~ 100 с (Топор, Цой, Санникова, 1976). Известно, что при малой константе времени прибора ДТА возможны точные количественные определения. Точность метода 1,8-2,0%.

В тех случаях, когда нисходящая ветвь кривой ДТА не выходит точно на нулевую линию (переходит за нулевую линию или не доходит до нее), площадь пика ограничивается следую-

шим образом: проводится соединение точек начала и конца опыта. Образованная таким образом площадь также пропорциональна тепловому эффекту в уравнении (4). Площадь полученного пика затем планиметрируется (Mackenzie, Ritche, 1971).

Площадь можно ограничить и другим способом, суть которого состоит в продолжении обоих концов базовой линии до перпендикуляра к ней, опущенного из вершины пика. При незначительном отклонении концов ДТА кривой от базовой линии ошибки в измерении площадей составляют 2,0–5,0%, а при больших отклонениях могут достигать 10% и более.

С применением дополнительных графических построений возможен еще один способ измерения площадей пиков ДТА для случая, когда кривая ДТА намного переходит нулевую линию или не доходит до нее. Суть его сводится к построению новой кривой, площадь под которой равняется экспериментально записанной (Brennon et al., 1969). Применение ЭВМ дает возможность рассчитать необходимые поправки, связанные с изменением теплоемкости и градиента температуры в самом образце, и тем самым правильно ограничить площадь под ДТА кривой, нисходящая ветвь которой не вышла на исходную базовую линию.

При измерении площадей пиков ДТА для более полного их геометрического описания иногда вводятся дополнительные графические построения и обозначения. Такие построения не всегда имеют четкий физический смысл (рис. 58), но оправданы удобством анализа внешней формы кривых ДТА для составления алгоритмов и программ для расчетов на ЭВМ.

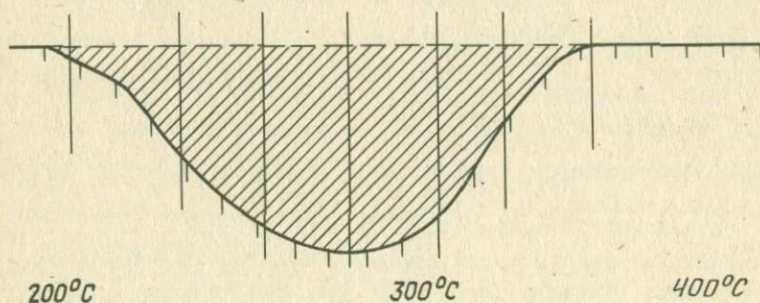


Рис. 59. Измерение площади под кривыми ДТА по частям.

Измерение планиметрами больших площадей под кривыми ДТА, записанных в растянутом температурном интервале, необходимо проводить по частям (рис. 59). Для расчета энталь-

пии реакции по уравнению площади пика (1) для каждого участка площади  $S_1, S_2, S_3$ . значение  $K$  будет разное и для соответствующей температуры определяется из калибровочного графика. При менее точных измерениях  $\Delta H$  для всей площади  $S$  расчеты можно проводить относительно усредненной температуры для всего пика. Очень часто площади пиков на кривых ДТА в результате стадийности термических реакций перекрываются. В этом случае возможно применение метода их раздельного измерения с учетом константы времени (Кожухов, 1982).

### Определение калибровочного коэффициента $K$ в методе ДТА

Практически величину  $K$  при данной температуре определяют следующим образом: сначала записывают кривую ДТА плавления известного калибровочного вещества ( $\Delta H$ ), а затем измеряют площадь пика под кривой ДТА (в  $\text{мм}^2$  или  $\text{мкВ}\cdot\text{с}$ ).

Коэффициент  $K$  рассчитывается по уравнению

$$m \Delta H = K S = K \int_{t_1}^{t_2} \Delta T dt; \quad K = \frac{m \Delta H}{S} = \frac{m \Delta H}{\int_{t_1}^{t_2} \Delta T dt},$$

где  $m$  - масса вещества (г),  $\Delta H$  - энтальпия превращения (плавления) (Дж);  $\Delta T$  - разность температур между образцом и эталоном (град или мкВ);  $t$  - время (с);  $K$  - коэффициент теплопередачи (Дж/град·с) (Дж/мкВ·с). Точное значение  $K$  для каждой температуры определяется как средняя величина из 5-12 опытов. Ошибка, как правило, не превышает 0,5-5% в зависимости от типа прибора ДТА, его константы времени и др. Величина  $K$  не является постоянной, а зависит от выбранного диапазона температур, ЭДС используемых термопар, и поэтому калибровочный график ( $K = f(T)$ ) не строго линейный и приближается к параболе (рис. 60).

Рабочая калориметрическая калибровочная кривая строится по точкам в координатах  $K$  и  $T$  для температурного диапазона измерений прибора ДТА. С применением ЭВМ можно провести статистическую обработку значений  $K$  и  $T$  и получить сглаженную калибровочную прямую. Необходимо подчеркнуть, что калибровочная кривая пригодна только для конкретного прибора ДТА. Если прибор имеет 2 печи (дериаторграф), то калибровку следует проводить для каждой печи отдельно. Также калибровку надо проводить вновь и после ремонта печи.

Значение коэффициента  $K$  меняется в зависимости от температуры и теоретически описывается уравнением (Faktor, Hanks, 1967)

$$K = A + BT^3,$$

где  $A$  - коэффициент, зависящий от величины теплопередачи по

проводам термопар и от теплопередачи между тиглями и стенками блока; В – коэффициент, зависящий от радиации.

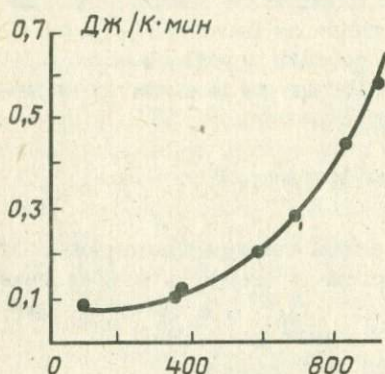


Рис. 60. Калибровочный график К от Т

Однако это уравнение не учитывает теплопотерь через отражение, конвекцию, падение чувствительности термопар с температурой и др. В некоторых работах были предложены более сложные аналитические зависимости К от Т (Ozawa, 1966). В настоящее время для калибровки приборов ДТА, т.е. определения коэффициента К, существуют две главные экспериментальные методики: 1) метод определения К по энтальпиям плавления калибровочных веществ (эталон); 2) электрический метод определения К по эффекту Джоуля.

Вещества с известной теплотой плавления для калибровки ДТА – ДСК приборов

Считается, что самый надежный метод установления К – экспериментальное определение его через теплоты плавления чистых химических веществ (солей, металлов), энтальпии  $\Delta H$

Таблица 6

Характеристика калибровочных веществ

Вещество	$T_{пл}, ^\circ C$	Теплота плавления, $\Delta H$ , кДж/моль
$C_{10}H_8$	80,1	19,08
$NaNO_3$	306,1	13,51
$KNO_3$	339,9	10,04
$LiBr$	550,0	17,65
$NaJ$	660,0	22,17
$NaCl$	800,0	27,99
$LiF$	848,0	27,07

которых хорошо изучены. Соли обычно применяются в тех случаях, когда опыты проводятся на воздухе и нет опасности окисления их и изучаемых веществ (табл. 6).

В литературе (Harmelin et al., 1979) приводятся и другие химические соединения, используемые как калибровочные вещества для ДТА (табл. 7).

Чистые металлы, кроме индия, обычно в той или иной мере при нагревании на воздухе окисляются, и поэтому калибровку приборов ДТА надо проводить в инертной атмосфере, не содержащей даже следов кислорода. Однако при работе с металлами необходимо учитывать, что некоторые из них во время плавления не образуют равномерного жидкого слоя на дне тигля, а собираются в капли, тем самым нарушая воспроизводимость

Таблица 7

Температуры и энтальпии превращений  
для химических соединений

Название	$T_{пл}$ , °C	Теплота плавления, $\Delta H$ , кДж/г
Бензофенол	48,0	98,33
Бензойная кислота	122,0	141,83
$KClO_4$	300,0	103,34
$K_2Cr_2O_7$	398,0	120,91
$Na_2CrO_4$	421,0	58,99
$K_2SO_4$	583,0	32, 34-46, 56
$Na_2WO_4$	694,0	35, 64-52, 76
$NaCl$	800,0	486,18
$BaCO_3$	806,0	94,97
$Na_2SO_4$	894,0	161,92
$BaCl_2$	922,0	82,42

Энтальпии превращения твердых растворов  
в азотной атмосфере

Состав	T, °C	$\Delta H$ , Дж/моль
$Mn_{2,9}Cr_{0,1}O_4$	1085	13,31
$Mn_{2,75}Cr_{0,25}O_4$	928	8,20
$Mn_{2,60}Cr_{0,40}O_4$	790	4,184
$Mn_{2,45}Cr_{0,55}O_4$	641	1,84
$Mn_{2,30}Cr_{0,70}O_4$	495	1,05
$Mn_{2,15}Cr_{0,80}O_4$	370	0,38

термического контакта между дном тигля и разной по величине каплей расплавленного металла. Иногда жидкий металл реагирует со стенками тигля, даже если тигель платиновый (например, Al, Pb). Это искажает результаты калибровки. При использовании металлических тиглей даже ничтожное количество кислорода надо полностью исключить, так как в результате окисления на поверхности тиглей образуется тонкая окисная пленка различной толщины, что также влияет на точность и воспроизводимость калибровки. Для повышения точности калибровки целесообразно провести сначала измерения энтальпии плавления в режиме нагрева (эндотермический эффект), а затем измерения энтальпии затвердевания того же вещества в режиме охлаждения (экзотермический эффект). Обе величины должны быть одинаковыми в пределах погрешности, и средняя величина является, таким образом, более надежной. Некоторые авторы предлагают использовать в качестве калибровочного вещества твердые растворы окислов или металлов, которые в зависимости от состава и температуры дают достаточно большие термические эффекты. Подходящими для целей калибровки оказались гаусманит  $Mn_3O_4$  и его твердые растворы с  $Cr_2O_3$ , которые претерпевают при нагревании фазовое превращение - переход кубической шпинели в тетрагональную структуру (Nevriva, 1978).

Образцы твердых растворов готовят из чистых реактивов  $MnCO_3$ ,  $Cr_2O_3$ , смешанных в соответствующих отношениях, прокалывают при 840°C, измельчают и окончательно обжигают при 1350°C в течение 24 ч с последующей закалкой в воде (табл. 8).

## Электрическая калибровка ДТА - ДСК приборов по эффекту Джоуля

Хотя метод построения калибровочного графика по известным теплотам плавления химически чистых веществ наиболее распространенный, однако он имеет некоторые недостатки. Это в первую очередь отсутствие набора подходящих химических соединений с известными и воспроизводимыми тепловыми эффектами плавления, превращения и т.д., покрывающих всю рабочую шкалу температур  $-180 - +1500^{\circ}\text{C}$ . Почти нет эталонных веществ для низких температур от  $-180$  до  $-40^{\circ}\text{C}$  и для очень высоких  $-1200-1500^{\circ}\text{C}$ . Эти температурные диапазоны в последнее время стали необходимы при изучении многих химических реакций и физических превращений для веществ, полученных при помощи новой технологии, а также керамики, минералогии и т.д. Во всех таких случаях для построения градуировочных графиков  $K-T$  удобно применять электрическое стимулирование термических эффектов при помощи эффекта Джоуля.

Суть этого метода калибровки ДТА приборов заключается в помещении в тигель для образца или инертного вещества небольшого нагревателя с сопротивлением в  $1-40$  Ом и пропускании через него электрического тока  $0,1-0,5$  А и  $2-20$  В в течение  $0,1-3$  мин, через каждые, например,  $100, 500^{\circ}\text{C}$  и т.д.

Количество генерированного тепла для данного опыта можно рассчитать по формуле  $Q = J^2 R t$ , где  $Q$  - количество тепла (Дж);  $R$  - сопротивление (Ом);  $J$  - сила тока (А),  $t$  - время (мин). Иногда более удобно рассчитать количество тепла, выделенного в нагревательном сопротивлении в тигле, по известной форме, где нет необходимости знать величину сопротивления:  $Q = J V t$ .

Площади пиков ( $S$ ) ДТА, записанных в результате такого генерируемого при помощи эффекта Джоуля известного количества тепла, являются мерой величины термического эффекта. Измерив площадь пика под ДТА кривой планиметром или электронным интегратором и т.д. и зная соответствующую ему величину  $m \Delta H(Q)$  из формулы  $K = \frac{m \Delta H(Q)}{S}$ , находим значение  $K$  (Егунов и др., 1982; Мальцев, 1963; Borchardt, Daniels, 1957; Ozawa, 1966).

Электрическая калибровка посредством эффекта Джоуля имеет следующие преимущества перед калибровкой по известным теплотам плавления химически чистых веществ: 1) открывается возможность точного расчета количества генерируемого тепла в тигле для образца (инертного вещества); 2) возможность

перекрытия большого диапазона температур для работы в современных установках ДТА, особенно в области, где отсутствуют подходящие эталоны плавления ( $-180 - +20$  и  $1000-1500^{\circ}\text{C}$ ); 3) опыты по калибровке эффектов Джоуля можно осуществить в любой момент для любой температуры, даже во время записи ДТА кривой; 4) можно быстро регулировать ток, подводимый на электрическое сопротивление, находящееся в тигле, таким образом, чтобы площадь пика ДТА была достаточно большой для точного измерения.

Однако нужно иметь специальные генераторы, обеспечивающие строго дозированные и точные величины силы тока и напряжения, а также миниатюрные нагревательные сопротивления ( $1-40$  Ом) с устранением из них, особенно при высоких температурах, утечки тепла по подводимым электрический ток проводам.

Правильность имитации теплового эффекта по сравнению с проведением реального опыта, например плавления, на кривой ДТА зависит от того, каким образом расположены нагревательное калибровочное сопротивление в самом тигле (горизонтально, вертикально и т.д.), а также окружающая его в тигле среда (вещество)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , воздух и т.д. Эти факторы влияют на величину постоянной времени прибора и термического сопротивления в тигле (контактов). Возникает, таким образом, вопрос, насколько электрическая калибровка будет корректна, т.е. насколько условия эксперимента при электрической калибровке будут одинаковыми с условиями проведения реального опыта, например плавления. Ошибки, однако, могут иметь место, даже если количество тепла, генерированное калибровочным сопротивлением в тигле, во всех опытах всегда будет одинаковым.

Недооценка условий эксперимента (тождественности) при проведении электрической калибровки и реального эксперимента может привести к большим ошибкам при построении градуировочного графика и тем самым к еще большим ошибкам при определении по нему величин тепловых эффектов изучаемых реакций. Электрическая калибровка не получила широкого распространения в ДТА.

Метод калибровки по теплотам плавления чистых веществ более надежный, и построение градуировочного графика более соответствует экспериментальным условиям записи кривой ДТА при проведении реальных экспериментов.

Электрическую калибровку целесообразно применять для уточнения правильности построения калибровочных графиков, полученных по плавлению химически чистых соединений, и особенно для проверки параметров ДТА приборов, таких, как чувствительность, константа времени и т.д.

## Определение рабочей чувствительности приборов ДТА - ДСК

Для определения величины термических эффектов по кривым ДТА необходимо в первую очередь убедиться в пригодности имеющейся в нашем распоряжении термической установки ДТА - ДСК для количественных определений, т.е. установить основные рабочие параметры, характеризующие чувствительность, точность и воспроизводимость записи кривых ДТА.

Экспериментальное построение калибровочного графика в широком температурном интервале для конкретного прибора ДТА - ДСК составляет основное содержание всех сравнительных количественных (калориметрических) методов ДТА. Теоретические расчеты и построения градуировочных графиков не вызывают трудностей, но на практике правильное определение  $K$  от  $T$  во многом зависит от типа термической установки, заводского способа градуировки бумаги самопишущих устройств по ординате  $\Delta T$  (мкВ или  $^{\circ}\text{C}$ ) или  $T$ , а также и от выбранных удобных единиц для измерения и выражения величин термических эффектов  $\Delta H$ ,  $C_p$  и т.д.

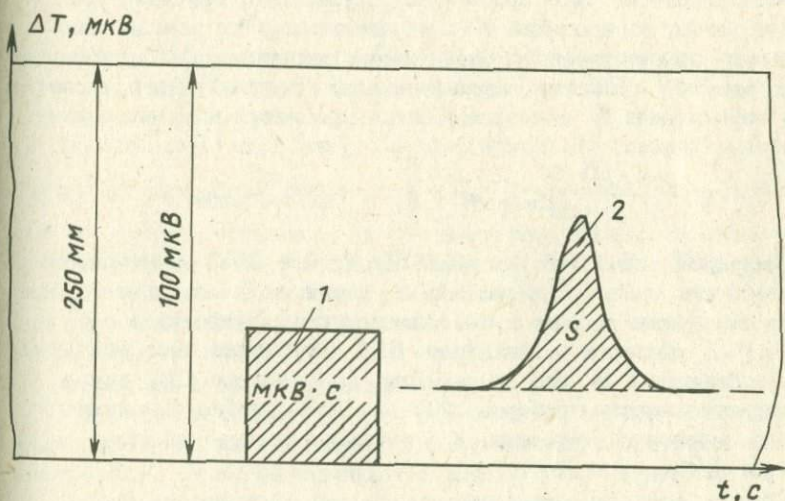


Рис. 61. Измерение площади пика ДТА через квадрат сравнения: 1 - квадрат сравнения, 2 - площадь пика ДТА

Коэффициент  $K$  можно рассчитать двумя путями: это экспериментальное измерение планиметром величины площади пика (в  $\text{мм}^2$ ) для известной величины теплоты плавления ( $\Delta H$ ) для точной навески ( $m$ ) калибровочного вещества, а затем расчета  $K$  по формуле

$$K = \frac{m \Delta H}{S}$$

Калибровочный коэффициент  $K$  имеет, таким образом, размерность  $\text{Дж}/\text{мм}^2$ . По определенным значениям  $K$  от  $T$  строится градуировочный график (см. рис. 60), из которого видно, что чем выше температура проведения калибровочного опыта, тем меньше по величине площадь пика, т.е. на единицу площади (в  $\text{мм}^2$ ) требуется больше тепла (в Дж), и тем самым величина  $K$  становится больше, т.е. чувствительность прибора падает. Этим объясняется одна из трудностей конструирования ДТА - ДСК приборов для количественных определений при высоких температурах (выше  $700^\circ\text{C}$ ).

Указанный способ построения градуировочного графика ( $T - \text{Дж}/\text{мм}^2$ ) применялся для старых типов термических установок ДТА, где не было предусмотрено, как правило, заводской градуировки для  $\Delta T$  (в  $\text{мкВ}$  или  $^\circ\text{C}$ ) на бумаге самописца или фоторегистратора типа прибора Н.С. Курнакова, дериватографа. Такой метод определения  $K$  был неточным и не всегда удобным для количественного определения величины  $\Delta H$  изучаемых реакций, кинетики, термофизических величин. Другой способ определения  $K$  основывается на уравнении (2), но записанном в форме

$$K = \frac{m \Delta H}{\int_{t_1}^{t_2} \Delta T dt} \quad (\text{Дж}/\text{мкВ} \cdot \text{с}); \quad \Delta T = \text{мкВ}.$$

Из формулы видно, что площадь под кривой ДТА выражена не в  $\text{мм}^2$ , а в  $\text{мкВ} \cdot \text{с}$ . Для расчета  $K$  шкала ординаты прецизионного самописца должна иметь заводскую градуировку в  $\text{мкВ}$  (или  $^\circ\text{C}$ ), абсцисса - в с (рис. 61). Суть такого определения  $K$  заключается в его выражении в единицах СИ, тогда чувствительность приборов ДТА - ДСК удобно выражать через величину, обратную  $K$ , которая иногда обозначается  $1/K$ :

$$\frac{1}{K} = \frac{\text{мкВ} \cdot \text{с}}{\text{мДж}} = \frac{\text{мкВ} \cdot \text{с}}{\text{мВт} \cdot \text{с}} = \frac{\text{мкВ}}{\text{мВт}} = \frac{\mu\text{V}}{\text{mW}}.$$

Градуировочный график для  $K$  строится в координатах: абсцисса -  $T$ , ордината -  $\text{Дж}/\text{мкВ} \cdot \text{с}$  или  $\text{мкВ}/\text{мВт}$ . Удобство такого определения чувствительности приборов ДТА - ДСК по значению величины  $1/K$  или  $R$  заключается в возможности опреде-

ления калориметрической чувствительности для большого диапазона температур, а также быстрого сопоставления (сравнения) двух разных приборов ДТА по чувствительности (мкВ/мВт) (Грай, 1968). Такая калибровка в микровольтах на милливатт все больше применяется в современных ДТА – ДСК приборах, особенно заводского изготовления.

При расчете  $K$  видно, что площадь под кривой ДТА выражена в мкВ·с, однако на практике площадь пика измеряется планиметром (в мм<sup>2</sup>). Для того чтобы перевести мкВ·с в мм<sup>2</sup>, на миллиметровой бумаге самописца, где регистрируется кривая ДТА, выбирается квадрат сравнения (см. рис. 61). Его горизонтальная сторона может быть выражена в секундах из известной скорости протяжки бумаги во время опыта (в мм/с). Вертикальная сторона квадрата выражена в мкВ, и данные считываются прямо с калиброванной заранее бумажной ленты прибора с учетом чувствительности записи ДТА на всю ширину бумаги (250 мм). Так, например, для чувствительности 100 мкВ 1 мм = 0,4 мкВ. Умножив высоту квадрата (мкВ) на его ширину (с), получаем величину площади квадрата сравнения (мкВ·с). Для быстрого пересчета площадей пиков ДТА, измеренных на бумаге планиметром (мм<sup>2</sup>), удобно пользоваться формулой

$$S_{\text{пика}} = \frac{P_1 S}{P_2},$$

где  $S_{\text{пика}}$  – площадь пика ДТА (мкВ·с),  $S$  – площадь квадрата сравнения (мкВ·с),  $P_1$  – площадь пика ДТА (мм<sup>2</sup>),  $P_2$  – площадь квадрата сравнения (мм<sup>2</sup>).

Зная площадь пика (мкВ·с), коэффициент  $K$  может быть рассчитан по следующей формуле:  $K = P_1/P_2 \cdot \frac{m \Delta H}{S_{\text{пика}}}$  (Дж/мкВ·с), где  $m$  – масса образца,  $\Delta H$  – известная энтальпия плавления калибровочного вещества (Дж). Величина Дж/мкВ·с или ее обратная величина  $1/K$  мкВ·с = мкВ/мВт, как уже мы видели, очень хорошо характеризует калориметрическую чувствительность и другие параметры ДТА приборов.

В последнее время чувствительность ( $R, K$ ) приборов ДСК приводится в мВт, например 60 мВт, т.е. при развитии мощности в 60 мВт в нагревателе, размещенном в рабочей ячейке ДСК, перо, записывающее кривую тепловыделения (ДТА) на бумаге самописца в стационарном режиме нагрева, отклоняется на постоянную величину (60 мВт) и в течение заданного времени запишет на некотором расстоянии от базовой линии горизонтальную линию  $BC$  (рис. 62).

После отклонения нагревателя перо самописца выйдет экспоненциально на базовую линию ( $D$ ). Чем больше чувствительность самописца (200, 100, 50 мкВ) на всю шкалу при одинаковой мощности (мВт), тем больше будет и отклонение пера

самописца. Высота ординаты для стационарной линии ВС показывает мгновенную скорость тепловыделения  $dH/dt$  в мВт, Дж/с. Если помножить прокалиброванную ординату на время (с),

в течение которого длится тепловыделение (А-Д), то получится значение величины выделенного тепла  $\Delta H = \text{мВт} \cdot \text{с} = \text{Дж}$ , пропорциональное площади под кривой тепловыделения (ДТА) ABCD. Если площадь измерена планиметром, то можно оценить, как показано выше, сколько джоулей приходится на  $1 \text{ мм}^2$ .

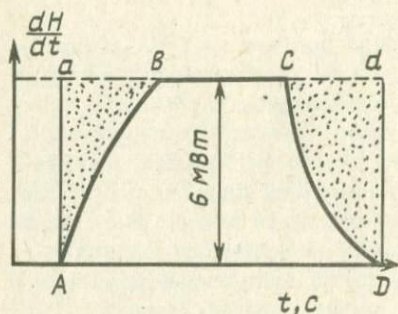


Рис. 62. Кривая ДТА в стационарном режиме нагрева

В паспортах современных ДТА – ДСК приборов кроме чувствительности в мВт (Дж/с) всегда приводится еще и значение уровня шума записи базовой линии (зигзагообразность), например  $\sim 0,05$  мВт. Величина шума характеризует стабильность базовой линии; это обстоятельство нужно учитывать при расчетах в количественных ДТА – ДСК приборах.

#### Определение величины термических эффектов методом ДТА

Построив градуировочную калориметрическую кривую для прибора ДТА, можно, зная  $T$  и соответствующие значения  $K$ , определить величину неизвестного термического эффекта (плавления, фазового превращения), записанного в виде пика ДТА:

$$m \Delta H = \frac{S}{K}.$$

Необходимо отметить, что определение неизвестных теплот плавления для изучаемых веществ, всегда должно проводиться в тех же экспериментальных условиях, при которых строился калибровочный график. Это означает, что чувствительность самописца (гальванометра), регистрирующего кривую ДТА, скорость (время) протяжки ленты или вращения барабана с фотобумагой, скорость нагрева печи должны быть одинаковыми; необходимо также пользоваться одними и теми же по весу и по объему тиглями и брать по возможности одинаковые навески изучаемых веществ и эталонов. Опыты должны всегда проводиться в одной и той же атмосфере (воздух, азот, аргон и др.) как для изучаемых веществ, так и для эталонов при построении калибровочного графика.

ПРИБОРЫ ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО  
ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ДТА - ДСК

В современных приборах ДТА применяются малые массы изучаемого вещества, что расширяет круг изучения дефицитных космических, ядовитых, взрывчатых веществ и веществ, получаемых в малых количествах синтезом по новой технологии, и т.д.

Малые навески веществ заставили по-новому подойти к конструированию ДТА приборов, предназначенных специально для количественных (калориметрических) определений.

В обычных термических установках ДТА, особенно старого типа, используются большие массы изучаемого и эталонного (инертного) веществ (0,5-3,0 г) для получения больших площадей под кривой ДТА, необходимых для точного и воспроизводимого количественного определения тепловых эффектов. Однако в больших массах изучаемого (эталонного) вещества при нагреве образуются большие температурные градиенты, что приводит к неоднородному распределению потоков тепла, неомогенному выделению газов во время реакции, существенному изменению в течение самого опыта температуропроводности и плотности вещества в образце и т.д.

Все эти факторы, как мы видели выше в теории ДТА, затрудняют надежное экспериментальное определение  $K$  и тем самым отрицательно сказываются на получении точных количественных данных.

С другой стороны, распространенный способ размещения горячего спая дифференциальной термопары непосредственно в образец (инертное вещество, эталон) (см. рис. 63) также ухудшает воспроизводимость для количественного ДТА. Это связано с тем, что образец становится частью системы теплопередачи, а термическое сопротивление между горячим спаем и образцом, определяющее их величину теплопередачи, значительно меняется от опыта к опыту в зависимости от неопределенного расположения горячего спая в большой массе вещества.

Указанные и другие недостатки при применении количественного метода ДТА из больших навесок практически устраняются с использованием приборов ДТА, приспособленных специально для работы с малыми навесками (1-50 мг), малых тиглей, тиглержаителей и безынерционных печей (Иванов, 1954; Вахтер, 1969; Blazek, 1974-1975).

Применение миллиграммовых количеств изучаемых веществ уменьшило влияние отрицательных факторов, свело их влияние до того минимального порога, когда они практически не ока-

зывают влияние на получение количественных воспроизводимых и точных результатов.

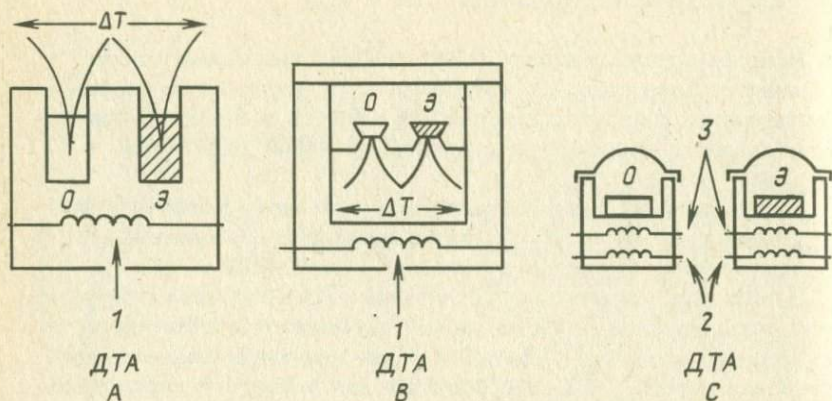


Рис. 63. Разные системы приборов ДТА (ДСК): 1 - нагреватель, 2 - индивидуальные нагреватели, 3 - датчик температуры; О - образец, Э - эталон; А - классическая схема, В - количественный ДТА (Бюэрсма), С - ДСК ("Перкин-Элмер")

Однако малые массы изучаемого вещества (1-20 мг) дают незначительный тепловой эффект. Это не позволяет добиться получения необходимой чувствительности по ЭДС для записи достаточно большого пика ДТА с амплитудой в 6-10 см, подходящего для точного и воспроизводимого определения площади между кривой ДТА и базовой линией. Получение такого размера пика ДТА из малых навесок, даже для очень термоактивных веществ только с помощью одного спая дифференциальной термопары, как принято в обычном ДТА методе, невозможно, не хватает чувствительности, даже если первичный сигнал ЭДС усилить во много раз. Поэтому применяют специально изготовленные термопарные датчики или плоские термобатареи, включенные по обычной схеме ДТА.

Размер плоских термопарных батарей обычно соответствует по своему размеру дну миниатюрных тиглей, которые хорошо центрируются при установке их в рабочее положение на горячие спай батареи, обеспечивая при этом хороший и воспроизводимый термический контакт. Термическое сопротивление ( $R$ ) между плоским дном тигля и плоской изоляционной поверхностью, предохраняющей спай термопар, становилось, таким образом, постоянной величиной от опыта к опыту и не зависящей от малой массы изучаемого вещества, размещенного на дне тигля (см.

рис. 63). Увеличенная, таким образом, чувствительность дифференциального сигнала ДТА дает возможность определить, например, теплоту плавления ( $\Delta H$ ) с точностью, принятой при термических измерениях, 0,1–2,0%.

Количественный метод ДТА из малых масс имеет еще свои нерешенные задачи, связанные с техническими трудностями конструкции миниатюрных термопарных батарей (датчиков). Это прежде всего не всегда гомогенное и быстрое распределение тепла по дну тигля во время реакции, необходимо также добиться еще меньшей константы времени (лучшая константа времени в современных ДТА приборах для количественных определений составляет 10–30 с, что считается еще достаточно большой).

В настоящее время все приборы ДТА, предназначенные для количественного определения тепловых эффектов, в режиме непрерывного нагрева, т.е. "сканирующем", по терминологии ИСТА, и основанных на записи кривых ДТА (по разности температур), стали называться "теплопроводящими" сканирующими калориметрами (микрокалориметрами), в отличие от ДСК калориметров компенсации мощности ("Перкин-Элмер") (Watson, 1964). Однако внешний вид кривых ДСК и ДТА одинаковый, и количественные расчеты величины тепловых эффектов по площадям пика ДТА (ДСК) проводятся одинаково:

$$m \Delta H = K \int_{t_1}^{t_2} \Delta T dt.$$

Приборы ДТА – ДСК, предназначенные для количественных определений, состоят из следующих узлов: 1) калориметрический термопарный датчик, расположенный в нагревательном блоке (печка); 2) устройство для программного нагрева (охлаждения); 3) регистрирующее устройство для записи ЭДС от дифференциальной термопары ( $\Delta T$ ), например самописец, цифровые индикаторы, ЭВМ и т.д.; 4) арматура, состоящая из кранов, манометров и т.д., необходимая для регулировки газов, вакуума, продувки печи воздухом или охлаждения жидким азотом.

В современных приборах ДТА – ДСК применяются микропроцессорная технология, ЭВМ для регулировки работы прибора и автоматической обработки полученных результатов  $\Delta H$ ,  $C_p$  и т.д.

#### Термоанализатор "Меттлер ТА-2000В"

Калориметрическая система "Меттлер ТА-2000В" относится к теплопроводящему (ДТА) типу сканирующих калориметров, работающих в интервале температур  $-170 - +550^\circ\text{C}$ . Теория и конструкция калориметра основаны на гомогенной модели распределения тепла в блоке с учетом термического сопротивления,

константы времени и аналогии тепловых потоков с электрическими (Peggon, 1974).

В этой калориметрической установке в качестве датчика регистратора теплового потока, идущего от изучаемого образца или к нему, используется обычная схема ДТА приборов, но здесь вместо одной термопары находится пять плоских термопар из Ni-Au, уложенных на круглую стеклянную пластинку - подложку методом вакуумного напыления и соединенных в виде дифференциальных батарей: одна - для образца, другая - для эталона.

Обе батареи покрыты сверху тонкой пленкой из  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для предохранения ее от коррозии и механических повреждений. В центре батарей из термопар для образца и эталона имеются небольшие отверстия, куда вкладываются рабочие маленькие тигли из алюминия или золота. Изоляционный микрослой из  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> хорошо проводит тепло, образуя надежные термические контакты ( $R$ ) между дном тигля и спаями термопар, обеспечивая тем самым высокую чувствительность прибора и воспроизводимость опытов. Концы обеих ДТА батарей выведены и подключены с одной стороны к усилителю, а затем к самописцу или ЭВМ для регистрации ДТА кривой. Термопарный датчик закреплен в специальном серебряном цилиндре - блоке, на который намотан нагреватель. Блок сделан из серебра, материала с самой хорошей теплопроводностью для получения большой тепловой симметрии в пространстве расположения спаев термопары и тиглей. Тепловая инерция такого серебряного блока с тиглями очень мала, и поэтому константа времени тоже мала ( $\sim 12$  с). Известно, что чем меньше константа времени, тем чувствительность и разрешающая способность ДТА прибора больше (Gray, 1968; Richardson, Barrington, 1974).

В корпусе серебряного цилиндра (блока) находятся два платиновых термометра сопротивления (по 100 Ом) для измерения температуры в рабочем пространстве размещения образца и инертного вещества и для регулировки температуры при охлаждении до  $-170^{\circ}\text{C}$ . Точность измерения температуры составляет  $\pm 0,2-0,5^{\circ}\text{C}$ .

Серебряный блок с термопарным датчиком крепится в блок (печку) ТА-11 (рис. 64): 1) подача газообразного азота для охлаждения; 2) втулка для подключения вакуума; 3) термометр сопротивления (100 Ом) для регулировки нагрева печи; 4) внешний цилиндр вокруг серебряного блока для его охлаждения газообразным азотом; 5) дифференциальный напыленный плоский датчик ДТА; 6) серебряный блок (цилиндр) с нагревателем вокруг него; 7) тигли, устанавливаемые на плоскую термопарную пластину датчика; 8) термометр сопротивления для регулировки охлаждения (100 Ом); 9) ввод для газа (азот,

аргон, гелий), создающего инертную атмосферу в пространстве вокруг тиглей для устранения окисления, коррозии и т.д. Давление газа должно быть в рамках от 1,0 до 0,1 МПа; 10) подогреватель хладогенного газа (азот); 11) выход хладогенного

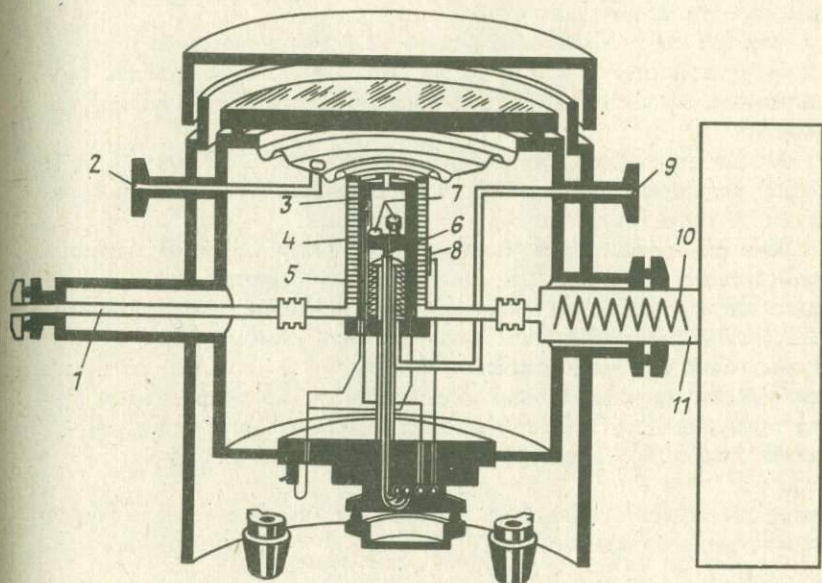


Рис. 64. Измерительный блок ТА-11

газа из системы (азот); 12) автоматический электронный вентиль для регулировки подачи хладогена (газа) в печи; 13) двойная крышка блока - печи ТА-11, закрывающаяся во время установки тиглей на рабочих местах. Система охлаждения до  $-170^{\circ}\text{C}$ , принятая в "ТА-2000В", отличается от традиционных охлаждающих устройств для ДТА (Redfern, 1972).

Жидкий азот из баллона Дьюара со специальной распределительной арматурой испаряется с помощью нагревателя, опущенного в него, и подается при давлении 0,05 МПа к вентиллю печи ТА-11. Электронные регуляторы с обратной связью соединены с термометром сопротивления в корпусе серебряного цилиндра; они поддерживают заданную температуру в печи при ее повышении или понижении согласно заданной программе нагрева ( $0,1 - 29^{\circ}\text{C/мин}$ ). Применение термометра сопротивления вместо термопары для регулировки и измерения температуры в пространстве, где расположены плоские термопар-

ные датчики ДТА и тигли, дает возможность измерять температуру с точностью  $0,5-1^{\circ}\text{C}$  в широком интервале температур ( $-170 - +550^{\circ}\text{C}$ ). Охлаждение до  $-170^{\circ}\text{C}$  и непрерывный нагрев по ходу опыта до  $+550^{\circ}\text{C}$  осуществляются непрерывно, технически просто и не требуют никаких добавочных изменений аранжировки проведения опыта.

Переход от режима охлаждения  $-170^{\circ}\text{C}$  до нагрева  $+550^{\circ}\text{C}$  с любой скоростью ( $0,9 - 29^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ ) не сказывается на стабильности, горизонтальности и воспроизводимости нулевой линии записи.

Лед из паров воды на подводящих жидкий азот трубах, а также и в пространстве ТА-11, где находятся термопарные датчики (ДТА) и рабочие тигли, не образуется.

Точность определения величины тепловых эффектов каждого сканирующего калориметра зависит от чувствительности и точности калибровки, т.е. построения калибровочного графика. В "ТА-2000В" системе нет необходимости самому строить градуировочный график в широком интервале температур по нескольким точкам плавления эталонных веществ. Градуировочный график приведен в паспорте. Уравнение, которое его описывает, также приводится в паспорте и состоит из двух членов:

$$E = E_{\text{Жн}} + E_{\text{rel}},$$

где  $E$  - калориметрическая рабочая чувствительность конкретного прибора в мкВ/мВт;  $E_{\text{rel}} = A + BT + T^2$  - калибровочная поправка на изменение чувствительности термопарной батареи (Ас - Ni) в зависимости от температуры. Коэффициенты  $A, B, C$  также приводятся в описании прибора;  $E_{\text{Жн}}$  - чувствительность (в мкВ/мВт), определенная экспериментально для точки плавления ( $156,6^{\circ}\text{C}$ ) сверхчистого (99,99%) индия по формуле

$$E_{\text{Жн}} = \frac{S}{m \Delta H} \left( \frac{\text{мкВ} \cdot \text{с}}{\text{Дж}} \right) = 15 \left( \frac{\text{мкВ}}{\text{мВт}} \right).$$

Величины  $E_{\text{Жн}}$  определяются экспериментально для каждого плоского датчика (ДТА) при его установке в прибор и проверяются периодически в течение работы. Это необходимо делать, так как термопары датчика незначительно меняют свою чувствительность в зависимости от качества изготовления и реальных условий его установки на рабочее место в серебряном блоке. Хотя фирмой рекомендуется проводить проверочную калибровку только по одной точке плавления индия, практика показала, что более надежные данные получаются, если проводить определение чувствительности (калибровку) в разных диапазонах рабочих температур и по другим точкам плавления сверхчистых металлов: свинца, цинка, олова и т.д. (см. табл. 6, 7).

Необходимо отметить, что термопарный батарейный датчик (ДТА) в течение длительной работы (10–12 мес) выходит из строя (царапается, ломается, теряет чувствительность), и его приходится заменить на новый, запасной. Поэтому после каждой установки новой пластинки с термопарами (ДТА) на свое рабочее место в печи ТА-11 приходится заново определять (корректировать) чувствительность по  $E_{\text{ДТ}}$ . В настоящее время все "ТА-2000В" работают совместно с ЭВМ, поэтому определение величины  $E_{\text{ДТ}}$  и все последующие расчеты, такие, как температурные поправки, обработка входных и выходных данных, расчет  $\Delta H$ ,  $C_p$ , кинетических констант и т.д. проводится автоматически по соответствующим программам, приложенным к ЭВМ, что очень облегчает и ускоряет проведение опытов. Изучаемые вещества, твердые или жидкие, для проведения опытов помещаются в разнообразные тигли. Обычные тигли из алюминия, золота объемом в 40 и 160 мл закрываются герметично специальной машинкой, которая прикладывается к "ТА-2000В" системе. Тигли являются одноразовыми. Давление, которое они выдерживают в результате реакции с выделением газов,  $\sim 2$  Па. Имеются тигли из нержавеющей стали объемом 500 мл, допускающие давление в 100 Па при 550°C. Это тигли с золотыми прокладками многоразового использования, закрываются они также герметично специальной машинкой. Для работы с жидкостями и т.д. можно использовать стеклянные тигли объемом 100 мл, выдерживающие давление до 50 Па; после помещения изучаемой жидкости в стеклянный тигель он запаивается специальной газовой горелкой, которая также прикладывается к прибору.

В рабочем пространстве блока, где расположены тигли, можно создавать глубокий вакуум или подачу разных инертных газов (аргон, азот).

В последнее время фирма "Меттлер" выпустила новую ДТА систему "ТА-3000", которая основана на том же калориметрическом принципе работы, что и "ТА-2000В" система, и имеет примерно те же самые термометрические и калориметрические параметры. Разница состоит в том, что управление нагревом и всеми другими функциями, которые в "ТА-2000В" системе осуществлялись отдельными электронными блоками, собранными в стойку, теперь выполняются специальным блоком ТС-10, сконструированным на основе микропроцессорной технологии. Нажатием соответствующей кнопки на панели управления прибором, согласно заложенным необходимым для всех видов работ готовым программам, получают в виде цифр и графиков на бумаге цифрпечатающего устройства все исходные данные и результаты. Можно "ТА-3000" систему подключить по желанию к внешнему самописцу или к разного рода внешним

ЭВМ. Как все современные приборы ДТА, сконструированные на основе микропроцессорной технологии, "ТА-3000" система проста в работе и очень хорошо подходит особенно для серийных анализов на производстве и в научной работе. Система "ТА-3000" (ДСК) поставляется в 2 вариантах: для интервала температур  $-20 - +600^{\circ}\text{C}$  и для  $-170 - +600^{\circ}\text{C}$ . Для области работы при низких температурах с жидким азотом охлаждающая система такая же, как и в "ТА-2000В", но по арматуре значительно проще и занимает меньше места. Основной блок, т.е. процессор ТС-10, может по желанию подключаться не только к ДСК (калориметру), но и к термовесам ТС-50 ( $1000^{\circ}\text{C}$ ) и термомеханическому датчику ТМА-40, приспособленному для измерения длины, толщины, сжатия и т.д. ( $1000^{\circ}\text{C}$ ). "ТА-3000", таким образом, является современной комплексной системой термического анализа (см. приложение 2).

#### Дифференциальный сканирующий калориметр ДСК "Дю-Понт-910"

Сканирующий калориметр (ДСК) в виде отдельного блока - 910 принадлежит к типу дифференциальных теплопроводящих сканирующих калориметров, основанных на измерении тепловых потоков методом записи кривых ДТА.

Большая чувствительность и точность в обнаружении и измерении количества тепла, несмотря на малые навески (1-10 мг), достигается благодаря особой конструкции дифференциальной термопары. Как известно, в обычном методе ДТА дифференциальная термопара состоит из двух горячих спаев (точек): один - для образца, другой - для инертного вещества (эталоны). Такой классический способ измерения сигнала  $\Delta T$  имеет сравнительно малую чувствительность.

В ДСК "Дю-Понт" (рис. 65) для повышения чувствительности, точности и воспроизводимости записи ДТА кривых, пригодных для количественных определений, была разработана особая дисковая плоская дифференциальная термопара (Baxter., 1969, 1972).

Основная деталь измерения теплового эффекта, возникающего в тигле с образцом, - это диск из константана 1, который является держателем двух тиглей: одного - для изучаемого вещества 2, другого - для инертного вещества 3 и одновременно служит для выравнивания температур. Диск из константана плотно закреплен серебряным кольцом 4 к металлическому нагревательному блоку 5; благодаря хорошей теплопроводности серебра создается практически безградиентная зона в пространстве расположения тиглей с образцом и инертным веществом.

С другой стороны, константановый диск является одним шпечом термопары хромель - константан для измерения  $\Delta T$  между

тиглями с образцом и инертным веществом. Хромелевый провод 6 припаян к константановому диску под площадкой, куда помещается тигель с изучаемым веществом; другой провод припаян к площадке под тиглем с инертным веществом. Таким образом, образуется чувствительная хромель – константановая дифференциальная термопара. В площадку под изучаемым веществом припаявается еще алюмелевый провод 7, образуя, таким образом, простую термопару хромель – алюмель для измерения температуры  $\Delta T$  во время опытов. Концы всех термопар выводятся и подключаются к отдельному блоку – регистратору–про-грамматору–990 или 1090.

В пространстве вокруг тиглей можно пропускать инертные газы через отверстие 8 в заглушке 9. Состав газа влияет на чувствительность; так, гелий уменьшает чувствительность, а азот и аргон (фреон) ее увеличивают. Газы перед поступлением в рабочее пространство предварительно подогреваются в печи до температуры опыта для обеспечения хорошего теплообмена вокруг тиглей.

Верхняя часть блока всей системы детектирования после установки тиглей на свои места (площадки) плотно закрывается съемными крышками (10, 11), что дает возможность также работать с вакуумом в рабочем пространстве.

Теория и конструкция калориметра основаны на гомогенной модели распределения тепла в блоке и, как обычно в ДТА, расчетом оптимальных потоков тепла с учетом термического сопротивления, константы времени и аналогии термических явлений с электрическими.

Гомогенное распределение тепла в термопарном датчике в виде диска обеспечивается его конструкцией, толщиной и теплофизическими свойствами материала. Тем самым пути теплового потока всегда хорошо контролируются в тигле с образцом и инертным веществом, а также между ними и стенками блока (источником нагрева). Помещение таких тиглей с плоским дном на площадках с подведенными снизу горячими спаями дифференциальной термопары дает возможность получать хороший и воспроизводимый термический контакт ( $R$ ) между дном тиглей и плоской площадкой (спаями) на диске, что очень важно, так как гарантирует получение достаточной чувствительности и точности

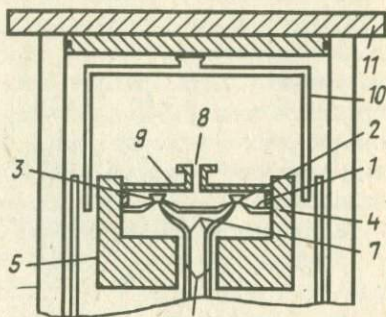


Рис. 65. Схема измерительного блока-910

измерения теплового эффекта для малых образцов, повышенную точность измерения температур, стабильную и горизонтальную нулевую линию, необходимую для проведения калориметрических измерений ( $\Delta H, C_p$ ).

Небольшие по размеру тигли из Al, Au и т.д. герметически закрываются крышкой с помощью специальной машинки; тигли допускают внутреннее давление  $\sim 0,2$  МПа. Применение таких одноразовых тиглей обеспечивает быструю их смену после каждого опыта. Небольшой размер тиглей образует малый градиент температуры в образце (инертном веществе), всегда симметричное и точное их расположение на хорошо фиксированных выступах диска, а это дает хороший и воспроизводимый теплообмен, т.е. горизонтальную базовую линию.

Калибровочный коэффициент чувствительности  $K$  для каждого прибора линеализован с точностью  $\pm 0,3\%$ . Однако его необходимо проверить в обычных приборах ДТА по теплотам плавления особо чистых металлов или солей по номенклатуре ИСТА (см. табл. 7,8) для разных температур. Незначительная погрешность прибора дает возможность определять теплопроводность ( $\lambda$ ) главным образом полимерных материалов с точностью  $\pm 3\%$ .

Модифицируя ячейки, можно проводить анализ выделяемых газов (EGA) при изучении, например, реакций с катализаторами.

В ДСК-910 применяются обычные тигли с закручивающимися герметично крышками. В таких тиглях можно изучать некоторые реакции, связанные с выделением газообразной фазы (паров) под давлением при данной температуре. Однако если температура точно известна, то величина давления в тигле все-таки остается неконтролируемой. Для работы под определенным давлением для разных газов  $N_2, Ar, O_2, H_2$  от внешнего источника газов (баллонов) имеется вариант ДСК под названием "ДСК-910 под давлением". По своей конструкции этот прибор в принципе не отличается от обычного ДСК-910, работающего на воздухе, но в нем предусмотрены необходимые системы редукторов и регулировки газа для давления до 7 МПа от внешнего источника газа (баллона).

Применение ДСК-910 под давлением дает возможность изучать реакции дегидратации, восстановления водородом, окисления, поведение катализаторов и т.д. (приложение 2; Levy, 1970).

Сканирующий микрокалориметр  
"Сетарам-111"

Сканирующий микрокалориметр "Сетарам-111" относится к типу теплопроводящих калориметров и основан на широко из-

вестной теории конструирования калориметров Тиана - Кальве (Calvet, Prat, 1956).

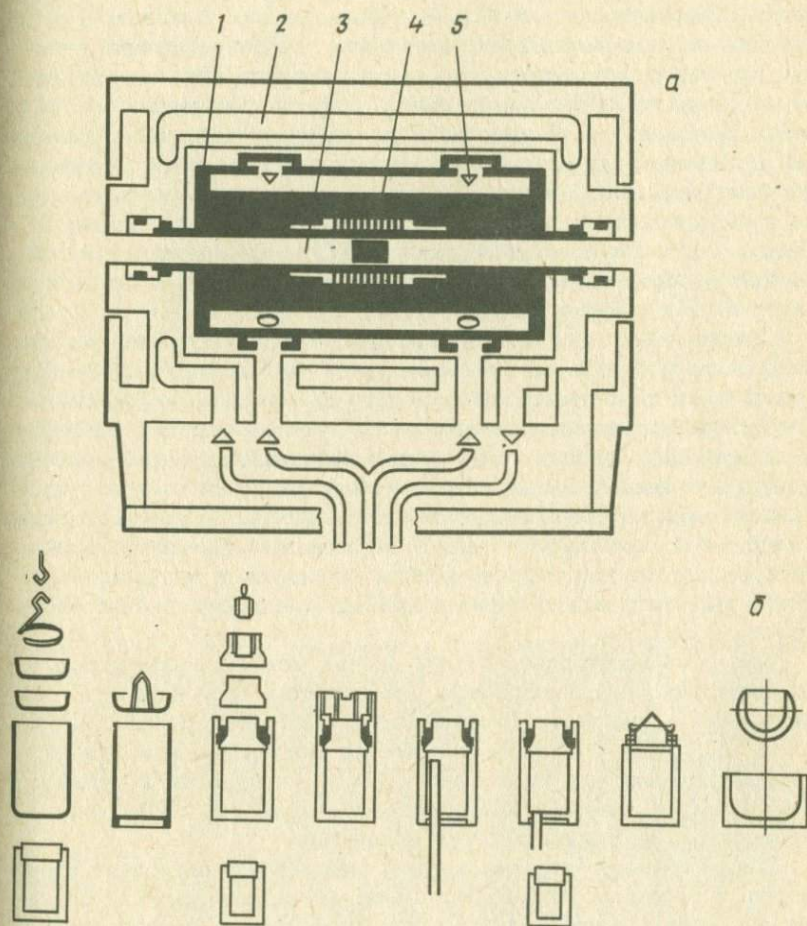


Рис. 66. Схема блока ДСК-111 с различными рабочими тиглями: 1 - блок с регулируемой температурой, 2 - внешняя камера с постоянной температурой окружающей среды, 3 - рабочие цилиндрические трубки, проходящие насквозь через камеру и блок, 4 - термопарный датчик для регистрации теплового потока, 5 - пространство с циркулирующей газа для охлаждения

Две сквозные цилиндрические трубки, куда помещаются рабочие тигли 3, размещены в блоке 1, который служит термоста-

том (рис. 66). Разность температур  $\Delta T$  между внешней поверхностью каждого цилиндра (трубки) и поверхностью полости блока измеряется с большой чувствительностью платиновой термобатареей 4, термопары которой плотно окружают центральную часть цилиндрической ячейки. В торцы рабочих трубок вводятся рабочие тигли с изучаемым веществом. Теплопроводящий блок при помощи программного терморегулятора линейно нагревается от  $-120$  до  $+827^{\circ}\text{C}$ , тем самым в рабочих трубках, т.е. в образце, устанавливается необходимая рабочая температура, которая достигается в режиме изотермического или неизотермического нагрева. Для точного измерения температуры в самом тигле с образцом предусмотрена термопара. Термобатарей, включенные по дифференциальной схеме (ДТА), измеряют поток тепла между образцом и блоком через возникшую разность температур ( $\Delta T$ ), как в методе ДТА.

Сканирующий микрокалориметр ДСК-III по существу является ДТА прибором с той особенностью, что взамен одной дифференциальной термопары, как в методе ДТА, здесь для повышения чувствительности применяется батарея из многих термопар и измеряется разность температур между стенками рабочего цилиндра и стенками блока, т.е. температура блока соответствует температуре, которая измеряется в обычном ДТА методе дифференциальной термопарой в инертном веществе (эталоны). Концы батареи для каждой рабочей ячейки выводятся и подключаются также дифференциально через усилитель к самописцу ЭВМ (Резницкий, 1981).

Весь калориметрический блок (печь) может располагаться горизонтально или вертикально для удобства проведения тех или иных опытов, например определение  $C_p$  методом сброса. Особенность ДСК-III - большое количество разных рабочих тиглей, предназначенных для проведения опытов с твердыми и жидкими веществами в разнообразных газовых средах при нормальном и повышенном давлении, а также в вакууме.

Дополнительная система кранов, манометров позволяет производить в пространстве рабочих ячеек измерение расхода, давления и состава газов, вводимых или из баллонов, расположенных вне микрокалориметра, или образующихся во время термической реакции в тиглях. Газы могут быть собраны для дальнейших исследований (хроматография, масс-спектроскопия и т.д.). Калориметр ДСК-III при наличии соответствующей арматуры может работать и ниже  $+25^{\circ}\text{C}$  (до  $-123^{\circ}\text{C}$ ) за счет охлаждения жидким азотом. Это не требует большого изменения базового прибора, а только присоединения дополнительных устройств. Как и все современные ДТА приборы, предназначенные для количественных определений, ДСК-III снабжен блоками, изготовленными на основе микропроцессорной технологии для регулировки нагре-

ва, точного измерения температур, а также записи и обработки данных на ЭВМ.

Калориметр ДСК-III имеет сравнительно малую константу времени (12-30 с) в зависимости от величины рабочих тиглей. Чувствительность в программированном (неизотермическом) режиме  $\sim 30$  мкВ, или 0,1 мкВ/мВт (чувствительность, соотношенная с объемом образца).

Объем тиглей 423 - 2660 мм<sup>3</sup>. Полезное пространство в рабочей ячейке: 11 мм длина и 7 мм диаметр. Построение градуировочного графика калориметрической чувствительности от температуры проводится с помощью эффекта Джоуля при наличии специального электрического устройства (калибратора), вмонтированного в прибор. Мощность теплового эффекта составляет от 20 до 200 мВт. К прибору прилагается термостатированная микроречь (300°C), которая удобно присоединяется к торцам рабочих ячеек калориметра. Назначение микроречи - внешний предварительный нагрев изучаемого вещества до заданной температуры, выше (ниже) той, которая установлена в калориметре. Ввод предварительно нагретого образца из внешней микроречи в рабочее пространство калориметра осуществляется очень быстро, что удобно для изучения кинетики химических процессов, кристаллизации, отбора выделяемых во время реакции горячих газов и т.д.

#### Сканирующий калориметр "Нетш-444"

ДСК-444 "Нетш" относится к типу теплопроводящих сканирующих калориметров, основанных на принципе Тиана - Кальве и работающих в диапазоне температур +25 - 500 и -140 - 25°C. Два одинаковых отдельных цилиндрических отверстия диаметром 7 мм и длиной 12 мм просверлены в алюминиевом цилиндрическом блоке, где на дне каждого располагается батарея из 12 термопар NiCr-Coms, соединенных по дифференциальной схеме, как в методе ДТА (рис. 67). В цилиндрические отверстия опускаются тигли с изучаемым веществом; таким образом, обе ячейки - рабочие. Опыты проводят сначала в одной ячейке, потом в другой. Размер каждой рабочей ячейки 400 мм<sup>2</sup>, на практике для получения оптимальной чувствительности и воспроизводимости количество изучаемого вещества в тиглях должно составлять 150 мм<sup>3</sup>. Материал тиглей в зависимости от характера реакции (окисление, коррозия) изготовлен из Al или стекла; если во время нагрева в тигле образуются газы под давлением, то используется антикоррозионная сталь. Тигли разных размеров закрываются прессом. Блок из алюминия окружен нагревателем из нихрома и помещен под стеклянным колпаком, внутри которого можно создать вакуум или атмосферу инертных газов.

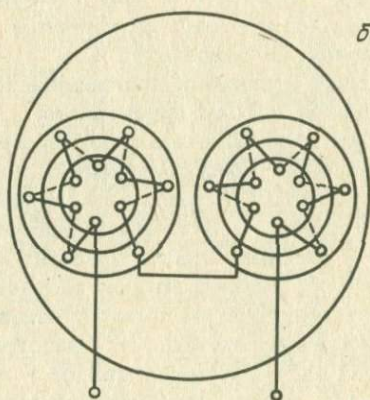
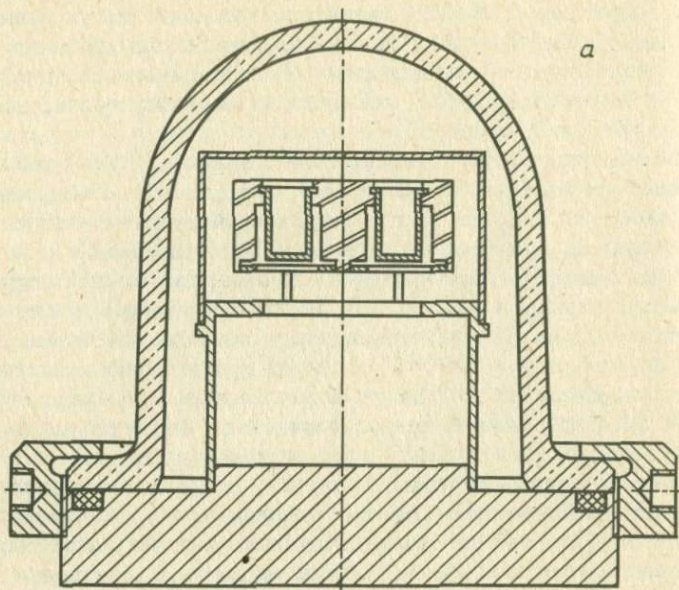


Рис. 67. Измерительный блок под стеклянным колпаком (а);  
аранжировка термопар (б)

Измерение температуры в блоке осуществляется термометром сопротивления (100 Ом) с точностью 0,1К при скорости нагрева по выбору от 0,1 до 99,9К. Чувствительность выходного сигнала от батареи ЭДС, т.е. регистрации ДТА кривой, довольно большая, учитывая небольшое количество термопар (12), и составляет 20-30 мкВ/мВт. Калибровка чувствительности микрокалориметра в зависимости от температуры проводится по эффекту Джоуля при помощи двух нагревателей, жестко закрепленных в каждой рабочей ячейке. Программный нагрев, индикация температуры и т.д. обеспечиваются специальным отдельным блоком, сконструированным на основе микропроцессорной технологии. Кривая ДТА записывается на самописце с шириной бумаги 250 мм. Площадь под кривой ДТА измеряется, как обычно, плениметром, интегратором или через подключение к микрокалориметру интерфейса и ЭВМ.

К прибору прилагается арматура для регулирования вакуума, газовых атмосфер и возможности работы при низких температурах с охлажденным жидким азотом (-140 - +25°C).

ДСК-444 предназначен в основном для изучения химических реакций твердых химических соединений и биологических процессов в жидкостях.

#### Сканирующий калориметр "Перкин-Элмер"

Идея электрической компенсации термических эффектов как меры определения их величины легла в основу некоторых методов ДТА, имеющих количественный калориметрический аспект. В 1964 г. фирма "Перкин-Элмер" серийно выпустила установку типа количественного ДТА, дифференциальный сканирующий калориметр (ДСК). Эта установка позволяет измерять количество тепла для величины термических эффектов химических реакций и физических превращений (Watson, 1964).

Калориметрическая часть прибора (датчик) показана на рис. 65. В металлическом цилиндрическом блоке симметрично размещены две металлические подставки, на которые устанавливаются два небольших тигелька с изучаемым и инертным веществами (эталоном). Под подставками находятся два независимых электронагревателя, которые могут линейно нагревать каждый из тиглей с определенной задаваемой скоростью нагрева.

Два платиновых термометра сопротивления вмонтированы один в подставку с изучаемым веществом, другой - в подставку для инертного вещества; их назначение - совместно с нагревателями, при помощи соответствующей электронной сервосистемы, автоматически поддерживать постоянную разность температур (нулевую) между тиглями с веществом и эталоном.

При эндотермической реакции в образце поглощения энергия компенсируется экзотермическим эффектом, образованным под-

водом электроэнергии к изучаемому веществу, что необходимо для сохранения нулевой температурной разницы между тиглями с изучаемым и инертным веществами. Эта подводимая энергия,

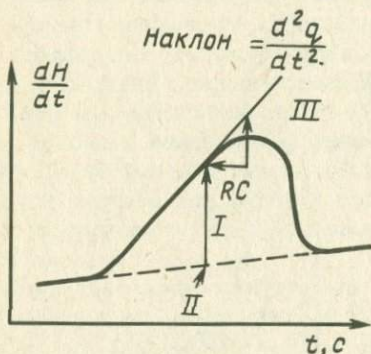


Рис. 68. ДСК кривая

формой кривой ДТА.

Такое же уравнение, только для ДСК "Перкин-Элмер", приведено ниже (Gray, 1968):

$$\frac{dH}{dt} = \frac{dq}{dt} + (C_s + C_r) \frac{T_p}{dt} - RC_s \frac{d^2q}{dt^2},$$

I
II
III

где  $dH/dt$  — тепловыделение на единицу времени;  $dq/dt$  — количество тепла в виде электроэнергии, необходимой для компенсации теплового эффекта в образце;  $R$  — термическое сопротивление между дном тигля с веществом и подставкой, на которой он находится;  $C_s, C_r$  — теплоемкость тигля с изучаемым и инертным веществами,  $RC_s$  — константа времени.

Как и для ДТА, для ДСК величина  $dH/dt$  состоит из суммы трех величин: первая представляет собой величину сигнала, измеренного от нулевой линии; вторая — отклонение от базовой линии благодаря разнице между теплоемкостями изучаемого и инертного веществ; третья показывает на наклон записанной кривой ДСК, умноженный на константу времени.

Кривая ДСК имеет много общих черт с кривой ДТА, но имеет и отличия. Первое — термическое сопротивление ( $R$ ) встречается только в третьем члене уравнения, а это означает, что можно убавить величину константы времени ( $RC_s$ ) уменьшением величины термического сопротивления ( $R$ ) без риска умень-

которая точно может быть измерена в ваттах и записана в виде кривой ДСК в координатах: абсцисса — время (температура), ордината — мощность (Вт, Дж/с) (рис. 68).

Теория ДСК приборов "Перкин-Элмер" подробно разобрана в литературе (Gray, 1968; O'Neil, 1966).

Как мы уже говорили, на основании понятия термическое сопротивление ( $R$ ) и константы времени ( $RC_s$ ) для прибора ДТА выведено уравнение (14), связывающее эти величины с мгновенным теплопоглощением (тепловыделением) и внешней

шения чувствительности прибора ДСК, как это имело бы место в ДТА. Второе – площадь под пиком ДСК равна  $\Delta H - \Delta q$ . Иными словами, когда используются калориметрические измерения по кривым ДСК, то величина ( $R$ ) не обязательно должна быть известна и постоянна.

Практически это означает, что калибровка прибора ДСК сводится только к определению одного значения  $K = 1/R$  при одной температуре, и полученное значение пригодно для любой температуры рабочей шкалы. Обычно определяют  $K$  ( $1/R$ ) для одной точки – температуры плавления индия  $T = 156,6^\circ\text{C}$ , однако для точных работ все же надо сделать еще 2–3 определения  $R$  и для других температур плавления чистых металлов  $\text{Pb}$ ,  $\text{Zn}$  и т.д. Полученная, таким образом, величина  $K$  является более точной для отдельных участков температурной шкалы прибора. Калибровочная константа  $K$  – постоянный коэффициент перевода площади ДСК в калории, в то время как в методе ДТА  $K$  – только термическая константа теплообмена, величина которой меняется с температурой. Поэтому в методе ДТА для проведения точных количественных определений, как мы уже видели, необходимо строить калибровочный график.

Нисходящая ветвь ДСК кривой описывается уравнением

$$\frac{dq}{dt} = \left(\frac{dq}{dt}\right)_{\text{макс}} e^{-\frac{t}{RC}}$$

Кривые ДСК и ДТА внешне очень похожи, но записываются в разных координатах. ДТА кривая в координатах: абсцисса – время (температура), ордината – разница температур. ДСК кривая в координатах: абсцисса – время (температура), ордината – мощность (Вт, Дж/с). В кривой ДСК ордината прямо пропорциональна скорости отвода или подвода энергии в джоулях в секунду, и вся площадь под кривой эквивалентна общей энергии химической реакции или физического превращения в Дж. Величина выделяемого (поглощаемого) тепла на ДСК практически не зависит ни от геометрии изучаемого вещества в тигле, ни от скорости нагрева (сканирования), т.е., хотя форма пика ДСК (отношение высоты и ширины) и несколько изменяется от указанных факторов, общая площадь пика не меняется.

Навески в методе ДСК невелики и составляют 1–20 мг. Изучаемые вещества помещаются в небольшие тигельки из  $\text{Al}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Pt}$  и закрываются в специальных прессах герметично методом холодной сварки.

В отличие от метода ДТА в методе ДСК нет необходимости в инертном веществе. Во время проведения опытов на подставку для инертного вещества помещается только пустой тигель из того же материала и размера и т.д., что и для изучаемого вещества, равный по весу.

Площади пиков ДСК измеряются таким же образом, как и в ДТА: методом планиметрирования, взвешивания, интегрированием или на ЭВМ.

Подробное описание ДСК-2 и его возможное применение даны в литературе (Maknoughton, Martimer, 1975). В СССР также выпускается малыми сериями ДСК, основанный на принципе электрической компенсации тепловых эффектов (Котельников, 1983).

## Глава XI

### ПРИМЕНЕНИЕ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ СКАНИРУЮЩИХ КАЛОРИМЕТРОВ

Приборы, предназначенные для количественного ДТА или ДСК, могут измерять энтальпию ( $\Delta H$ ), теплосодержание (теплоемкость) —  $C_p$ , температуру ( $T$ ) для большинства веществ (процессов) аналогично тому, как это делается в изотермической и адиабатической калориметрии.

Хотя точность измерения в ДСК хуже по сравнению с классическими калориметрами (адиабатическим и т.д.), приборы ДСК, которые являются микрокалориметрами, выигрывают, так как в них можно использовать малые массы изучаемого вещества (1–50 мг), а это позволяет достигать большей чувствительности и быстрее проводить опыты (за 10–100 мин) при любой температуре диапазона работы прибора от  $-170$  до  $800^\circ\text{C}$ .

При приобретении того или иного фирменного типа ДСК прибора с большими возможностями необходимо выяснить пригодность его к решению конкретных научных и производственных задач. От четкости поставленных целей, для которых приобретен ДСК, зависит комплектация прибора, так называемыми периферийными добавочными блоками, такими, как устройство для иницирования изучаемой реакции в подходящий момент проведения опыта, а также набором разного объема тиглей из часто антикоррозионного материала (Au, Pt,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , стекла), тиглей, выдерживающих высокое давление и температуры, арматуры, приспособленной к данному ДСК, для регулирования вакуума, инертных газов и охлаждения до низких температур жидким азотом (гелием).

Если работа ДСК предусмотрена с ЭВМ, необходимо иметь набор специальных программ для расчета теплоемкости, энтальпии плавления, испарения, определения степени чистоты и т.д. Неполный или не соответствующий целям запланированных исследований набор указанных программ обесценивает дорогой прибор и не дает возможности получать желаемые результаты.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) в настоящее время широко применяется для измерения количества тепла, которое поглощается или выделяется во время химических реакций или физических превращений твердых (жидких) тел при их нагреве — это количественный или калориметрический аспект метода ДСК (ДТА).

Определение точной температуры или интервала температур, при которых имеют место экзо- или эндотермические эффекты в изучаемом веществе, составляет термометрический аспект метода ДСК. Поэтому метод ДСК очень плодотворный в научных и производственных целях для быстрого изучения термических свойств разнообразных веществ, таких, как минералы, керамические материалы, неорганические и органические химические соединения, металлы, сплавы, полимеры, а также в последнее время и биологические объекты (Maknaughton, Martimer, 1975; Уэндланд, 1978). Приведем некоторые более широко распространенные исследования, проводимые ДСК.

1. Определение температур на кривых ДТА. 2. Определение чистоты химических соединений. 3. Определение теплоемкости твердых тел. 4. Изучение кинетики химических реакций.

#### Определение температур по кривым ДТА (ДСК)

Точное определение температур или интервалов температур, при которых имеют место тепловые эффекты, — очень важное и часто самостоятельное исследование, оно составляет содержание термометрического аспекта метода ДТА (ДСК).

Е зависимости от типа прибора на бумаге, где записана ДСК кривая, по оси абсцисс нанесены штрихи температурной шкалы блока (печи) прибора (рис. 69). Иногда температурные штрихи накладываются прямо на ДТА кривую. Однако эти температурные штрихи показывают не истинную (точную) температуру образца во время нагрева, а температуру блока (пространства), где располагается тигель с образцами (эталоном). В силу большой тепловой симметрии в блоке (рабочем пространстве) ДСК, которая достигается тщательностью конструкции и подбором подходящего материала, из которого изготовлен блок, малой константы времени, температура в пространстве расположения тиглей, в самих тиглях, в образце и инертном веществе в изотермическом режиме нагрева практически одинакова. Однако все же для повышения точности измерений температуры в образце по ДСК кривой, записанной, как правило, в неизотермическом режиме нагрева, вводится поправка на разность температур между истинной температурой в образце и показаниями термопары или термометра сопротивления, расположенного в блоке. В настоящее время такой подход к оценке измерения температу-

ры образца считается более точным, чем измерение температуры термопарой непосредственно в самом образце (Baxter, 1972; Richardson et al., 1974; 1975).

Такие поправки для определения истинных температур образца рассчитываются по-разному в зависимости от типа прибора. В случае работы ДСК с ЭВМ такие поправки делаются автоматически, и истинная температура образца указывается на дисплее ЭВМ. Необходимо подчеркнуть, что определение температуры пробы с высокой степенью точности в любой заданный момент – обязательная предпосылка для полноценного эксперимента на приборах ДСК. Для точной оценки истинной температуры образца необходимо рассчитать поправку к температуре, которую

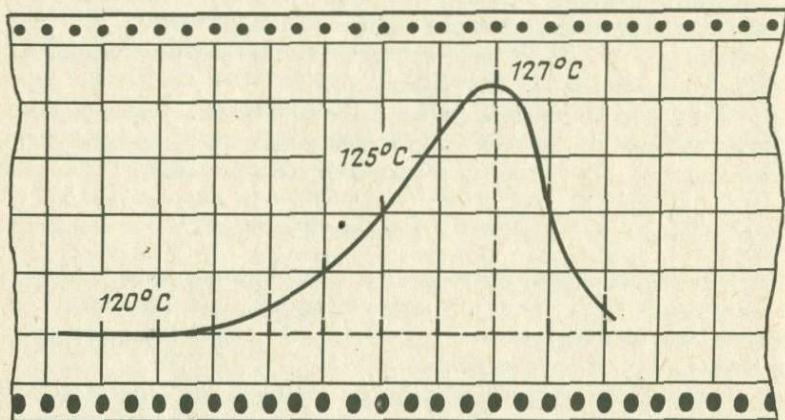


Рис. 69. Определение точных температур по кривым ДСК

показывает прибор и которая отмечается на бумаге самописца в виде штрихов. Такие поправки при определении истинных температур образца зависят от типа прибора.

Ниже приводится пример определения истинной температуры образца в точке пика на ДСК кривой соответствующему экзотермическому эффекту, записанному на приборе "ТА-2000В Меттлер" (см. рис. 69).

Температура пика ( $T = 127,4^{\circ}\text{C}$ ) является только температурой корпуса блока, и, как мы уже указывали, читается она по температурной шкале прибора. Истинная температура образца ( $T_s$ ) в вершине пика определяется по формуле

$$T_s = T_p - \tau LAG \frac{dT_p}{dt} + \frac{\Delta U}{S},$$

где  $T_S$  - истинная температура образца;  $T_p$  - температура на ДСК кривой (штрихи), соответствующая температуре блока (запрограммированная температура прибора), °С;  $rLAG$  - поправка по времени на отставание температуры  $T_S$  от  $T_p$  составляет 0,5 мин для "ТА-2000В" и точное значение приводится в паспорте каждого прибора;  $\frac{dT_p}{dt}$  - скорость нагрева (°С/мин);

$\Delta U$  - величина отклонения ДТА кривой от базовой линии на бумаге самописца в измеряемой точке  $T_p$  (мкВ);  $S$  - чувствительность термопары (датчика ДТА) (100 мкВ/°С).

Ордината на бумаге самописца, где проводится запись, должна быть проградуирована (в мкВ, т.е. в °С). В нашем примере градуировка составляет 100 мкВ на 200 мм ширины бумаги. Если точка, для которой мы хотим определить истинную температуру  $T_S$ , находится на базовой линии, то член  $\frac{\Delta U}{S} = 0$  и в уравнении сокращается. Величина  $\Delta U$  для экзотермических эффектов измеряется вверх от базовой линии и имеет положительный знак (+). Для эндоэффектов  $\Delta U$  измеряется вниз и имеет отрицательный знак.

В нашем примере гипотетического экзотермического эффекта скорость нагрева составляет

$$T_S = 127,4 - 2,5 (0,5 \cdot 5^0) + 5^0 \left( \frac{50}{100} \right) = 125,4^0\text{C}.$$

Таким образом рассчитываются истинные температуры образца (процесса) для любой точки на ДТА кривой.

Для прибора ДСК-2 ("Перкин-Элмер") истинные температуры определяются по формуле

$$T_S = T_p - C \frac{dT}{dt} + D,$$

где  $C = 0,085$ ,  $D = C \frac{dT}{dt}$ .

Величины констант  $C, D$  приводятся в техническом паспорте прибора.

#### Определение теплоемкости

Теплоемкость - важная термодинамическая константа, необходимая для термодинамических исследований физико-химических систем в химии и минералогии. С помощью теплоемкости рассчитываются абсолютная энтропия, свободная энергия Гиббса, прирост теплосодержания и температурные зависимости термодинамических потенциалов от абсолютного нуля до высоких температур и т.д. Измерение теплоемкости твердых веществ также дает ценные сведения при изучении полиморфизма, порядка - беспорядка, структурных и магнитных превращений.

В настоящее время теплоемкость неорганических соединений,

металлов и минералов с большой точностью определяется экспериментально главным образом калориметрическими методами в широком интервале температур (0,4–2000°C). Измерения теплоемкости от 0,4 до 300К проводятся криогенными адиабатическими калориметрами, а для температур 300–2000К используются главным образом приборы, приспособленные для метода "сброса" (смещения). Хотя эти классические методы и дают большую точность (+0,05–0,1%) при определении теплоемкости твердых тел, в особенности металлов, однако для химических соединений и минералов они мало чувствительны и требуют значительных навесок (более 1,0 г).

Был предложен метод "сброса" для определения теплосодержания (прироста энтальпий) минералов с последующим расчетом теплоемкости из малых навесок (2–10 мг) на микрокалориметре типа Тиана–Кальве от комнатной температуры до 1000°C. Этот метод хорошо применим для кристаллических объектов.

В разное время предлагались методы ДТА для количественных определений термодинамических констант твердых тел. Однако методы ДТА для определения теплоемкостей твердых и жидких тел получили большее развитие только после появления в широкой лабораторной практике термических приборов типа ДТА, специально предназначенных для количественных определений ДСК.

Приведем описание определения теплоемкости на системе "Меттлер ТА-2000В".

Теплоемкость твердых тел при постоянном давлении определяется как количество тепла, необходимое для нагревания единицы массы веществ на один градус:

$$C_p = \frac{dQ}{m(T_2 - T_1)}, \quad (16)$$

где  $C_p$  – теплоемкость, Дж/г·град;  $dQ$  – количество тепла, Дж;  $m$  – масса образца, г;  $\Delta T = T_2 - T_1$  – разница температур в начале и конце опыта.

Теплоемкость по формуле (16) рассчитывается для конкретных температурных точек. Однако для этого необходимо в каждой точке образец привести в тепловое равновесие, что требует длительного времени, особенно если надо определить теплоемкость в большом температурном интервале (20–1500°C). В сканирующих калориметрах нагрев изучаемого вещества осуществляется плавно, и измерительная термопарная ячейка регистрирует непрерывно поток тепла, поглощаемого изучаемым образцом. В таком случае уравнение (17) записывается

$$C_p = \frac{dQ/dt}{m dT/dt}, \quad (17)$$

где  $dQ/dt$  - мгновенный поток тепла, Дж/с;  $m$  - масса образца, г;  $dT/dt$  - постоянная скорость нагрева, °С. Отклонение ДТА кривой на бумаге самописца пропорционально мгновенному потоку тепла:

$$dQ/dt = \Delta U \frac{1}{E}, \quad (18)$$

где  $dQ/dt$  - мгновенный поток тепла, Дж/с;  $\Delta U$  - отклонение ДТА сигнала от нулевой линии, мкВ;  $E$  - калориметрическая чувствительность прибора, мкВ/мВт, которая зависит от температуры.

Окончательное рабочее уравнение для определения теплоемкости:

$$C_p = \frac{\Delta U}{E(dT/dt)m}. \quad (19)$$

В этом уравнении все величины, кроме  $\Delta U$ , известны,  $\Delta U$  легко и с большой точностью измеряется непосредственно на бумаге самописца (в мкВ) по отклонению ДТА кривой от нулевой линии (рис. 70).

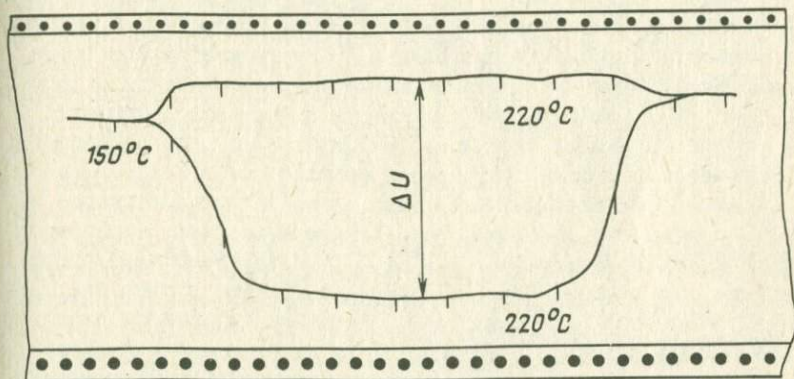


Рис. 70. Запись базовой линии и кривой ДТА при определении теплоемкости

Исследуемые твердые образцы предварительно истираются в порошок (оптимальный размер частиц  $\sim 0,4$  мм) и насыпаются в специальные тигли. Чувствительность калориметра позволяет использовать малые навески вещества (10–15 мг). Тигли изготовлены из алюминия или золота, в крышке тигля необходимо делать мельчайшие отверстия для предотвращения его разрыва при нагревании.

Подготовка образца к эксперименту проводится следующим

образом: сначала взвешивается тигель с крышкой, затем в него насыпается вещество, и при помощи специального пресса тигель плотно закрывается крышкой. Готовый тигель взвешивается вторично для определения величины взятой навески. Важно, чтобы все дно тигля было равномерно заполнено веществом для достижения хорошего термического контакта.

Работа по определению теплоемкости проводится в два этапа. Первый этап включает в себе запись базовой (нулевой) линии. Эксперимент проводится с двумя пустыми тиглями, при этом должно соблюдаться одно важное условие: чтобы тигли были подобраны с одинаковым весом. Допустимое расхождение не должно превышать  $\pm 0,02$  мг. Второй этап – проведение опыта с веществом. Поскольку массы двух тиглей становятся различными, то кривая на самописце будет отклоняться от базовой линии. Это отклонение, измеренное на бумаге самописца (в мкВ), и дает величину  $\Delta U$ , необходимую для расчета  $C_p$ . Важно, чтобы условия проведения обоих этапов работы были идентичны: скорость нагрева, температурный интервал, чувствительность прибора и т.д.

Во время эксперимента тигли и пустые и с навеской находятся в атмосфере газообразного азота, что предотвращает окисление вещества и делает теплообмен в детекторной ячейке более равномерным. Следует избегать малейшей деформации дна тиглей, так как в этом случае нарушается термический контакт дна тиглей с плоским термпарным датчиком и вследствие этого снижается точность получаемых результатов.

Обычно перед проведением опыта тигли прогреваются до  $200^{\circ}\text{C}$  и вторично взвешиваются. Скорость нагрева (или охлаждения) можно варьировать от 5 до  $20^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ . Необходимо подчеркнуть, что температуры, которые показывают штрихи на ДТА кривой, относятся к температурам, которые измеряются термометром сопротивления в блоке, где находится тигель с образцом, а не в самом образце. Истинная температура образца рассчитывается с учетом поправки на  $LAC$  и надписывается для ориентировки над соответствующим штрихом.

Теплоемкость можно определять в непрерывном режиме нагрева от  $-170$  до  $+550^{\circ}\text{C}$  ( $600^{\circ}$ ). Однако лучше сначала проводить опыты в области положительных температур –  $+25 - 550^{\circ}$ , а затем отрицательных – от  $-170$  до  $+25^{\circ}\text{C}$ . Для повышения точности определений теплоемкости опыты лучше проводить по участкам температур в  $50-100^{\circ}$ , проверяя при этом дополнительно чувствительность по теплотам и температурам плавления чистых металлов (кроме индия, свинца, цинка, галлия, теллура), температуры замерзания воды и таяния (плавления) льда. Для отрицательных температур мало надежных температурных эталонных веществ. Многие авторы предлагают брать

для проверки температуру плавления гексана  $-80^{\circ}\text{C}$ , циклопентана  $-96^{\circ}\text{C}$  и температуру в точке превращения  $-154,4^{\circ}\text{C}$  твердое - твердое (превращение 2-го порядка) соединения  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  (см. табл. 4).

Для получения как можно более точных результатов значения теплоемкостей необходимо проведение для одного и того же вещества в заданном интервале температур 5-12 определений с разными навесками; за окончательный результат надо брать среднюю величину с учетом квадратичного отклонения (Топор, Мельчакова, 1982).

Для отработки и проверки методики определения теплоемкости в сканирующем режиме было выбрано вещество, имеющее постоянный химический состав, в большом интервале температур  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ - корунд - СОТС-1-а. Для проверки воспроизводимости результатов проводилось 10 серий экспериментов, воспроизводимость определений составила 1,5-2,0%. В табл. 9 приведены полученные значения  $C_p$  корунда от  $300^{\circ}\text{C}$  до  $800\text{K}$ . Со знаком  $\pm$  дается средняя квадратичная ошибка измерения, выраженная как в абсолютных значениях, так и в процентах. Как видно из табл. 9, максимальное отклонение (3-4%) наблюдается при температурах  $300\text{-}400\text{K}$ , соответствующих точкам эксперимента, и далее, начиная с  $500\text{K}$  имеется полное совпадение со стандартными значениями  $C_p$  корунда. В табл. 9 приведены также определенные в сканирующем режиме теплоемкости синтетического периклаза ( $\text{MgO}$ ) и проводится сравнение с данными NBS (через каждые  $20^{\circ}$ ); коэффициенты уравнения теплоемкости рассчитаны на ЭВМ:

$C_p = A + B \cdot 10^{-2} - C \cdot 10^5 T^{-2}$ , как это принято в справочниках по термодинамическим константам веществ.

Ручная методика расчета теплоемкости твердых веществ может быть полностью автоматизирована с применением специального интерфейса для передачи экспериментальных данных от ДСК ("ТА-2000В") настольного типа ЭВМ (НР 9815А), которая обрабатывает их согласно прилагаемой программе и выдает конечное значение теплоемкости на бумажную ленту ЭВМ. В автоматическом режиме работы были изучены теплоемкости многих минералов и химических соединений в широком температурном интервале.

Воспроизводимость приведенных измерений теплоемкости, рассчитанная как среднее квадратичное отклонение, составляет 2-3% в зависимости от температуры исследования. Особая тщательность опытов, использование высоких чувствительностей самописца и малых навесок минералов позволяют снизить ошибку до 1,5-2,0%.

Для оценки возможностей систематической ошибки исследовались хорошо изученные минералы. Полученные расхождения

Таблица 9

Экспериментальные значения теплоемкости  $\alpha$ - $Al_2O_3$  и  $MgO$  и сравнение их с данными *NBS*

T, K	$\alpha - Al_2O_3$			MgO		
	$C_p (n=10) \pm \sigma$	Данные <i>NBS</i>	Отклоне- ние от данных <i>NBS</i> , %	$C_p (n=10) \pm \sigma$	Данные <i>NBS</i>	Отклонение от данных <i>NBS</i> , %
300	76,4 $\pm$ 1,7	79,41	-3,8			
320	80,8 $\pm$ 2,1	83,49	-3,2	37,6 $\pm$ 0,8	39,0	-3,6
340	84,9 $\pm$ 2,2	87,16	-2,6	39,8 $\pm$ 0,9	40,3	-1,2
360	88,3 $\pm$ 2,3	90,45	-2,3	41,2 $\pm$ 1,0	41,4	-0,4
380	91,4 $\pm$ 2,5	93,41	-2,1	42,4 $\pm$ 1,0	42,4	0
400	94,3 $\pm$ 2,8	96,08	-1,9	43,3 $\pm$ 1,1	43,2	+0,2
420	97,2 $\pm$ 3,4	98,50	-1,3	44,5 $\pm$ 1,5	44,0	+1,1
440	99,7 $\pm$ 2,6	100,69	-1,0	45,0 $\pm$ 1,3	44,6	+0,9
460	101,6 $\pm$ 2,4	102,68	-1,1	46,1 $\pm$ 1,3	45,2	+2,0
480	104,6 $\pm$ 1,8	104,48	-0,1	46,9 $\pm$ 1,2	45,4	+2,9
500	106,5 $\pm$ 2,2	106,13	+0,4	47,2 $\pm$ 1,3	46,1	+2,4
520	108,2 $\pm$ 2,4	107,64	+0,6	47,5 $\pm$ 1,1	46,5	+2,2
540	109,5 $\pm$ 2,6	109,02	+0,5	48,4 $\pm$ 1,3	46,8	+3,4
560	110,9 $\pm$ 2,4	110,29	+0,6	48,6 $\pm$ 1,5	47,1	+3,2
580	112,4 $\pm$ 2,4	111,46	+0,8	48,4 $\pm$ 1,4	47,4	+2,1
600	114,1 $\pm$ 1,2	112,55	+1,3	48,8 $\pm$ 1,2	47,7	+2,3
620	112,8 $\pm$ 0,8	113,55	-0,7	48,3 $\pm$ 1,3	48,0	+0,5
640	114,0 $\pm$ 1,8	114,48	-0,4	49,0 $\pm$ 1,4	48,2	+1,6
660	114,4 $\pm$ 1,7	115,35	-0,9	49,1 $\pm$ 1,4	48,4	+1,4
680	115,8 $\pm$ 1,9	116,16	-0,3	49,8 $\pm$ 1,4	48,7	+2,3
700	117,3 $\pm$ 2,0	116,92	+0,3	50,4 $\pm$ 1,3	48,9	+3,0
720	118,5 $\pm$ 2,1	117,64	+0,8	50,7 $\pm$ 1,2	49,1	+3,3
740	119,2 $\pm$ 2,1	118,32	+0,8	51,2 $\pm$ 1,2	49,2	+4,0
760	119,2 $\pm$ 2,0	118,96	+0,2	52,0 $\pm$ 1,3	49,4	+5,3
780	119,3 $\pm$ 2,2	119,56	-0,2	51,7 $\pm$ 1,3	49,6	+4,2
800	119,7 $\pm$ 2,1	120,14	-0,3	51,5 $\pm$ 1,2	49,7	+3,7

148

149

значений теплоемкости со справочными данными для  $\alpha - Al_2O_3$  и  $MgO$  свидетельствуют об отсутствии значимой систематической ошибки.

Таким образом, общая точность предлагаемого метода определения теплоемкости (состоящая из средней квадратичной ошибки определений и отклонения от стандартных значений) составляет 2–3%. Анализ возможных источников ошибок измерений показывает, что они могут возникать как в результате прямых измерений тех или иных величин, так и в результате невозможности полного учета условий проведения опытов. Использование малых навесок вызывает необходимость взвешивания с высокой точностью (при навесках до 20 мг точность взвешивания составляла  $10^{-6}$  г, а свыше 20 мг –  $10^{-5}$  г).

Как показали опыты, присутствие примесей в минералах может давать заметные систематические и случайные ошибки. Из-

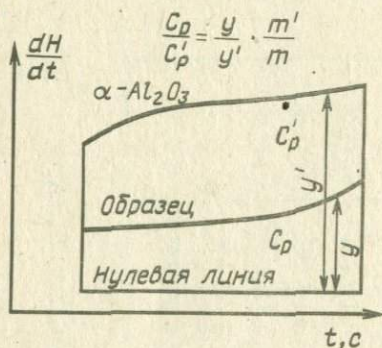


Рис. 71. Определение теплоемкости по эталону ( $\alpha - Al_2O_3$ )

вестно, что фазовая неоднородность и нестехиометричность вещества при калориметрических определениях приводят к очень большим ошибкам, часто намного превышающим ошибку самого прибора и применяемой методики. Поэтому должны использоваться вещества высокой чистоты, а анализируемые объекты должны быть тщательно химически и структурно проанализированы. Точность измерений всегда должна соответствовать чистоте изучаемого образца.

При определении теплоемкости  $C_p$  с применением ДСК "ТА-2000В" нет необходимости в эталоне, т.е. в веществе с известной теплоемкостью.

Применение ДСК фирм "Дю-Понт", "Перкин-Элмер", "Сетарам" для определения твердых и нелетучих жидких веществ требует использования эталонного вещества с известной теплоемкостью. Проведение опыта с применением эталонного вещества предусматривает последовательность записи трех кривых ДСК (рис. 71; O'Neil, 1966). Первый опыт проводится с одинаковыми по весу пустыми тиглями для получения горизонтальной базовой линии (I). Второй опыт проводится с изучаемым твердым веществом, ДСК кривая (II) сильно отклонена от базовой линии. Отклонение тем больше, чем больше теплоемкость изу-

чаемого вещества (количество). Третий опыт (III) проводится в тех же самых экспериментальных условиях, что и первые два, с той лишь разницей, что в тигель для образца взамен изучаемого вещества помещают монокристалл с  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (сапфир) — вещество, для которого теплоемкость известна из таблиц в большом температурном интервале. Кривая ДСК в этом случае также сильно отклонена от базовой линии. Необходимо подчеркнуть, что все ДСК кривые записаны в строго одинаковых условиях проведения опытов, таких, как скорость нагрева, чувствительность записи кривой ДСК на бумаге самописца, одна и та же газовая атмосфера (азот, аргон, гелий) в пространстве нахождения тиглей и т.д. Каждый опыт начинается с записи горизонтальной базовой линии в режиме неизотермического нагрева. Начало второго и третьего опытов проводится из одной и той же температурной точки (см. рис. 72).

Для такой аранжировки трех опытов можно записать зависимость

$$C_p / C_{p\text{Al}_2\text{O}_3} = J / J_{\text{Al}_2\text{O}_3} \frac{m_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{m},$$

или

$$C_p = C_{p\text{Al}_2\text{O}_3} J / J_{\text{Al}_2\text{O}_3} \frac{m_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{m},$$

где  $C_p$  — теплоемкость изучаемого вещества при температуре  $T$  (Дж/град·г);  $C_{p\text{Al}_2\text{O}_3}$  — теплоемкость  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (эталон) при температуре  $T$  (Дж/град·г);  $J$  — высота от базовой линии на бумаге самописца для изучаемого вещества (мм);  $J_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  — высота от базовой линии на бумаге самописца для эталона (мм);  $m_i$  — навеска эталона  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $m$  — навеска изучаемого вещества (г).

При записи кривых ДСК изучаемого вещества (II) и эталона (III) для достижения необходимой точности при расчете теплоемкости надо соблюдать особенно строго постоянную скорость нагрева и проводить точное измерение ординат  $J$ ,  $J_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ;

при той же самой истинной температуре ( $T_s$ ) рассчитать поправку на температурное отста-

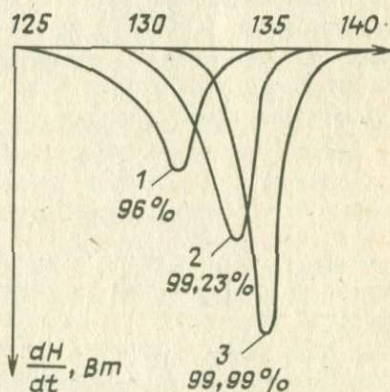


Рис. 72. Форма кривых ДТА в зависимости от чистоты образца

вание (LAG). Таким путем из графически записанных трех кривых ДСК можно получить для выбранной температурной точки теплоемкость изучаемого вещества. Часто применяется видоизмененный вид указанной зависимости, приспособленный для автоматического расчета теплоемкости на ЭВМ.

В зависимости от типа прибора ДСК теплоемкость определяется обычно последовательно в температурных участках в 30–50°C. Точность определения теплоемкости, согласно паспортам современных ДСК, составляет 0,3–5% и зависит от воспроизводимости экспериментальных условий, таких, как точная температура, чувствительность, скорость нагрева, точное взвешивание ( $\pm 0,01$  мг), чистота изучаемого вещества.

#### Определение чистоты химических соединений методом ДСК (ДТА)

Чистоту, т.е. наличие примесей в органических и неорганических соединениях, определяют обычно рентгеновскими, спектроскопическими, хроматографическими и термическими методами (Аникин, Дугачева, 1963). Термические методы определения примесей в твердых телах основаны на точном измерении температуры плавления, которая является характерной физико-химической константой и приводится в справочниках по термодинамическим свойствам веществ (Thermomicroscopy of organic compounds, 1982). Однако температура плавления снижается даже при незначительном количестве примесей. На этом принципе понижения точки плавления твердого вещества с очень незначительными примесями (0,005%) по отношению к тому же самому чистому химическому соединению основывается криоскопический метод определения чистоты. В криоскопических расчетах применяется известное уравнение Рауля и Вант-Гоффа:

$$\chi_2 = A \Delta T; A = \Delta H_f / R T_0^2, \quad \text{или}$$

$$\chi_2 \text{ (моль \%)} = 100 \frac{\Delta H_f}{R T_0^2} \Delta T,$$

где  $\chi_2$  – мольная доля примеси в идеальной жидкой фазе;  $A$  – первая криоскопическая константа ( $K^{-1}$ ),  $\Delta T$  – понижение (депрессия) температуры плавления по отношению к чистому веществу (К);  $\Delta H_f$  – теплота (энтальпия) плавления чистого вещества (Дж/моль),  $R$  – универсальная газовая постоянная = 8,314 (Дж/моль·К),  $T_0$  – температура плавления чистого вещества (К).

Классические криоскопические методы определения чистоты твердых тел обладают высокой точностью, но требуют сравнительно большого количества вещества и длительного эксперимента. Это связано с тем, что криоскопическую константу  $A$ , ве-

личину  $\chi_2$  и энтальпию плавления  $\Delta H_f$  приходится определять в отдельных опытах, кроме того, как правило, для определения  $T_0$  нужно иметь "сверхчистое" вещество (Clechet et al., 1971; Maier, Glasgow, Rossini, 1941). В настоящее время в связи с большим развитием количественных методов ДТА (ДСК) был предложен быстрый чувствительный и достаточно точный динамический вариант криоскопического метода определения чистоты твердых веществ при помощи сканирующей микрокалориметрии (Bargal, Diller, 1970; Driscoll et al., 1968; Plato, Glasgow, 1969). Применение дифференциальных микрокалориметров для определения чистоты твердых химических соединений позволило определить величины  $\Delta H_f$ ,  $T_0$ ,  $\chi_2$  из одного эксперимента, т.е. из одной кривой ДСК в течение короткого промежутка времени (30-100 мин) без эталонного чистого вещества. Таким образом, необходимость в комплексном и сложном оборудовании при больших количествах образца и длительных опытах, неизбежных в классических методах определения чистоты веществ, с применением ДСК во многих случаях отпадает.

Для определения чистоты твердого вещества методом ДСК необходимо 1-10 мг изучаемого вещества, которое в режиме непрерывного очень медленного нагрева (0,2-3°C/мин) плавится при определенной температуре. Плавление твердых веществ является фазовым переходом (твердое - жидкое) I рода (инвариантный процесс), сопровождающимся эндотермическим эффектом, который очень выразительно записывается на кривой ДСК (ДТА). На рис. 72 показана типичная кривая ДТА плавления чистого вещества (99,9999%), которое происходит в очень узком интервале температур, что видно по расстоянию между точками начала и окончания плавления, измеренному базовой линией. Величина площади  $ABC$ , как известно, пропорциональна энтальпии плавления ( $\Delta H_f$ ). Если вещество содержит примеси, то от их количества точка начала плавления на температурной шкале будет смещена в область более низких температур, а внешний вид кривой ДСК будет более пологий. Таким образом, уже только по виду кривых ДСК для чистого вещества (эталона) и того же самого вещества с добавкой разного количества примесей можно заметить разницу во внешней форме ДСК и судить о чистоте изучаемых веществ.

Определение чистоты, как мы уже упомянули выше, основано на измерении точной температуры плавления изучаемого вещества ( $\pm 0,1-0,2^\circ\text{C}$ ), и поэтому большое значение приобретает корректность экспериментального ее определения из ДСК кривых в зависимости от типа прибора ДСК.

Надо иметь в виду, что температурные штрихи нанесены на абсциссу графика с кривой ДСК или непосредственно на ДСК кривую и показывают, как правило, не истинную температуру

( $T$ ) образца (процесса), имеющую место в изучаемом веществе, а температуру калориметрического блока, где размещены тигли с изучаемым образцом и инертным веществом. Для определения истинной температуры процесса плавления в изучаемом веществе ( $T_S$ ) необходимо всегда специально проградуировать шкалу температур перед началом опыта с учетом поправки на температурное отставание ( $LAG$ ), которое для каждого прибора в зависимости от его конструкции определяется по-разному. Обычно поправка величины ( $LAG$ ) известна для данного прибора из прилагаемого паспорта или рассчитывается (Richardson, Varrington, 1974).

В дальнейшем мы будем считать, что температурная шкала для всех приведенных ниже ДСК кривых нанесена с учетом температурного отставания и показывает истинную температуру в образце.

Рабочие уравнения, описывающие ДСК кривую плавления, также основываются на законе Вант-Гоффа:

$$T_S = T_0 - \frac{x_2^* RT_0}{\Delta H_f} \frac{1}{F}, \text{ или } \Delta T = T_S - T_0 = \frac{x_2^* RT_0^2}{\Delta H_f} \frac{1}{F},$$

где  $x_2$  - молярная фракция примеси в жидкой фазе;  $T_S$  - текущая (в каждый момент) температура изучаемого образца (К);  $T_0$  - температура плавления чистого образца без примеси;  $\Delta H_f$  - теплота (энтропия) плавления изучаемого образца (с примесями), Дж/моль;  $x_2^*$  - молярная доля примеси в образце (моль),  $x_2^* = X_2 F$ ;  $F$  - фракция (количество) изучаемого образца, расплавленного при температуре  $T$ ;  $R$  - газовая постоянная = 8,314 (Дж/моль·К).

Применение этого уравнения ограничено следующими условиями:

1) основное вещество и вещество - примесь растворимы в жидком состоянии и совершенно нерастворимы в твердом состоянии; 2) изучаемое вещество и примеси образуют идеальный раствор и не образуют между собой твердые растворы; 3) количество примеси, как правило, должно быть незначительным (1-5%); 4) твердая и жидкая фазы находятся в термодинамическом равновесии.

Количество примеси в молярных долях (%) может быть определено, если известен молекулярный вес изучаемого вещества и точный вес самого образца ( $\pm 0,01$  мг).

Ниже приводятся стандартные условия проведения опытов на термоанализаторе "ТА-2000В". Вещество - фенацетин, 99,99% чистоты + искусственная добавка 0,071 моля бензамина:

навеска -  $5,371 \pm 0,01$  мг, молекулярный вес - 179,2 г/моль, скорость нагрева -  $2^\circ\text{C}/\text{мин}$ , чувствительность записи - 200

на всю шкалу самописца (250 мм), скорость протяжки бумаги на самописце - 4 см/мин, атмосфера -  $N_2$ , во время проведения опытов скорость потока 25 см<sup>3</sup>/мин, начальная температура опыта +120°C.

Фенацетин - очень подходящее химическое соединение для проведения пробных (модельных) опытов, всегда необходимых для проверки чувствительности прибора и отработки условий эксперимента последующих серийных опытов. Фенацетин (134,63°C) можно получить в чистом состоянии (99,99%); это широко применяемый эталон в фармакопее для определения температуры плавления. В качестве эталона в ДСК для определения чистоты также можно использовать бензойную кислоту, нафталин и т.д. (Арзамасцев, Сенюв, 1978).

Навеску 5,371 мг фенацетина помещают в стандартный тигель из Al (40 мг), предварительно промытый в спирте или эфире вместе с крышкой и высушенный без присутствия малейших крупинок пыли. Фенацетин взвешивается в тарированном тигле с большой точностью ( $\pm 0,01$  мг). Прямо в тигель с фенацетином добавляется незначительное количество примеси бензамида (0,71 моль %). Такой способ добавки примеси в изучаемое вещество исключает возможность ошибок в точном дозировании (Staub, Perron, 1974). Тигель с веществом герметически закрывается крышкой и устанавливается на свое рабочее место в калориметр, где нагревается до плавления, температура процесса плавления и величина теплоты плавления ( $\Delta H_f$ ) хорошо прослеживаются на записанной кривой ДСК (рис. 73). Чувствительность записи на приборе надо отрегулировать таким образом, чтобы площадь под пиком была большая (амплитуда пика - 5-10 см) для получения большой точности при последующем измерении площади между кривой ДСК и базовой линией (пика).

Интегрируя всю площадь под кривой ДСК, например, планиметрированием, как обычно определяют энтальпию (теплоту) плавления ( $\Delta H_f$ ) всей взятой навески фенацетина. Общую площадь ( $A$ ) делят графически на ряд произвольных парциальных площадей, например, размером  $A_1$  (10%),  $A_2$  (20%),  $A_3$  (30%),  $A_4$  (40%), которые также измеряются планиметром. Парциальные площади соответствуют количеству исходного расплавленного вещества, которое обозначается  $F_1, F_2, F_3, F_4$  и т.д., и, как увидим ниже, обратные величины  $1/F_1, 1/F_2, 1/F_3, 1/F_4$  имеют важное значение при расчете чистоты методом ДСК (Marti, 1972).

В нашем примере теплота плавления 5,371 мг фенацетина, рассчитанная из площади ( $A$ ), равняется 929,3 мДж, а мольная теплота плавления составляет  $\Delta H_f = 30976,4$  Дж.

Теплота плавления при  $T_1$  соответствует площади  $A_1$  (199,25 мДж), т.е. количеству тепла, необходимому для плавления

ления доли твердого образца при  $T_1$ . Мольная доля  $F_1 = A/A_1 = 199,25/929,3 = 0,214$ , или  $1/F_1 = 4,66$ . Температуры  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ , как уже указывалось выше, с учетом запаздывания

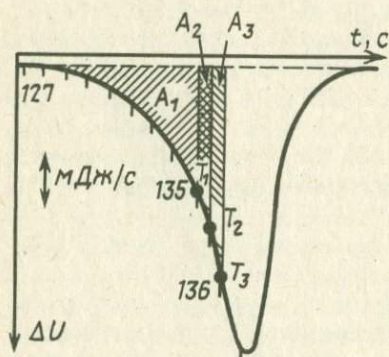


Рис. 73. Кривая ДТА плавления фенацетина с примесью бензамина для определения чистоты

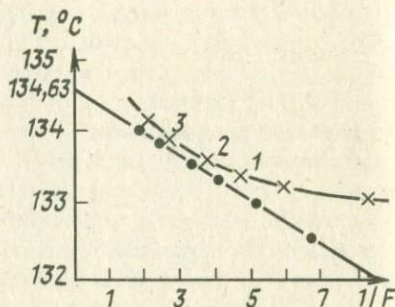


Рис. 74. Градуировочный график  $T - 1/F$

определяем по температурным штрихам, нанесенным прямо на ДСК кривую (особенность прибора "ТА-2000В"). Таким же путем рассчитываем  $1/F_1, 1/F_2, 1/F_3$ . Для большей точности желательно определить как можно больше точек  $1/F$  так, чтобы они ложились в интервале  $2 < 1/F < 5$ .

Значение  $1/F$  откладывается по оси абсцисс, а значение температур  $T_S$  - на оси ординат (рис. 74). Если провести через полученные точки график, то он, как правило, не будет прямолинейным. Для его линеализации надо ввести корректирующий фактор (К) для всех  $F_1, F_2, F_3, \dots$ , а затем рассчитать

$$F_1 = \frac{A_1 + K}{A_{\text{общ}} + K}$$

По полученным точкам  $F_1, F_2, F_3$  можно провести новый график, который и будет прямолинейным. Практически значение К рассчитывается из трех точек (Sondack, 1972) или на ЭВМ (метод наименьших квадратов):

$$K = \frac{[(T_3 - T_2)/(T_2 - T_1)] \cdot A_3 - [(A_3 - A_2)/(A_2 - A_1)] \cdot A_1}{(A_3 - A_2)(A_2 - A_1) - (T_3 - T_2)(T_2 - T_1)}$$

$K = 13,40$  мДж.

Новый прямолинейный график (см. рис. 74) пересекает ординату в точке  $T_0$  (134,63°C) и показывает значение температуры плавления чистого фенацетина без примеси, а наклон графика по отношению к оси абсцисс дает нам величину

$$\Delta T = T_0 - T_s = \frac{\chi_2^* \rho T_0^2}{\Delta H_f}, \text{ или } \chi_2^* = \frac{\Delta H_f \Delta T}{R T_0^2}.$$

Для нашего примера  $\Delta T = \frac{134,63 - 132}{8,62} = 0,305^\circ\text{C}$ . Величина

$\Delta T = 0,305^\circ\text{C}$  соответствует понижению точки плавления (депрессии) фенацетина с примесью бензамида по отношению к чистому фенацетину. Подставим  $\Delta T = 0,305^\circ\text{C}$  в

$$\chi_2 = \frac{\Delta H_f \Delta T}{R T_0^2} = \frac{30976,40 \cdot 0,305}{8,314 \cdot (407,83)^2} = 0,0068.$$

Количество определенной примеси бензамида будет 0,68 моль % и отличается от введенной величины специально для проверки методики примеси (0,71 моль %) бензамида на 4%. Это соответствует обычной точности  $\pm 4-10\%$  для определения количества примеси к основному веществу ( $\sim 0,01-5$  моль %). Указанный способ расчета довольно трудоемкий и длительный и, как все методы, связанные с графическим построением, не совсем точный.

Современные ДСК приборы, как правило, заблокированы с ЭВМ, и все расчеты производятся автоматически во время самого опыта, а результаты в виде значений  $\Delta H_f$ ,  $T_0$ ,  $\Delta T$ ,  $\chi_2$  - степень чистоты, выдаются на дисплее индикации результатом ЭВМ и для удобства печатаются на бумаге. Определение чистоты методом ДСК в настоящее время широко применяется к органическим веществам. Корректность метода была проверена более чем на тысяче органических соединений (Barral, Diller, 1970; Marti, 1972; Palermo, Yen Chiu, 1976). Было выяснено, что метод может применяться ко всем органическим химическим соединениям, которые во время плавления имеют небольшую упругость пара, потому что возгонка, даже если она и малая, не совпадает или частично перекрывается с плавлением, что не дает возможности по кривой ДСК определять правильно величину энтальпии плавления. Образование твердых растворов между примесью и основной массой вещества также является ограничением при применении метода ДСК для определения чистоты. Однако некоторые авторы считают, что в случае плавления с одновременным образованием эвтектического раствора и твердого раствора все же можно рассчитать количество примеси по видоизмененной формуле

$$T = T_0 - \frac{RT_0 X_2}{\Delta H_f} \frac{1}{K/(1-K)+F},$$

где  $K = K_1/K_2$  — коэффициент разделения примесей между твердым раствором  $K_1$  и жидкой фазой  $K_2$ .

Коэффициент  $K$  равняется нулю при отсутствии твердых растворов. График, выражающий зависимость  $T-1/F$ , криволинейный, и его приходится выпрямлять расчетами, не имеющими четкой физической основы. Одни авторы приписывают это относительно малой чувствительности самого датчика ДСК (ДТА) (Marti, 1972). Отклонение графика от прямолинейности объясняется также неучтенным образованием во время самого опыта твердых растворов. При методе ДСК трудно определить чистоту вещества с большим количеством примесей (10–30%). В последнее время стали проводиться работы в этом направлении. Так, был предложен метод определения чистоты с большим количеством примесей из кривой ДСК в динамическом режиме нагрева. Все расчеты проводятся по обычным приведенным рабочим формулам; они основываются только на точке одной вершины пика плавления кривой ДСК, где имеется максимальное ускорение плавления.

Этот метод позволяет определять примеси ( $\sim 1-40\%$ ) с точностью  $\pm 5\%$  (Gustin, 1980). Метод разрабатывался на приборах ДСК "Перкин-Элмер" и проверялся на "Дю-Понт-990".

Добавление некоторого количества чистого вещества к изучаемому позволяет получить искусственно область разбавленных растворов, где действует закон Рауля, и тем открывается возможность определения чистоты  $\sim 20\%$ . Большой практический интерес определения чистоты побуждал искать его применение не только к бинарным системам, но и к тройным. Видоизмененное криоскопическое уравнение для реальных растворов и расчетов чистоты веществ предложил Ляшкевич (1963). Определение чистоты методом ДСК главным образом разрабатывалось применительно к химическим органическим соединениям, хотя есть примеры применения его и к свинцу, цинку (Decker, Young, 1978) Не особенно большое практическое значение для определения чистоты метод ДСК приобрел в фармакопии (Арзамасцев, Сенов, 1978; De-Angelis, Paparielle, 1968).

В некоторых национальных фармакопеях метод ДСК для определения чистоты признан официально (United States Pharmacopeia, 1975). С применением современных чувствительных дифференциальных сканирующих калориметров верхним пределом для измерения методом ДСК является чистота 99,95 моль %. При многократном повторном анализе может быть определена относительная чистота двух партий веществ до 99,98 моль %.

Изучение кинетики химических реакций  
методом ДТА (ДСК)

При изучении химических реакций обычно возникают два вопроса: в каком термодинамическом направлении развивается химическая реакция; с какой скоростью она идет?

Первый вопрос относится к разделу физической химии, изучающему термодинамические равновесия, а второй – к химической кинетике.

Для реакций, протекающих в жидкостях или твердых веществах, даже при очень высоких температурах кинетику реакции можно изучить по величине теплопоглощения или тепловыделения из кривых ДТА (ДСК). Непрерывное измерение очень небольшого теплового потока, выделяемого (поглощаемого) тепла по ходу реакции, дает нам величину, пропорциональную скорости реакции. Это важное преимущество метода ДСК при изучении кинетики реакции перед традиционным методом "отбора проб" и "вращающегося диска", для реализации которого необходимо по ходу реакции через определенные промежутки времени отбирать пробы для анализа компонентов. Необходимость периодической остановки реакции для измерения концентрации (степени превращения) – главный недостаток этих методов для массовых определений. Методы "отбора проб" и "вращающегося диска" требуют много времени и трудно реализуются при высоких температурах, в то время как кинетика растворения окислов, силикатов и других минералов в расплавах при высоких температурах (600–900°C) изотермическим микрокалориметрическим методом или ДСК проводится быстро и достаточно точно (Топор, Киселева, 1981; Топор, Цой, 1981; Топор и др., 1976). Скорость химических реакций в условиях изотермических режимов нагрева является функцией концентрации реагирующих веществ, которая зависит не только от самих веществ, но и от условий проведения опытов, таких, как температура, давление, состав компонентов и т.д., и практически может быть определена по скорости расходования основного реагирующего вещества в единицу времени (Эмануэль, Кнорре, 1984). Изменение концентрации во время реакции определяется в экспериментальной кинетике по уравнению

$$\frac{dC}{dt} = kC^n,$$

где  $C$  – концентрация выбранного убывающего компонента, принимающая участие в реакции к моменту времени  $t$ . Применительно к методу ДТА кинетические уравнения для изотермических реакций принято записывать в следующем виде:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha)^n; \quad \frac{d\alpha}{dt} = k\alpha^n,$$

$$\text{для } n=1: \alpha = 1 - e^{-Kt}; \quad \frac{d\alpha}{dt} = K e^{-Kt};$$

$$\text{для } n \neq 1: \alpha = [Kt(n-1) + 1]^{\frac{1}{1-n}}; \quad \frac{d\alpha}{dt} = K [Kt(n-1) + 1]^{\frac{n}{1-n}},$$

где  $\frac{d\alpha}{dt}$  - скорость реакции,  $\text{с}^{-1}$ ;  $K$  - константа скорости,  $\text{с}^{-1}$ ;  $\alpha$  - степень превращения, величина, увеличивающаяся с течением реакции от 0 до 1;  $n$  - порядок реакции, безразмерная величина, принимающая как целые, так и дробные значения. Обычно  $n$  в практике кинетических расчетов методом ДСК подбирается так, чтобы наилучшим образом можно было описать экспериментальные результаты. Так, например, разложение радиоактивных веществ - пример реакции первого порядка ( $n=1$ ), термическое разложение твердых тел, как правило, описывается также первым порядком. Практически такие важные процессы, как растворение твердых тел в жидкостях, которые взяты в избытке по отношению к твердому компоненту, т.е. когда концентрация системы во время реакции практически мало меняется, как правило, также описываются уравнениями первого порядка.

$K$  имеет размерность  $\text{с}^{-1}$  для  $n=1$ , для  $n \neq 1$   $K \text{ с}^{-1}$ . Моль-литр, например для систем с жидкой фазой. Величина константы скорости  $K$  зависит от температуры по уравнению Аррениуса:

$$K = K_0 e^{-\frac{E}{RT}}, \quad \text{или} \quad \ln K = \ln K_0 - \frac{E}{RT},$$

где  $K_0$  - константа скорости при бесконечно большой температуре  $1/T = 0$  (коэффициент частоты);  $e = 2,718$  - основание натурального логарифма;  $E$  - энергия активации,  $\text{кДж/моль}$ ;  $R$  - универсальная газовая постоянная, равная  $8,29 \text{ Дж/моль}$ ;  $T$  - температура,  $\text{К}$ . Зависимость  $\ln K - 1/T$  дает нам прямую, из наклона которой к оси абсцисс можно определить энергию активации  $E$ , а ее пересечение с осью ординат дает величину  $\ln K_0$  (рис. 75).

Значение  $E$  может быть получено графическим способом, если имеются экспериментальные значения константы скорости  $K$  при двух-трех температурах.

Кинетические параметры  $n, \ln K_0$  имеют большое практическое значение, так как они дают количественное описание хода реакции и могут быть использованы для расчета времени протекания реакции в любой момент времени от начала до конца, а также степени растворения (разложения) исходного вещества, например минералов в гидротермальном процессе, в гидрометаллургии, в реакциях полимеризации, деполимеризации, твердения

полимеров, ферментативных реакциях и т.д. Кроме того, кинетические константы  $n, \ln K, E$  очень важны для описания реакции методами формальной кинетики (макрокинетика), что является первым этапом подробного изучения механизма реакции (микрокинетика) другими методами (Экспериментальные методы, 1984).

Определение кинетических параметров химических реакций методом ДТА (ДСК) в изотермическом режиме нагрева

Термические установки, предназначенные для количественного ДТА, сканирующие калориметры ДСК, теплопроводящие микрокалориметры типа Тиана - Кальве очень

удобны для изучения кинетики реакций в водных и неводных средах: кислотах, щелочах, реакции растворения, смешения жидкостей и т.д. (Бессарабов и др., 1984; Григорьева и др., 1972; Иванова, Иванов, 1975; Ковалев, 1984; Calvet, 1958).

В изотермическом методе нагрева, где температура опыта постоянна, скорость химической реакции, т.е. степень превращения, экспериментально определяется по величине тепловыделения (теплопоглощения) в любой момент времени из кривой ДТА, регистрируемой на бумаге самописца в течение всего опыта (рис. 76). Формальное кинетическое уравнение (модель), которое широко применяется для описания скорости химических реакций в жидкостях, твердых телах, имеет вид

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(1-\alpha)^n, \text{ или } \ln \left[ \frac{d\alpha}{dt} \right] = \ln K + n \ln (1-\alpha).$$

В методе ДТА для определения кинетических параметров данные берутся из экспериментальной кривой ДТА. Если заменить степень превращения  $d\alpha/dt$  величиной теплопоглощения (тепловыделения), измеренной на экспериментальной кривой ДТА (ДСК), то можно написать следующее рабочее уравнение:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{dH}{dt} \cdot \frac{1}{\Delta H_{0\delta}}; \quad 1-\alpha = \frac{\Delta H_i}{\Delta H_{0\delta}},$$

где  $dH/dt$  - мгновенная скорость тепловыделения в Дж/с, Вт;

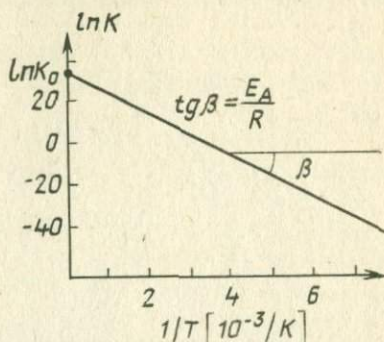


Рис. 75. Графическое построение для определения  $E, K$

$\Delta H_{об}$  - общая энтальпия всей реакции, Дж;  $\Delta H_i$  - частичная энтальпия реакции, Дж. Для этого надо предварительно проградуировать ординату на ДТА кривой ( $dH/dt$ ) в Дж/с, Вт. Энтальпии для всей реакции ( $\Delta H_{об}$ ) и частично ( $\Delta H_i$ ) определить (в Дж) через замер соответствующих площадей под кривой ДТА планиметров электронным интегратором, ЭВМ и т.д. (см. рис.76),

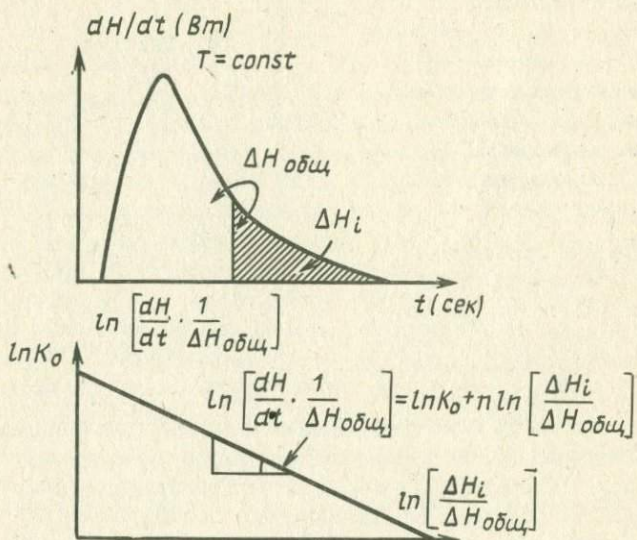


Рис. 76. Определение  $\ln K$ ,  $n$  из модельной изотермической ДТА кривой термовыделения (термопоглощения)

Подставляя эти значения в кинетическое уравнение, приведенное выше, имеем

$$\ln \left[ \frac{dH}{dt} \frac{1}{\Delta H_{об}} \right] = \ln K + n \ln \left[ \frac{\Delta H_i}{\Delta H_{об}} \right].$$

По полученным экспериментальным данным можно построить график в координатах

$$\ln \left[ \frac{dH}{dt} \frac{1}{\Delta H_{об}} \right] \quad \text{от} \quad \ln \left[ \frac{\Delta H_i}{\Delta H_{об}} \right],$$

где по оси  $y$  определяем  $\ln K_0$ , а по углу наклона к оси  $x$  -  $n$ .

Изотермический метод определения кинетических констант

имеет определенные экспериментальные трудности, которые заключаются в выборе способа приема инициирования (запуска) изучаемой реакции при выбранной постоянной температуре опыта. Для этого надо нагреть блок ДСК до изотермической температуры опыта так, чтобы самописец сначала записывал горизонтальную базовую линию, а затем каким-либо способом запустить (привести в соприкосновение исходные реактивы) изучаемую реакцию и записать развитие этой реакции в виде кривой термовыделения (ДТА), по которой и нужно провести расчеты кинетических параметров, о которых говорили выше.

Основной момент в методике запуска изотермического опыта, например растворения, разложения и т.д., заключается в том, что реакция должна начаться только после того, как достигнуто термическое равновесие между тиглем с образцом и инертным веществом (эталоном), т.е. горизонтальная базовая линия. Самый простой метод запуска реакции в изотермическом режиме нагрева состоит в том, что блок ДСК (ДТА) нагревают до температуры опыта, а затем быстро опускают в него тигель с образцом, и после стабилизации базовой линии через некоторое время начинается реакция и записывается пик ДТА кривой. Существенным недостатком этого метода запуска реакции является невозможность точного определения времени начала реакции. Установлено, что реакция, например, разложения может начаться раньше, чем температура в образце достигает заданного изотермического значения (т.е. до стабилизации базовой линии кривой ДТА). В связи с этим погрешности расчетов могут достигать 15-50%.

Изотермический метод определения кинетических параметров в такой аранжировке, несмотря на погрешности, все же применяется для изучения скорости старения полимеров, так как для такой категории реакций имеется большой индукционный период, позволяющий достигать изотермический режим и стабилизацию базовой линии до начала самого процесса твердения, т.е. имеется достаточно времени, чтобы записать хорошую кривую ДТА (Schlichenmaier, Widmann, 1975, 1977). Для избежания большого перепада температур между блоком и образцом тигель с образцом вводится в горячий блок калориметра предварительно нагретым во внешней печи до рабочей температуры (изотермической) калориметра. Такой способ пригоден только для ДСК, приспособленного специально для этой цели, например ДСК-III "Сетарам". Описанный метод запуска реакций (внесение тигля в горячий блок ДСК прибора или внешний предварительный нагрев) непригоден для большинства изучаемых реакций, например растворения, смешения органических и неорганических веществ жидкостей (в воде или других растворителях).

У некоторых ДСК приборов ("Сетарам") конструктивно на-

гревательный блок может располагаться во время работы (опыта) как горизонтально, так и вертикально, не нарушая при этом прямолинейности базовой линии. Так, для проведения запуска реакции, например растворения, изучаемое вещество помещается в стеклянном тигельке специальной конструкции, в печи, находящейся в горизонтальном положении. После достижения горизонтальности базовой линии при заданной температуре печь быстро перемещается в вертикальное положение, и тем самым происходит соприкосновение реагирующих веществ при строго горизонтальной базовой линии. Записанная, таким образом, кривая ДТА и результаты кинетических расчетов получаются достаточно точными.

Другой способ запуска реакции растворения, смешения и т.д. заключается в использовании специального двухкамерного тигля, у которого имеется толкатель, который выталкивает перегородку между твердым и жидким веществами при достижении изотермического режима. Твердое вещество падает вниз и приходит в соприкосновение с жидким веществом, таким образом, начинается реакция при строго изотермической температуре. Ячейка конструктивно устроена так, что "мертвые объемы" достаточно малы для избежания возможности испарения жидкости, так как большая неучтенная теплота испарения может заметно сказываться на нарушении горизонтальности базовой линии во время реакции.

Другим способом запуска реакции является использование реакционной ячейки в виде цилиндра, разделенного на две части перегородкой, причем нижняя часть цилиндра (куда, как правило, помещается жидкость) изолирована от верхней части очень тонкой перегородкой из тефлона, Pt, Al и т.д. Зубчатый толкатель разрывает перегородку, и реакция начинается при любой заданной температуре калориметра. Как показывает опыт, базовая линия сохраняет горизонтальность, и нисходящая ветвь кривой ДТА точно выходит на нулевую линию, что очень важно для точного измерения площади ДТА. Точность проведения опыта очень большая. Хорошая горизонтальность базовой линии позволяет работать до 200–300°C.

Для изучения кинетики реакций при высоких температурах (800–1000°C) применяется реакционная ячейка, дающая возможность проводить растворение минералов и других веществ в расплавленных солях, например таких, как  $2\text{PbO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$  (Топор, Супоницкий, 1984). Однако этот метод пригоден только в случае, если расплав не испаряется, иначе нарушается горизонтальность базовой линии. Суть метода заключается в том, что в реакционной ячейке, расположенной в блоке высокотемпературного калориметра, над расплавом подвешен маленький тигель с изучаемым твердым веществом (минералом). Для запуска реак-

дии толкатель, на котором держится тигель, опускает его в расплав, и реакция начинается сразу (Топор, Киселева, 1981; Топор и др., 1980).

Мы привели только несколько устройств для запуска реакции в изотермических условиях. Фактически для каждого класса реакций необходимо продумать свои специфические устройства для запуска реакций; в этом основная экспериментальная трудность изотермического метода изучения кинетики реакции.

Преимущество изотермического метода перед неизотермическим состоит в том, что он дает возможность определять константу скорости  $K$  для данной температуры без предварительного расчета энергии активации изучаемого процесса, в отличие от неизотермического метода.

#### Неизотермический метод определения кинетических параметров методом ДСК (ДТА)

Суть неизотермического метода заключается в записи кривой ДСК (ДТА) в условиях линейного повышения температуры в калориметрическом блоке (рис. 77). В таком случае кривую ДТА можно рассматривать как обобщенную, заменяющую ряд изотермических кривых, полученных в температурном интервале реакции изучаемого вещества (Мержанов и др., 1977; Толоконникова и др., 1974; Горбачев, 1979; Sestak et al., 1973).

Как мы уже видели, кинетическое уравнение для реакций при ограниченной температуре, протекающих в изотермическом режиме нагрева, записывается следующим образом:

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(1-\alpha)^n; \quad K = K_0 e^{-\frac{E}{RT}}$$

Комбинируя эти уравнения, имеем  $\frac{d\alpha}{dt} = K_0 e^{-\frac{E}{RT}} (1-\alpha)^n$ .

Если теперь заменить степень превращения через величину тепловыделения из экспериментальной кривой ДТА (ДСК), то можно написать

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{dH}{dt} \cdot \frac{1}{\Delta H_{00}}; \quad (1-\alpha) = \frac{\Delta H_i}{\Delta H_{00}},$$

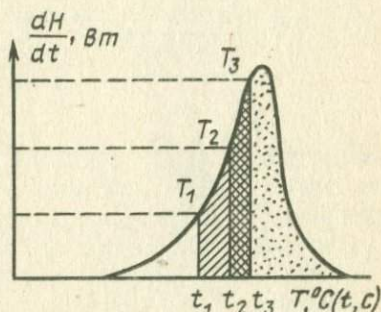


Рис. 77. Кривая ДТА, записанная в неизотермическом режиме нагрева

или в виде

$$\frac{dH}{dt} \frac{1}{\Delta H_{0\delta}} = K_0 e^{-\frac{E}{RT}} \left( \frac{\Delta H_i}{\Delta H_{0\delta}} \right)^n,$$

или, если прологарифмировать,

$$\log \left[ \frac{dH}{dt} \frac{1}{\Delta H_{0\delta}} \right] = \log K_0 + E \frac{1}{-RT} + n \log \left[ \frac{\Delta H_i}{\Delta H_{0\delta}} \right].$$

Величина тепловыделения  $dH/dt$  (мВт) измеряется по длине ординаты ДТА кривой в точке  $T$ .

Величины энтальпии  $\Delta H_{0\delta}$  и  $\Delta H_i$  (в Дж) определяются через величины соответствующих площадей под кривой ДТА, измеренных планиметром.

Для расчета искомым величин  $K, E, n$  теоретически необходимы только три температурные точки:  $T_1, T_2, T_3$ , взятые на экспериментальной кривой ДТА, описывающие тепловыделение изучаемой реакции в неизотермическом режиме нагрева. В таком случае можно составить три уравнения с тремя неизвестными, т.е. рассчитать  $K_0, E, n$ .

Порядок реакции  $n$  рассчитывается для трех точек по следующему уравнению:

$$n = \frac{\ln \frac{(dH/dt)_3}{(dH/dt)_1} - \ln \frac{(dH/dt)_2}{(dH/dt)_1}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_3} - \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)} = \frac{\ln \frac{\Delta H_i}{\Delta H_{2i}} - \ln \frac{\Delta H_i}{\Delta H_{3i}}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_3} - \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}.$$

Для реакции растворения, дегидратации и т.д. обычно  $n = 1$ , тогда все расчеты упрощаются и возможно для каждой из 3 выбранных температурных точек определить  $K_i$  по уравнению

$$K_i = \frac{dH}{dt} \frac{1}{\Delta H_i}.$$

Уравнение - видоизмененная формула Боршарда и Даниэльса для описания кинетики реакции в жидкой фазе (Borchard, Daniels, 1957; Tarassova, 1981). Развитием метода Боршарда-Даниэльса для расчета  $E, n$  является метод Фреемана-Каролла (Толоконникова и др., 1973; Freeman, Carroll, 1958; Šestak et al., 1973).

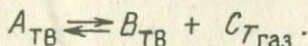
В настоящее время кинетические параметры  $\ln K_0, E, n$  рассчитываются на ЭВМ по уравнению

$$\log \left[ \frac{dH}{dt} \frac{1}{\Delta H_{0\delta}} \right] = \log K_0 + E \left( \frac{1}{-RT} \right) + n \log \left[ \frac{\Delta H_i}{\Delta H_{0\delta}} \right],$$

$$Z_1 = a + bx_1 + cy_1$$

методом множественной линейной регрессии (Wyden et al., 1979; Widmann, 1982).

Методом ДТА и ДСК наравне с термогравиметрией (ТГ и ДТГ) можно изучать твердофазные реакции, идущие по типу



К таким реакциям принадлежат реакции дегидратации, диссоциации, кинетика протекания которых находит очень важное применение в минералогии при изучении термического разложения ферритов, цементов, полимеров и т.д. Для определения разложения твердого тела принимается следующее уравнение:

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(T) f(\alpha),$$

где  $f(\alpha)$  зависит только от степени превращения, а  $K(T)$  — только от температуры.

Задача кинетического анализа реакции — найти аналитическую форму для функции  $f(\alpha)$  и  $K(T)$ . Величину  $K(T)$  можно определить по уравнению Аррениуса:

$$K(T) = K_0 e^{-\frac{E}{RT}}$$

Форма функции  $f(\alpha)$  зависит от характера твердой фазы (геометрические факторы) и механизма реакции. Так как форма этой функции для того или иного вещества, например для реакции разложения, неизвестна, на практике она обычно определяется на основании экспериментального подбора аналитических функций, которые были предложены разными авторами для механизмов реакций в простых системах (Šestak et al., 1973).

Шестак и Берггрен предложили обобщающее аналитическое уравнение, которое описывает возможные стадии твердофазового разложения твердых тел (Горбачев, 1979; Šestak, Berggren, 1971)

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(1-\alpha)^n a^m \left[ -\ln(1-\alpha) \right]^p, \quad (1)$$

где величины  $n, m, p$  не зависят от температуры и выбираются таким образом, чтобы аппроксимировать модель протекания реакции. Обычно считается, что термическое разложение, дегидратация и т.д. проходят через три стадии: индукционный период или период образования зародышей, в течение которого внутри твердой фазы образуются центры реакции; межфазовый

период, когда эти центры расширяются настолько, что существенно увеличивается поверхность раздела между продуктом реакции и исходным веществом; период распада, когда межфазовая поверхность начинает уменьшаться и распадаться.

При контролируемой стадии твердофазовой реакции (образование зародышей) уравнение (1) принимает следующий вид:

$$\frac{d\alpha}{dt} = K \alpha^m; \quad n = p = 0. \quad (2)$$

Для тех реакций, для которых лимитирующая стадия - скорость изменения межфазовой поверхности, получаем

$$\frac{d\alpha}{dt} = K (1-\alpha)^n; \quad m = p = 0. \quad (3)$$

Для реакции, где лимитирующая стадия представляет мономолекулярный распад, уравнение (1) принимает вид

$$\frac{d\alpha}{dt} = K (1-\alpha)^1; \quad n = 1; \quad m = p = 0. \quad (4)$$

Во всех уравнениях значение  $K$  от температуры и  $E$  определяется по зависимости Аррениуса, как правило, графическим методом:

$$K = K_0 e^{-\frac{E}{RT}}.$$

Применяемое на практике уравнение

$$\frac{d\alpha}{dt} = K (1-\alpha)^n; \quad \frac{d\alpha}{dt} = K_0 e^{-\frac{E}{RT}} (1-\alpha)^n$$

и логарифмические его формы широко используются для расчетов

$$\log \left( \frac{d\alpha}{dt} \right) = n \log (1-\alpha)^n - \frac{E}{RT} + \log K_0, \quad (5)$$

или

$$-\log \left( \frac{d\alpha}{dt} \right) + n \log (1-\alpha) = \frac{E}{2,303 RT} - \log K_0.$$

Величина  $n$  обычно заключается в выборе такого его значения, которое обеспечивает наиболее линейный характер зависимости в прямоугольных координатах: ордината  $-\log \frac{d\alpha}{dt} + n \log (1-\alpha)$ , от  $\frac{1}{T}$  - абсцисса. Обычно  $n$  для реакции дегидратации и диссоциации имеет четкое фиксированное значение:  $n = 1/2$ , когда разложение идет по модели цилиндра, и  $n = 2/3$  - по шару. По наклону линейного графика Аррениуса, построенного в этих координатах, определяется  $E$ , а по отрезку на ординате - значение  $K_0$ .

Применяя ЭВМ путем систематического изменения (перебора) параметров  $n, m, p$  в уравнении  $\frac{d\alpha}{dt} = K (1-\alpha)^n \alpha^m [\ln(1-\alpha)]^p$  и используя метод наименьших квадратов для построения графи-

ка Аррениуса, может быть получен широкий набор величин энергии активации, соответствующий разным стадиям протекания изучаемой реакции. Этот метод с применением ЭВМ является наиболее общим для расчета кинетических параметров ( $E, K, n$ ), полученных из ДТА (ДСК) и термогравиметрических кривых потери веса ТГ, ДТГ.

Определение кинетических параметров в неизотермическом режиме нагрева для реакции разложения, растворения, стеклования позволяет из одной кривой ДТА сразу определить постоянную скорости  $K$  при разных температурах, а тем самым и величину энергии активации  $E$ . Определение порядка реакции, как мы видели выше, также возможно. Однако в результате подъема температуры в конце опыта достигается большое ее повышение, которое может вызвать нежелательные обратные, параллельные реакции, поэтому для расчета кинетических параметров рекомендуется не выбирать точки (температуры) после точки пика на нисходящей ветви кривой ДТА.

Изложенный выше метод расчета кинетических параметров применяется для изучения реакций, для которых порядок равен единице, например растворение, однако в отдельных случаях можно рассчитать кинетические параметры реакции, у которых  $n \neq 1$ .

Корректность (физический смысл) применения неизотермического режима для некоторых иных систем, чем разбавленные растворы, газы (например полимеры) требуют предварительных испытаний в разных условиях проведения опытов (скорость нагрева, количество вещества и т.д.) (Schlichenmaier, Widmann, 1977, 1982). Сама методика проведения опытов в неизотермическом режиме нагрева проще, чем в изотермическом режиме, где всегда возникает вопрос о способе инициирования (запуска) реакции при заданной температуре. Опыты с участием жидкостей надо проводить в закрытых тиглях, стеклянных или металлических, которые герметически запаиваются или завинчиваются. Объем таких тиглей 0,5–1,5 см<sup>3</sup>; они выдерживают давление в 0,6–30 МПа в зависимости от конструкции и материала.

Для жидких систем нельзя применять стандартные алюминиевые тигли, прилагаемые обычно в ДСК, так как они не выдерживают больших давлений и разрываются, что может повредить калориметрический блок.

После размещения тигля с образцом и инертным веществом в блок калориметра начинается нагрев обычно от комнатных температур (+25°C) до температуры окончания опыта, что видно по выходу ДТА кривой на исходную базовую линию. Если известен интервал реакции, то для экономии времени нагрев можно начать за 20–30 мин до начала реакции, после стаби-

лизации базовой линии. Скорость нагрева выбирается для каждого соединения и условия проведения опыта; практика показала, что оптимальны медленный нагрев в 1–3 °С/мин. Во время опытов через калориметрическую ячейку пропускают газообразный азот со скоростью ~ 20 мм<sup>3</sup>/мин для выравнивания температурного градиента между тиглем с изучаемым и инертным веществами.

Кинетические параметры, определенные методом ДСК (ДТА) в изотермическом или неизотермическом режиме нагрева при изучении конкретных процессов, часто описывают только формальную кинетику и не всегда имеют четкий физический смысл. Тем не менее изучение всей реакции в целом (брутто реакции), т.е. нахождение кинетических уравнений, описывающих изучаемую реакцию на основании количественных экспериментальных данных и определения ( $E, n, K$ ), является первым необходимым этапом для изучения подробного механизма реакции и другими методами (Мержанов и др., 1977). Формально-кинетический метод имеет важное самостоятельное значение при расчетах скоростей реакций в различных реальных системах, например при моделировании минералого-петрографических процессов при расчете реакторов, горения и т.д.

При определении кинетических параметров из кривой ДСК мы допускали, что величина  $dH/dt$ , которая измеряется на предварительно откалиброванной (в мВт) ординате ДСК кривой, точно соответствует истинному тепловыделению, теплопоглощению развития реакции в изучаемом веществе. Теоретически это верно, но в реальных опытах ДТА кривая часто записывается на бумаге самописца в деформированном виде в зависимости от типа прибора.

Для того чтобы из такой экспериментальной кривой ДТА рассчитать кинетические параметры, отображающие правильно кинетику реакции, необходимо провести ряд корректировочных расчетов с учетом константы времени прибора ДСК. Константа времени характеризует термическую инерцию ДСК, т.е. быстроту, с которой реагирует прибор на скорость возврата нисходящей ветви ДТА кривой к нулевому уровню после окончания реакции (эффекта) в изучаемом веществе. Чем меньше константа времени, тем экспериментальная кривая ДТА менее деформирована и лучше аппроксимируется с истинной кривой термогенеза и тем самым правильно передает кинетику реакции. Величина константы времени у современных приборов ДСК мала: ~ 10–30 с, и поэтому записанная кривая ДТА практически не искажена термической инерцией, т.е. нет необходимости делать какие-либо поправки на внешнюю форму ДТА кривой, полученной в результате эксперимента, например растворения тел.

Однако для некоторых микрокалориметров, таких, как Тиана –

Кальве, дериватограф и т.д., константа времени большая и составляет 2–6 мин. В таком случае для правильного определения кинетических параметров нужно сначала экспериментальную кривую ДТА скорректировать, а затем построить (начертить) истинную кривую ДТА (термогенеза), а по ней уже провести все расчеты, как было показано выше.

Константа времени приборов ДТА (ДСК) микрокалориметров и т.д. обычно приводится в их описании. В случае отсутствия данных о величине константы времени прибора ее можно определить в широком температурном интервале (25–1000°C) по теплотам плавления эталонных веществ (Топор, Цой, 1982).

Надо подчеркнуть, что для медленных реакций, которые длятся часами или сутками, даже если константа времени большая (2–5 мин), нет практической необходимости делать корректировку экспериментальной кривой, так как в таком случае скорость передачи тепла по проволокам батареи термопар калориметра сопоставима со скоростью тепловыделения (теплопоглощения), имеющего место в изучаемом веществе во время реакции. На практике корректировка экспериментальной кривой ДТА осуществляется графическими построениями на бумаге самописца или автоматически во время протекания самого эксперимента при помощи электронных преобразователей, подключенных непосредственно в ДСК. Также широко применяются в ЭВМ для получения истинных кривых ДТА методом рядов Фурье, методом обратных фильтров и т.д. (Гордиенко и др., 1982; Zielenkiewich, 1984).

## ЛИТЕРАТУРА

- Алабужев Б.А. Установка дифференциального и производного термического анализа. //Экспериментальные исследования по минералогии. - Новосибирск, 1969.
- Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. - Киев, 1979.
- Аникин А.Г., Дугачева Г.М. Определение чистоты органических веществ. - М., 1963.
- Аносов В.Я. Краткое введение в физико-химический анализ. - М., 1959.
- Аносов В.Я., Бурмистрова Н.П., Озерова М.М., Цуринов Г.Г. Практическое руководство по физико-химическому анализу (конденсированные и неметаллические системы). - Казань, 1971.
- Арзамасцев А.П., Сенов П.Л. Стандартные образцы лекарственных веществ. - М., 1978.
- Амбарцумян Ц.А. и др. Термические исследования урановых и урансодержащих минералов. - М., 1961.
- Бенделиани Н.А., Верещагин Л.Ф. ДТА при высоких температурах. //ЖФХ. - 1969. - Т. 43, № 6.
- Березин И.В., Клесов А.А. Практический курс химической и ферментативной кинетики. - М., 1976.
- Берг Л.Г. Введение в термографию. - М., 1969.
- Берг Л.Г., Аносов В.Я. Определение теплот дегидратации методом кривых нагрева. //ЖОХ. - 1942. - Т. 12, № 1-2.
- Берг Л.Г. Физический смысл некоторых характерных точек кривых ДТА. //ЖНХ. - 1969. - Т. 14, № 3.
- Берг Л.Г., Лепешков И.Н., Бодулева Н.В. О количественном анализе природных солей термографическим методом. // Докл. АН СССР. - 1941. - Т. 31, № 6.
- Бессарабов А.М., Кушнир Э.Ю., Алахвердов Г. М. Калориметрическое исследование кинетики растворения оксида свинца в водном растворе азотной кислоты. //ЖФХ. - 1984. - Т. 58, № 10.
- Вертоградский В.А., Егорова Л.С. Анализ тепловых процессов в ДСК установках. //Промышленная теплотехника. - 1981. - Т. 3, № 1.
- Вольнова В.А. ДТА и микроструктурный анализ веществ при низких температурах. Тезисы 1-го совещания по термографии. - М., 1953.
- Вольфович С.И., Рубинчик С.М., Кожин В.М. Низкотемпературные модификации нитрата аммония, его охлаждение и закалка. //Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. - 1954. - № 2.

- Горбачев В.Н. Определение кинетических констант по ДТА кривым на ДСК калориметрах.//ЖФХ. - 1979.-Т. 53, № 9.
- Горбачев В.М., Ивницкий Ю.С. Определение кинетических параметров гетерогенных реакций с самоускорением.//ЖФХ. - 1977. - Т. 51, № 5.
- Гордиенко П.С., Шептин В., Синявский В.В. Применение быстрого преобразователя Фурье для коррекции термограмм в теплопроводящем калориметре.//ЖФХ. - 1982. - Т. 56, № 5.
- Граменицкий Е.Н., Котельников А.Р. Экспериментальная петрография. - М., 1984.
- Григорьева В.А., Вайнштейн Э.Ф., Барури С.Н., Энтелис С.Г. Калориметрия как метод наблюдения за кинетикой реакции.//ЖФХ. - 1972. -Т. 46, № 8.
- Егунов В.П., Афанасьев Ю.А. Термический анализ с регулируемым ходом дифференциальной записи.//Изв. Сиб. отд. АН СССР. Сер. хим. - 1974. - Вып. 4, № 9.
- Егунов В.П., Измалков А.Н., Кияев А.Д. Калибровка термоаналитического прибора при помощи теплового импульса.//Термический анализ и фазовые равновесия.-Пермь., 1982.
- Заборенко К.Б., Мелихов Л.О., Портяной В.А. Комплексный эманационно-термический метод.//Радиохимия. - 1965. - Т. 7, № 3.
- Иванов О.С. Применение пирометра Н.С.Курнакова для ДТА и калориметрических исследований микрообразцов.//Изв. сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР. - 1954. - Т. 25.
- Иванова В.П. Хлораты.//Тр. Ин-та геол. наук, вып. 120. - М., 1949.
- Иванова В.П., Биндулев Ф.Я. Новая установка для скоростного дифференциального термического анализа.//Зап. Всес. мин. общ-ва. - 1966. - Ч. 89. Вып. 5.
- Иванова А.Н., Иванов Л.А. О возможности определения кинетических параметров химических реакций по термограммам изотермического калориметра.//ЖФХ. - 1975. - Т. 49, № 11.
- Капустин О.А., Заборенко К.Б., Брюквин В.А. Применение эманационно-термического анализа для изучения фазовых переходов в системе Fe-S и Ni-S.// ЖФХ. - 1982.- Т. 56, № 2.
- Кобылкин А.Н., Иванов О.С. Установка для термического анализа в вакууме при температуре до 2500°C.//Диаграммы состояния металлических систем. - М., 1971.
- Ковалев Г.Н. Калориметрия.//Экспериментальные методы химической кинетики. - М., 1984.
- Кожухов М.И. Определение площадей, перекрывающихся пиков кривых ДТА.//Термический анализ и фазовые равновесия... Пермь, 1982.

- Кочержинский Ю.А. Дифференциальный термический анализ при высоких температурах. // Диаграммы состояния металлических систем. - М., 1968.
- Кочержинский Ю.А. Состояние и задачи высокотемпературного термического анализа. // Изв. Сиб. отд. АН СССР. Сер. хим. - 1974. - Вып. 4, № 9.
- Кочержинский Ю.А., Безштанько Н.А., Василенко В.И. Высокотемпературный дифференциальный термоанализатор ВДТА-7. // Изв. Сиб. отд. АН СССР. Сер. хим. - 1974. - Вып. 4, № 9.
- Кочержинский Ю.А., Безштанько Н.А. Высокотемпературные ДТА - ВДА - 7. // Изв. Сиб. отд. АН СССР. Сер. хим. - 1974. - Вып. 4, № 9.
- Кочержинский Ю.А., Шишкина Е.А., Василенко В.И. Аппарат для ДТА с термопарным датчиком до 2200°C. // Диаграммы состояния металлургических систем. - М., 1971.
- Левина С.С. Физическая природа ферромагнитного низкотемпературного превращения в сплавах системы Mn - Ge. // Тр. Ин-та физ. мат. АН СССР. Уральский филиал. - 1959. - Т. 22.
- Ляшкевич Н.И. Криоскопический анализ органических соединений при образовании твердых растворов. // Тр. комиссии по аналит. хим. АН СССР. - 1963. - Т. 13.
- Мальцев А.К. Применение количественной термографии при низких температурах. // Тр. МХТИ им. Менделеева. - М. - 1963. - Вып. 44.
- Мержанов А.Г., Барзыкин В.В., Штейнберг А.С., Гонтковская В.Т. Методологические основы изучения кинетики химических реакций в условиях программированного нагрева. - Черноголовка, 1977.
- Минералы. Диаграммы фазовых равновесий / Под ред. Ф.В. Чухрова. - Вып. 1. - М., 1974.
- Мро С. Математическое описание тепловых потоков в приборах ДСК и термического анализа ДТА. // Приборы для научных исследований. - 1982. - Т. 53, № 2.
- Недумов Н.А. Высокотемпературный метод бесконтактной термографии. // ЖФХ. - 1960. - Т. 34, № 1.
- Пилюян Г.О. О количественном определении некоторых минералов в природных и искусственных смесях при помощи ДТА. // Изв. АН СССР. Сер. геол. - 1963. - № 6.
- Пилюян Г.О. Введение в теорию термического анализа. - М., 1964.
- Резницкий Л.А. Калориметрия твердого тела. - М., 1981.
- Рекомендуемая терминология в термическом анализе. // ЖФХ. - 1984. - Т. 29, № 7.
- Слуцкий А.Б., Хитаров Н.И., Ходырев О.Ю. Устойчивость серпентинита и талька в системе Mg-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O при высоких давлениях (по данным ДТА). // Геохимия. - 1984. - № 3.

- Современные методы измерения высоких температур. - М., 1973.
- Гермический анализ минералов и горных пород. - М., 1974.
- Термоаналитические исследования в современной минералогии./ Под ред. Г.О.Пилюяна. - М., 1970.
- Голоконникова Л.И. и др. Сравнение изотермического и неизотермического метода определения кинетических констант.//ЖФХ. - 1974. - Т. 48, № 2.
- Топор Н.Д. Дифференциально-термический и термовесовой анализ минералов. - М., 1964.
- Топор Н.Д., Киселева И.А. Термохимические методы изучения минералов//Минер. журнал. - 1981. - № 8.
- Топор Н.Д., Киселева И.А., Мельчакова Л.В. Устройство для определения теплоты растворения неорганических соединений и минералов методом высокотемпературной микрокалориметрии.//ЖФХ. - 1980. - Т. 54, № 2.
- Топор Н.Д., Мельчакова Л.В. Измерение теплоемкости минералов в сканирующем режиме методом количественного ДТА.//Вестн. Моск. ун-та. Сер. геол. - 1982. - № 6.
- Топор Н.Д., Огородова Л.П. Высокотемпературная микрокалориметрия Кальве-Тиана как метод изучения кинетики растворения твердых тел.//Тр. VIII Всес. конф. по терм. анализу. - Куйбышев, 1983.
- Топор Н.Д., Супоницкий Ю.Л. Высокотемпературная микрокалориметрия неорганических веществ.//Успехи химии. - 1984. - Т. 53, вып. 9.
- Топор Н.Д., Цой Г.К. Определение кинетических констант растворения кристаллов при высоких температурах методом микрокалориметрии Кальве.//Гез. VI Межд. конф. по росту крист. (10-16 сент. 1980 г.). - М., -1980.
- Топор Н.Д., Цой Г.К. Микрокалориметрические исследования кинетики растворения минералов в расплавах при высоких температурах.//Докл. АН СССР. - 1981. - Т. 260, № 5.
- Топор Н.Д., Цой Г.К. Определение кинетических констант растворения минералов в расплавах при высоких температурах.//Вестн. Моск. ун-та. Сер. геол. -1982. - № 4.
- Топор Н.Д., Цой Г.К., Санникова А.И. Количественное определение теплот фазовых превращений минералов на дериватографе. Калориметрическая калибровка кривой ДТА.//Вестн Моск. ун-та. Сер. геол. - 1976. - № 9.
- Уэндланд У. Термические методы анализа. - М., 1978.
- Цветков А.И. Введение в методику термоаналитических исследований.//Тр. Ин-та геол. наук АН СССР. Сер. петрогр. - 1949. - Вып. 120.
- Цветков А.И. Опыт оценки количественного минерального состава некоторых типов высокоглиноземистых пород термоана-

- литическим методом. // Гр. ИГЕМ АН СССР. Сер. петрогр. - 1955. - Вып. 157. - № 45.
- Цветков В.И., Виталь Д.А., Тельтовт М.Ю. Об изучении минеральных образований с помощью сопряженной регистрации кривых нагревания и кривых изменения веса. // Изв. АН СССР. Сер. геол. - 1955. - № 5.
- Цветков А.И., Пилюян Г.О. Современные тенденции развития ДТА. // Итоги науки. - М., 1965.
- Суринов Г.Г. Пирометр Н.С. Курнакова. Применение при низких температурах. - М., 1953.
- Суринов Г.Г., Вольнова В.А. Универсальный столик к микроскопу для исследований при высоких и низких температурах. // Завод. лаб. - 1952. - Т. 18, № 10.
- Экспериментальные методы химической кинетики. / Под ред. Н.М. Эмануэля, Г.Б. Сергеева. - М., 1984.
- Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. - М., 1984.
- Akiyama J. Theoretical consideration of micro-sample DTA. // Thermal Analysis. 3 - ICTA-Basel. - 1972. - Vol. 1.
- Arntz H. New high pressure low temperature DSC. // Rev. sci. instrument. - 1980. - Vol. 51, N 7.
- Balek V. Emanation thermal analysis. // Thermochim. Acta. - 1978. - Vol. 22, N 1.
- Balek V. L'analyse thermique par l'emanation radioactive pour les etydes phisico-chimique des solides. // Analisis. - 1972. - Vol. 1, N 6.
- Balek V., Tölogesse J. Emanation thermal analysis and other radiometric emanation methods. - Budapest, 1984.
- Barrall E., Diller R. Precision of purity determinations of DSK. // Thermochim. Acta. - 1970. - Vol. 1, N 5.
- Baxter R. A scanning microcalorimetric disc theory and application. // Thermal Analysis, 2 - ICTA. - Basel. - 1969. - Vol. 1.
- Baxter R. The optimization of instrumental parameters in thermal analytical techniques for sensivity, accuracy, and convenience of data presentation. // Thermal analysis. 3 - ICTA. - Basel - 1972. Vol. 1.
- Bergren G. Investigation of thermal characteristic of DTA cell block. // Therm. analysis. - 1973. - Vol. 5, N 2-3.
- Blazek A. A new arrangement for micro-thermal analysis. // Thermal analysis 4 ICTA. - Budapest. 1974-1975. - Vol. 3.
- Boersma S. A theory of DTA and new method of measurements and interpretation. // J. Amer. ceram. soc. - 1955. - Vol. 38, N 8.

- Borchardt H., Daniels F. Application of DTA to the study of reaction kinetics. // *J. Amer. chem. soc.* - 1957. - Vol. 79, N 1.
- Calvet E., Prat H. Microcalorimétrie. - Masson, 1956.
- Calvet E., Camia F. Sur l'obtention des courbes de thermogenese a partir des courbes enregistrees au microcalorimetre E. Calvet. // *J. de chim. phys.* - 1958. - N 10.
- Campbell C., Gordon S., Smith C. Derivative thermoanalytical techniques. // *Analyt. chem.* - 1959. - Vol. 31, N 7.
- Chicais J., Theolier M. Realisation d'un derivateur permettant la mesure précise en continue de faibles variations de temperature. // *Thermal analysis.* - 1979. - Vol. 15, N 2.
- Chiu J., Fair P. Determination of thermal conductivity of DSC. // *Thermochim. Acta.* - 1979. - Vol. 34, N 2.
- Clechet P., Cisse Z., Coten M., Tachoire H. Determination de la pureté par analyse thermométrique. Etude critique de la méthode Skau. // *Thermochim. acta.* - 1971. - Vol. 2, N 5.
- Cohen L., Klement W., Kennedy G. Investigation of phase transformations at elevated temperature and pressures by DTA in Piston-Cylinders apparatus. // *J. phys. chem. solids.* - 1966. - Vol. 27, N 1.
- Cullman H., Schuster H. Tiegelkonstruktion DTA. // *J. Thermal analysis.* - 1982. - Vol. 24, N 2.
- Cunningham R., Weld H., Campbell W. An automated thermal analysis recorder. // *J. sci. instrument.* - 1952. - Vol. 29, N 7.
- De-Angelis N., Paparielle G. Differential scanning calorimetry. Advantages and limitations for absolute purity determinations. // *J. pharm. sci.* - 1968. - Vol. 57, N 4.
- Decker D., Young R. Measurement of dilute metallic impurity concentration in lead by DSC. // *Thermochim. acta.* - 1978. - Vol. 24, N 1.
- Differential Thermal analysis, / Ed. Mackenzie R.C. London, 1970-1971. - Vol. 1, 2.
- Driscoll G., Duling J., Magnota F. Purity determination using a DSC. // *Analytical calorimetry.* - N.Y., 1968. - Vol. 1.
- Duruz I., Tissot P., Monnier R. Un nouveau dispositif de microanalyse thermique. // *Helvetica chimica acta.* - 1967. - Vol. 50, N 2.
- Emmerlich W. Eine simultane ETA-TG-DTG-DTA. Apparatur. // *Silikat-J.* - 1973. - Bd. 12. - H. 5.
- Emmerlich W., Kaiserberger E. A new radiation heated differential calorimeter-404 R. // *Thermal analysis, 7-ICTA.* - 1982. - Vol. 1.
- Eyraud C., Murat M., Bariac P. Evaluation des systèmes  $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  en fonction de la temperature et de la pression. // *Bull. soc. chim.* - 1967. - N 12.

- Faktor M., Hanks R. Quantitative application of 'dynamic differential calorimetry. // *Tras. Farad. soc.* - 1967. - Vol.63, N 533.
- Frederickson A. Derived Differential thermal curves. // *Amer. mineralóg.* - 1954. - Vol.39, N 11.
- Freeman E., Carrol B. The application of thermoanalytical techniques to reaction kinetics. // *J. phys. chem.* - 1958. - Vol.62, N 4.
- Freeman E., Edelman D. Simple method for derivattve DTA. // *Analyt. chem.* - 1959. - Vol.31, N 4.
- Gaud T. Fundamentals of DSC: instruments and theory. // *Comprehensive analytical chemistry.* - Amsterdam. - 1982. - Vol.12. - Part B.
- Gáuman A. Differential-Thermoanalyse und Zustandsdiagramm. // *Chemia.* - 1966. - Bd 20, N 3.
- Graser L., Miller R. A versatile hot stage microscope. // *J. chem. educat.* - 1965. - Vol.42, N 2.
- Gorbachev V. Some aspects of sestak's generalized kinetic equation in thermal analysis. // *Thermal analysis.* - 1980. - Vol.18, N 1.
- Gray A. A simple generalized theory for the analysis of dynamic thermal measurements. // *Analytical calorimetry.* - 1968. - Vol.1.
- Gustin G. Broad range purity analysis by melting point depression using a singular feature common toall DSC purity scans. // *Thermochim. acta.* - 1980. - Vol.39, N 1.
- Turner B. DTA in piston-cyllinder apparatus. // *High temperature - high pressure.* - 1973. - Vol.5, N 2.
- United States pharmacopeia. National Formulary. - 1975. - Vol.18.
- American society for testing and materials. Committe E-37 and thermal measurements. - Project TM-01-04 A.
- Vassalo D., Harden J. Precise phase transition measurement of organic material by DTA. // *Analyt.-chem.* - 1962. - Vol.34, N 3.
- Watson E. A differential scanning calorimeter for quantitative DTA. // *Analyt. chem.* - 1964. - Vol.36, N 7.
- Wehner F., Hening E., Lukas H. A pyrometric DTA for high temperatures. // *Thermochim. acta.* - 1977. - Vol.20, N 1.
- Harmelin M., Chappuis G., Lehr P. Etalonnage calorimetrique d'un microanalyseur thermique differentielle entre -180 - 95 C. // *Thermal analysis.* - 1979. - Vol.16, N 1.
- Kato Ch. DTA of cly minerals between the temperatures of -195 to -25°C. // *J. of ceramic association of Japan.* - 1959. - Vol.67, N 7.
- Kessis J. Contribution a l'etude de l'analyse thermique. - Paris, 1970.

- Kessis J. Modeles pour l'interpretation du signal en analyse thermique différentielle. // Rev. Gén. thermique Fr. - 1975. - Vol.14, N 164-165.
- Klinger J. Eine new hochdruck DTA aparatur. // High temperature-high pressures. - 1973. - Vol.5, N 1.
- Le Chatelie H. De l' action de la chaleur sur les argiles. // Bull. Soc. Fr. mineral. - 1887. - Vol.10.
- Levy P., Nieuweboer G., Semanski L. Pressure DSC. // Thermochim. acta. - 1970. - Vol.1, N 5.
- Lignan R. Analyse thermique semi-rapide par derivation. // Rech. aerostat. - 1963. - N 92.
- Lukazewski G. The heat conduction in DTA. // Lab. pract. - 1966. - Vol.15, N 16.
- Mackenzie R., Ritche F. Peak areas and heats of tranzition of DTA temperatures standarts.// Thermal analysis.- 1971. - Vol.1.
- Maier B., Glasgow A., Rossini F. Determiation of poin and amaunts of impurity in hydrocarburs froom frezzing and melting curves. // J. res. NBS. - 1941. - Vol.26, N 6.
- Maknaughtan J., Martimer C. Differential scanning calorimetry. // Int. rev. of sci. Phys. Chem. Ser. two. - 1975. - Vol.10.
- Marti E. Purity determiation by DSC. // Thermochim. acta. - 1972.- Vol.5, N 5.
- Nevriva M.  $Mn_2CrO_4 - Mn_3O_4$  solid solutions as materials for thermoanalytical calibration. // Thermochim. acta. - 1978.-Vol.22, N 1.
- Norton F. Critical study for identification of clay minerals. // J. Amer. ceram. soc. - 1939. - Vol.22.
- O'Neil M. Measurement of specific heat function by DSC. // Analyt. Chem. - 1966. - Vol.38, N 10.
- Ozawa T. A new method of quantitative DTA. // Bull. chem. soc. of Japan. - 1966. - Vol.39, N 10.
- Palermo E., Jen Chiu. Critical review of methods for the determination of purity by DSC. // Thermochim. acta. - 1976.-Vol.16, N 1.
- Paulik F., Paulik J., Erdey L. Die Derivatograph. // Zeits.fur analyt. Chem. - 1958. - Bd 160, N 2.
- Perron W. Design feature of new quantitative low temperature DTA system and its application. // Thermoch. acta. - 1974. - Vol.10, N 3.
- Plato C., Glasgow A. Differential scanning calorimetry as general method for determining the purity and heat of fusion of high-purity

- organic chemicals. // *Analyt. Chem.* - 1969. - Vol.41, N 2.
- Pope M., Judd M. *Differential thermal analysis. A guide to the technique and its applications.* - London, 1977.
- Redfern J. *Low temperature studies.* // *In differential thermal analysis.* - 1972. - Vol.2.
- Redfern J., Treherne B. *Low temperature DTA a survey.* // *Thermal analysis. 3-ICTA.* - Davos. - 1971. - Vol.1.
- Richardson M., Barrington P. *Thermal gradients in DSC.* // *Thermal analysis.* - 1974. - Vol.6, N 3.
- Rollet A., Bouziz R. *L'analyse Thermique.* - Paris, 1972.
- Rupert G. *Calibrated derivative thermal analysis apparatus for detecting phase transitions in high temperature materials.* // *Rev. sci. instrument.* - 1974. - Vol.45, N 9.
- Sandrock R. *Differentialkalorimetrie (DSC) bei hohen Drücken.* // *Thesis. Bochum. Ruhr Universität.* - 1982.
- Satava V. *Dyhydration of gypsum in liquid water.* // *Silikaty.* - 1971. - Vol.15, N 1.
- Saule J. *Interpretation quantitative de l'analyse thermique differentielle.* // *J. physique radium.* - 1952. - Vol.13, N 11.
- Schlichenmaier V., Widman G. *Experiences with kinetical evaluation of calorimetric DTA traces.* // *Thermochim. acta.* - 1977. - Vol.21, N 1.
- Schultz D. *Differentialthermoanalyse.* // *VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften.* - 1969.
- Schwiete H., Ziegler G. *Grundlagen und Anwendungsbereiche der dynamischen Differenzkalorimetrie.* // *Berichte Deut. Keram. Ges.* - 1958. - Bd 35, N 6.
- Sestak J. *Thermophysical properties of solids.* - Prague, 1984.
- Sestak J., Berggren G. *Study of the kinetics of the mechanism of solid-state reaction at increasing temperatures.* // *Thermochim. acta.* - 1971. - Vol. 3, N 1.
- Sestak J., Satava V., Wendland W. *The study of heterogeneous processes by thermal analysis.* // *Thermochim. acta.* - 1973. - Vol.7, N 5.
- Sewell E., Honeyborne D. *Theory and quantitative use of DTA.* // *The DTA investigation of clays.* / Ed. R.C.Mackenzie. - London, 1957.
- Smothers W., Chiag V. *Handbook of differential thermal analysis.* // *Chem. publ. com. N.Y., 1966.*
- Smykatz-Kloss W. *Differential therm. analis. application and results sults in mineralogy.* - Berlin, 1974.
- Sondack D. *Simple equation for linearization of data in DSC puri-*

- ty determinations. // *Analyt. chem.* - 1972. - Vol.44, N 4.
- Speil S., Berkelhamer L., Passk J. DTA. // *US. bur. mines. tech. paper.* - 1945. - N 664.
- Staub H., Perron W. A new method of purity determination by means of calorimetric DTA. // *Analyt. chem.* - 1974. - Vol.46, N 5.
- Tarassova N., Villenave J., Filliatre C. Détermination cinétiques par analyse microcalorimétrique différentielle. // *Bull de la soc. chim. Fr.* - 1981.-Vol.11, N 7-8.
- Thermomicroscopy of organic compounds. // *Comprehensive analytical chemistry.* - Vol.16 / Ed. G. Svehla.- Amsterdam, 1982.
- Todor D.N. Analiza termica a mineral.- Bucuresti, 1972.
- Topor N., Logasheva A., Tsoy G. Determination of the heat of evaporation of pure substances and aqueous solutions of inorganic salts with the derivatograph. // *Thermal analysis.* - 1979. - Vol.17 N 7.
- Topor N., Tolokonnikova L., Kadenatsi B. Determination of kinetic constants of endothermic decompositions. // *Thermal analysis.* - 1981. - Vol.22, N 8.
- Wendland W. The determination of heating rate change in thermal analysis. // *Thermochim. acta.* - 1975. - Vol.12, N 2.
- Wendland W. Handbook of commercial scientific instruments.// *Thermoanalytical techniques.* - 1974. - Vol.11.
- Wiedemann H. Universelles Mesgerät für gravimetrische Untersuchungen unter Veränderlichen Bedingungen. // *Chemie Ingen. Technik.* - 1964. - Bd 36, N 11.
- Widmann G. Kinetic measurements on polymers. // *Thermal analysis.* - 1982.-Vol.25, N 1.
- Williams J., Wendland W.A. High pressure DTA apparatus. // *Thermochim. Acta.* - 1973. - Vol. 7, N 4.
- Wyden H., Widmann G. Kinetische Auswertung von TG Messungen mit Hilfe der multiplen Regression. // *Experientia Supplementum.* - 1979. - Bd 37.
- Yamamoto J., Yamada K., Maruta M., Akiyama J. A new design microsample DTA apparatus. // *Thermal Analysis.*-1969. - Vol. 1.
- Zielenkiewicz Z. Calorimetry for thermokinetic determination. // *Thermal analysis.* - 1984. - Vol.29, N 1.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Перевод единиц давления

Единицы	Па	Бар	кгс/см <sup>2</sup>	Нормальная атмосфера (атм)	См рт. ст. (при 0°C)	См вод. ст. (при 4°C)	Фунт-сила на дюйм <sup>2</sup> (p.s.i.)
Паскаль	1	10 <sup>-5</sup>	1,02·10 <sup>-5</sup>	-	7,5024·10 <sup>-5</sup>	0,102·10 <sup>-2</sup>	1,45·10 <sup>-4</sup>
Бар	10 <sup>5</sup>	1	1,01972	0,98692	0,75006·10 <sup>2</sup>	1,01974·10 <sup>3</sup>	14,5039
кгс/см <sup>2</sup>	9,8067·10 <sup>4</sup>	0,980665	1	0,96784	73,5561	1000,03	14,2235
Нормальная атмосфера (атм)	10 <sup>5</sup> =0,1МПа	1,01325	1,033227	1	76,0002	1,03326·10 <sup>3</sup>	14,6961
См рт. ст. (при 0°C)	1,33	1,33322·10 <sup>-2</sup>	1,3591·10 <sup>-2</sup>	1,3158·10 <sup>-2</sup>	1	13,5955	0,193369
См вод. ст. (при 4°C)	9,8067·10 <sup>-2</sup>	9,80638·10 <sup>-4</sup>	0,99997·10 <sup>-3</sup>	9,6781·10 <sup>-4</sup>	7,3554·10 <sup>-2</sup>	1	1,42231·10 <sup>-2</sup>
Фунт-сила на дюйм <sup>2</sup> (p.s.i.)	6,8948·10 <sup>3</sup>	6,8947·10 <sup>-2</sup>	7,0306·10 <sup>-2</sup>	6,8045·10 <sup>-2</sup>	5,17147	70,3083	1

Сравнительная характеристика приборов ДСК,  
выпускаемых разными фирмами\*

Характеристика	Фирма			
	"Перкин-Элмер С-2"	"Меттлер ТА-2000В"	"Дю-Понт-990"	"Сетарам ДСК-111"
Рабочий диапазон температур и режим работы	- 175 + 725 ступенчатый	-170 + 550 непрерывный	-180 + 600 ступенчатый	-123 + 827 непрерывный
Погрешность измерения температуры, °С. Датчик температуры	± (0,2 - 0,5) Pt -сопротивление (под образцом)	+ 0,2 Pt -сопротивление (в блоке)	± (0,5-1,0) термопара (в диске с тиглями)	± (0,5-1,0) термопара (в блоке)
Диапазон скоростей нагрева, град/мин	0,31 - 320. 11 скоростей. Изотерма	0,1 - 29,9 300 скоростей (через 0,1 град/мин). Изотерма	0,5 - 100 11 скоростей. Изотерма	0,016 - 30 128 скоростей. Изотерма

184

Характеристика	Фирма			
	"Перкин-Элмер С-2"	"Меттлер ТА-2000В"	"Дю-Понт-990"	"Сетарам ДСК-111"
Чувствительность, мкВт/мм <sup>3</sup> , объема образца	0,26	0,175	0,42	0,026-0,08
Постоянная времени, с		10		30
Объем и материал тигля	0,03 - 30 мм <sup>3</sup> Al, Au, Pt	0,04 - 40 0,5 - 500 (для высокого давления) Al, Au, Pt	0,01 - 10 0,05 - 50 Al, Au, Cu, графит	285 (Pt) 128 (нихром) 150 (Al) большой выбор тиглей
Калибровка, Дж/Вт	Калибровка заводская. Проверка по $\Delta H_{\text{плавл}}$ (имеется)	Калибровочная кривая - заводская проверка по $\Delta H_{\text{пл}}$	Калибровка заводская, проверка по $\Delta H_{\text{пл}}$ (имеется)	Калибровка заводская, предусмотрена электрич. ка-

185

Стабильность нулевой линии	погрешность из-за плохого контакта и центровки тиглей) Автоматическая корректировка нулевой линии ЭВМ	(Jп) (имеется погрешность из-за плохого контакта тиглей) Истинная нулевая линия (погрешность 1%)	погрешность из-за плохого контакта тиглей) Электрическая корректировка, поправка не известна	либровка (имеется погрешность из-за плохого контакта тиглей) Корректировки нет, воспроизводимость хорошая
Возможность изменения атмосферы	Имеется, но влияет на калибровку	Имеется, мало влияет на калибровку	Имеется, влияет на калибровку	Имеется, мало влияет на калибровку
Особенности прибора	Плохо воспроизводима установка тигля, неудобны наладка и работа на приборе при $-175 + 0^{\circ}\text{C}$	Плохо воспроизводима установка тигля. Удобен для работы во всем диапазоне	Плохо воспроизводима установка тигля, неудобна работа при $-175 + 25^{\circ}\text{C}$	Плохо воспроизводима установка тиглей, неудобна работа при $-123 + 25^{\circ}\text{C}$
Возможность изменения ЭВМ	Имеется (Тектроник-31)	Имеется (НР-9815)	Имеется (Тектроник-31)	Имеется (НР-9825, или INTER -90)

Приведенные технические характеристики фирмами изменяются в связи с усовершенствованием приборов.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение . . . . .	3
Глава I. Получение и запись кривых нагревания . . . . .	6
Температурные кривые нагревания . . . . .	6
Дифференциальные кривые нагревания (ДТА) . . . . .	7
Геометрические элементы ДТА кривой. Нулевая и базовая линии . . . . .	10
Производные кривые нагревания (ПТА) . . . . .	14
Дифференциальный термический анализ по производной (ДДТА) . . . . .	15
Глава II. Получение термогравиметрической кривой (ТГ) и ее производной - ДТГ. . . . .	18
Термогравиметрическая кривая (ТГ) и ее геометрические элементы . . . . .	20
Дифференциальная термогравиметрическая кривая (ДТГ)	20
Глава III. Получение эманационно-термических кривых (ЭТА) . . . . .	23
Глава IV. Типы ДТА установок и их конструктивные особенности . . . . .	25
Фотосамописец (пирометр) Н.С.Курнакова . . . . .	30
Дериватограф - термоустановка для совместной регистрации кривых нагревания, простой и дифференциальной кривых потери веса . . . . .	31
Установка дифференциально-термического анализа ДТА-4 . . . . .	35
Установка для термического анализа с регулируемым ходом дифференциальной записи . . . . .	37
Термическая установка для комплексного термического анализа "Неттш-СТА-429" . . . . .	38
Термическая установка ТГД-5000 фирмы "Улвак-Рико" . . . . .	43
Термическая установка ДТА-М-5 фирмы "Сетарам" . . . . .	45
Термический анализатор ДТА-1750°C фирмы "Сетарам"	46
Глава V. Термический анализ при высоких и низких температурах и под давлением . . . . .	50
Применение метода ДТА при высоких температурах . . . . .	50
Применение метода ДТА при низких температурах . . . . .	55
Применение метода ДТА под давлением . . . . .	64
Глава VI. Применение кривых нагревания для построения фазовых диаграмм состояния . . . . .	75
Построение фазовых диаграмм состояния методом ДТА из микронавесок . . . . .	80

Глава VII. Применение метода ДТА для изучения минералов . . . . .	84
Определение минералов в горных породах методом ДТА без их специального выделения . . . . .	89
Глава VIII. Основы количественного метода ДТА - ДСК . . . . .	92
Количественные расчеты тепловых эффектов в методе ДТА, основанные на модели гомогенного распределения температур в образце (метод Шпейтля) . . . . .	93
Количественные расчеты тепловых эффектов в методе ДТА, основанные на уравнениях теплопроводности и температурного градиента в образце . . . . .	97
Количественные расчеты тепловых эффектов в методе ДТА, основанные на определении постоянной времени и термического сопротивления . . . . .	101
Глава IX. Измерение величины тепловых эффектов по кривым ДТА - ДСК . . . . .	107
Практические методы измерения площадей под кривыми ДТА . . . . .	108
Определение калибровочного коэффициента К в методе ДТА . . . . .	113
Вещества с известной теплотой плавления для калибровки ДТА - ДСК приборов . . . . .	114
Электрическая калибровка ДТА - ДСК приборов по эффекту Джоуля . . . . .	117
Определение рабочей чувствительности приборов ДТА - ДСК . . . . .	119
Определение величины термических эффектов методом ДТА . . . . .	122
Глава X. Приборы для количественного термического анализа ДТА - ДСК . . . . .	123
Термоанализатор "Меттлер ТА-2000В" . . . . .	125
Дифференциальный сканирующий калориметр (ДСК) "Дю-Понт-910" . . . . .	130
Сканирующий микрокалориметр "Сетарам-111" . . . . .	132
Сканирующий калориметр "Нетш-444" . . . . .	135
Сканирующий калориметр "Перкин-Элмер" . . . . .	137
Глава XI. Применение дифференциальных сканирующих калориметров . . . . .	140
Определение температур по кривым ДТА (ДСК) . . . . .	141
Определение теплоемкости . . . . .	143
Определение чистоты химических соединений методом ДСК (ДТА) . . . . .	152
Изучение кинетики химических реакций методом ДТА (ДСК) . . . . .	159

Определение кинетических параметров химических реакций методом ДТА (ДСК) в изотермическом режиме нагрева . . . . .	161
Неизотермический метод определения кинетических параметров методом ДСК (ДТА) . . . . .	165
Литература . . . . .	172
Приложение 1 . . . . .	182
Приложение 2 . . . . .	184

Учебное пособие

Николай Дмитриевич Топор, Любовь Петровна Огородова,  
Любовь Васильевна Мельчакова

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МИНЕРАЛОВ  
И НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Зав. редакцией И.И. Щехура

Редактор Е.Е. Узлова

Обложка художника В.Б. Гордона

Художественный редактор Б.С. Вехтер

Технический редактор Л.Р. Черемискина

Корректоры И.А. Мушникова, Л.А. Костылева

ИБ №2817

Подписано в печать 28.11.86.

Л- 66539. Формат 60х90/16. Бумага офс. №2.

Офсетная печать. Усл. печ. л. 12,0. Уч.-изд. л. 11,04.

Тираж 1550 экз. Заказ №1048. Цена 35 коп.

Изд. № 4298

Набор выполнен на наборно-пишущих машинках в ордена  
"Знак Почета" издательстве Московского университета,  
103009, Москва, ул. Герцена, 5/7.

Типография ордена "Знак Почета" изд-ва МГУ,  
119899, Москва, Ленинские горы

ИЗДАТЕЛЬСТВО МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

выпустит в 1988 году

Бородаев Ю.С., Еремин Н.И.,  
Мельников Ф.П., Старостин В.И.

ЛАБОРАТОРНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ  
МИНЕРАЛОВ, РУД И ПОРОД

3-е изд. - 20 л.

---

В учебном пособии описываются приборы и методика рентгено-спектрального микроанализа минералов. Приводится методика количественного определения отдельных минералов с лазерным способом отбора проб и определения примесей. Описаны современные приборы и методы, применяемые для определения физико-химических свойств минералов и горных пород.

Для студентов геологических специальностей вузов и специалистов в области рудной геологии, минералогии и геохимии.

Темплан 1988 г., № 127

ЖИЗНЬ ЗЕМЛИ, ГЕОДИНАМИКА  
И МИНЕРАЛЬНЫЕ РЕСУРСЫ

Под ред. С.А.Ушакова. — 15 л.

---

Сборник отражает основные направления научно-исследовательской и методической работы естественно-исторического музея. Статьи сборника знакомят с результатами работы по актуальным проблемам геодинамики и рудной геологии. Специальный раздел посвящен методике музейного показа природы. Даны конкретные научные и методические рекомендации для организации экспозиции естественно-исторических, прежде всего вузовских, музеев.

Для специалистов геологов и географов, сотрудников вузовских и краеведческих музеев.

Темплан 1988 г., № 118

Уважаемые читатели!

Для оформления предварительных заказов обращайтесь по адресам:

117296, Москва, Ломоносовский просп., 18, магазин № 110  
"Университетская книжная лавка" (для москвичей).

117168, Москва, ул. Кржижановского, 14, магазин № 93  
"Книга-почтой" (для иногородних).

---

Заказы оформляются на специальных почтовых открытках. Не забудьте, пожалуйста, указать издательство и номер позиции по темплану.

---

25 коп

5-

5561

