

Aparatúra pre urýchlenú diferenčnú termickú analýzu v kontrolovanej atmosfére

M. VANIŠ, O. KORÁB

Katedra anorganickej technológie Slovenskej vysokej školy technickej, Bratislava

Konštrukciou aparátúr pre diferenčnú termickú analýzu (skrátene DTA) v kontrolovaných podmienkach a ich aplikáciou v rozličných oblastiach sili-kátového výskumu sa zaoberali viacerí autori [1—6]. Spomínané práce vcelku potvrdzujú teoreticky predpokladaný priebeh kriviek DTA. Výchyľky na krivkách, označujúce disociačné procesy v skúmanej látke pri danej teplote, majú svoje extrémne rôzne posunuté podľa toho, či prebiehajú vo vákuu, vo vzduchu za atmosferického tlaku alebo v prúde inertného plynu. Tento posun je však v súhlase so zmenou disociačnej teploty len v tom prípade, ak ide o rozklad do okolia s plynom, ktorý sa tvorí pri rozklade. V opačnom prípade ide o vplyv difúzie, kinetiky rozkladu, citlivosti aparatúry a pod. Disociačná teplota závisí od parciálneho tlaku uvoľňujúceho sa plynu [7] podľa rovnice

$$\ln p = - \frac{\Delta G^{\circ}}{RT},$$

kde p = parciálny tlak plynu,

ΔG° = prírastok štandardnej voľnej entalpie pri rozklade za teploty T ,

R = plynová konštanta.

So zmenou parciálneho tlaku plynu sa mení tvar, ako aj veľkosť výchýliek na krivkách.

V práci sa opisuje aparatúra a výsledky meraní, ktoré mali overiť možnosť a vhodnosť použitia urýchlenej DTA v podmienkach kontrolovanej atmosféry.

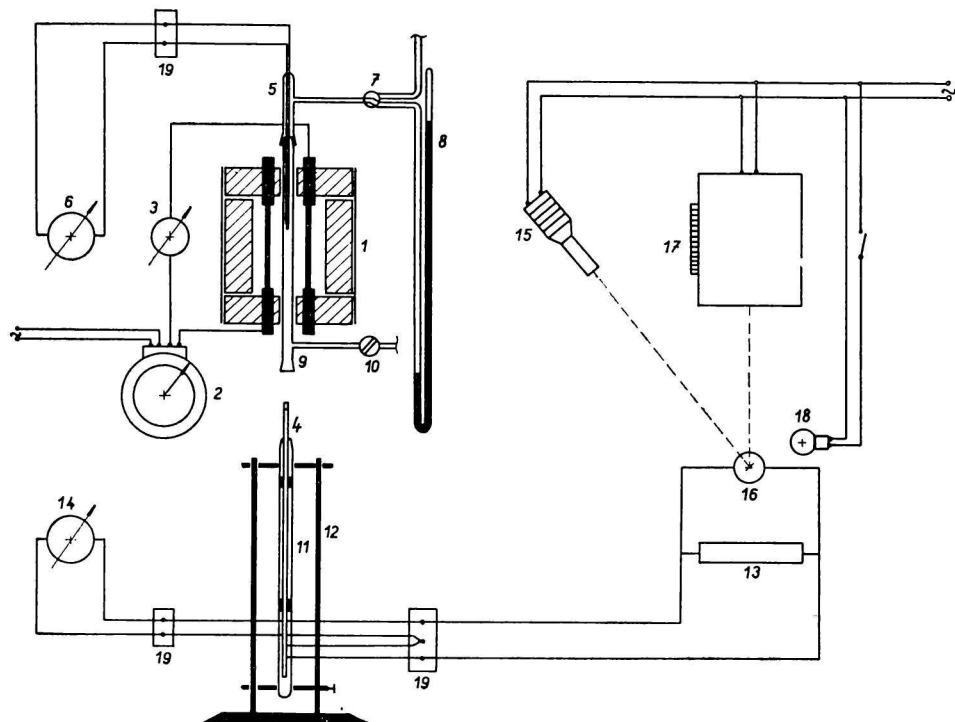
Experimentálna časť

Aparatúra

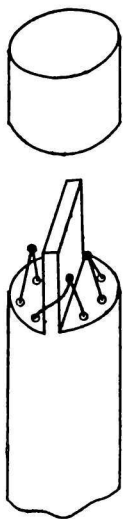
Pri konštrukcii aparatúry pre urýchlenú DTA v kontrolovanej atmosfére sa vychádzalo z aparatúry, ktorú sme opisali v práci [8]. Celková schéma je znázornená na obr. 1.

Na vyhrievanie termočlánkov so vzorkami sa použila vertikálna silitová piecka (1) s valcovým otvorom uprostred. Lineárny vzrast teploty sa reguloval ručne pomocou regulačného transformátora RT 20/250 V (2), intenzita prúdu sa kontrolovala ampérmetrom (3).

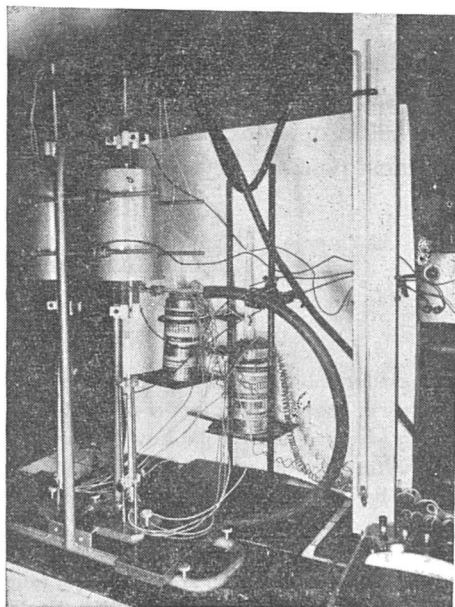
Skúmaná látka a štandard sa umiestili na vhodne upravenú šestkapilárovú alundovú tyčinku (4). Dosiahlo sa to zbrúsením jej horného konca a nasunutím platinového prstenca, čím sa vytvorila valcová nádobka, rozdelená vybrúsenou alundovou priehradkou na dve polovice (obr. 2). Obsah jednej takejto komôrky bol ca 25 mm³. V tyčinke sa viedli



Obr. 1. Schéma aparatury pre urýchlení DTA v kontrolovanej atmosfére.



Obr. 2. Detail zbrúsenej alundovej tyčinky s priehradkou.



Obr. 3. Pohľad na aparaturu pre urýchlení DTA v kontrolovanej atmosfére.

dvojice termočlánkov, ktorých zvary vyúsťovali na dne komôrok. Kontrolovaná atmosféra sa udržiavala v sklenom zariadení, ktoré pozostávalo z troch samostatných častí (obr. 3).

Horná časť (5), zhotovená zo sialového skla, bola umiestená mimo vyhrievacieho priestoru nad peckou. V jej vrchole boli zatavené drôty termočlánku, pripojeného na milivoltmeter (tDLL METRA) (6), na kontrolu teploty v peci. V hornej časti bol aj dvojcestný kohút (7), z ktorého jedno rameno smerovalo k ortuťovému manometru (8), druhé slúžilo pre odvod pretekajúceho plynu.

Strednú časť (9) tvorila trubica z kremenného skla, umiestená v peci. K spodnej časti tejto trubice, vyúsťujúcej z pece, bol pripojený jednocestný kohút (10), cez ktorý sa do zariadenia privádzal inertný plyn alebo sa z neho podľa potreby evakuoval vzduch.

Dolná časť (11) zo sialového skla slúžila ako puzdro pre alundovú tyčinku. V spodnej časti tejto sialovej trubice boli zatavené vývody termočlánkov. Trubica s tyčinkou sa pohybovala na vodiacich kolíkoch (12), aby sa zabezpečilo centricke umiestenie tyčinky v peci.

Tieto tri časti skleného zariadenia sa navzájom spájali zábrusmi, natretými silikónovou vazelinou.

Krivka DTA sa registrovala opticky. Svetelný lúč z lampy (15) dopadal na zrkadlový galvanometer GNT 2 METRA s citlivosťou 10^{-8} A/mm/m, s vnútorným odporom 86Ω (16) a odrazený smeroval do štrbiny kymografu OK-4 KERAMOS (17), kde na fotografický papier zaznamenával príslušnú krivku. Veľkosť výchylky sa regulovala odporovým mostíkom XLL METRA (13), paralelne zapojeným do diferenčného okruhu. Vzrast teploty v štandardnej látke sa po každých 100°C označil abscisovou žiarovkou (18). Studené spoje (19) sa udržiavali pri 0°C .

Vzorky

Použili sa štyri vzorky surovín: sadrovec, magnezit, vápenec a dolomit. Ich chemická analýza sa uvádza v tab. 1.

Tabuľka 1

| Zložka | Sadrovec (%) | Magnezit (%) | Vápenec (%) | Dolomit (%) |
|---------------------------------------|--------------|--------------|-------------|-------------|
| SiO ₂ + nerozpustný podiel | 2,36 | 3,04 | 3,41 | 0,62 |
| R ₂ O ₃ | 0,54 | 2,20 | 0,80 | 3,00 |
| CaO | 30,88 | 0,70 | 53,07 | 28,22 |
| MgO | 2,39 | 42,90 | 0,41 | 20,56 |
| SO ₃ | 44,62 | 0,23 | 0,23 | 0,15 |
| strata žíhaním | 18,90 | 50,63 | 41,60 | 47,33 |

Pracovný postup a výsledky

Z uvedených vzoriek sa stanovili krivky urýchlenej DTA v normálnej atmosfére, pri zníženom tlaku a v prúde kyslíčnika uhličitého. Skúšaná vzorka a štandardná látka (kyslíčnik hlinitý) sa umiestovali do príslušných komôrok voľným nasypáním.

Na začiatku práce sa skontrolovala správna funkcia aparatúry stanovením krivky Al_2O_3 proti Al_2O_3 . Ako vidieť na obr. 4, krivka má správny priamkový charakter.

Pred začatím analýzy v prúde CO_2 preháňal sa aparatúrou tento plyn asi dvadsať minút, aby sa z pracovného priestoru odstránil vzduch. Kyslíčnik uhličitý prúdil z bomby cez vyrovnávaciu nádobu o obsahu 20 l, z ktorej sa vakuovou hadicou viedol do zariadenia cez jednodestný kohút.

Tabuľka 2

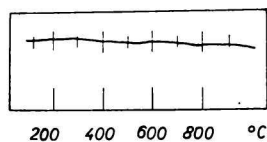
| Poradové číslo | Vzorka | Prostredie | Odpor mostíka v Ω | a (°C) | b (°C) | (°C) |
|----------------|----------------------|---------------------------------|--------------------------|---------|------------|----------|
| 1 | sadrovec pod 0,09 mm | normálne atmosferické podmienky | 10 | 65 — | 175 195 | — 250 |
| 2 | sadrovec pod 0,09 mm | 100 tor | 10 | 90 | 175 | 245 |
| 3 | sadrovec pod 0,09 mm | 14 tor | 10 | 80 | 162 | 240 |
| 4 | sadrovec pod 0,09 mm | 2 tor | 10 | 100 | 160 | 240 |
| 5 | magnezit pod 0,06 mm | normálne atmosferické podmienky | 1 | 490 | 702 | 750 |
| 6 | magnezit pod 0,06 mm | 1,5 tor | 1 | 480 | 695 | 758 |
| 7 | magnezit pod 0,06 mm | v prúde CO_2 | 1 | 500 | 722 | 775 |
| 8 | vápenec pod 0,06 mm | normálne atmosferické podmienky | 1 | 722 | 930 | 980 |
| 9 | vápenec pod 0,06 mm | 2 tor | 1 | 742 | 825 | 935 |
| 10 | vápenec pod 0,06 mm | v prúde CO_2 | 1 | 900 | 968 | 1030 |
| 11 | dolomit pod 0,06 mm | normálne atmosferické podmienky | 1 | 750 | 858 920 | 960 |
| 12 | dolomit pod 0,06 mm | 2 tor | 1 | 760 | 788 820 | 880 |
| 13 | dolomit pod 0,06 mm | v prúde CO_2 | 1 | 768 | 822 938 | 990 |

Pri analýze za zníženého tlaku po zasunutí tyčinky do pece sa v zariadení dosiahlo zníženie tlaku na hodnoty uvedené v tab. 2. Jednocestným kohútom sa aparatúra odpojila od vývevy a zmerala sa krivka DTA. Tlak v zariadení sa kontroloval na ortuťovom manometri.

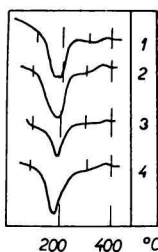
Teplota pri práci vzrastala v každom prípade rýchlosťou 100 °C/min., pričom sa rovnomernosť stúpania teploty zachovala s presnosťou ± 5 °C.

V tab. 2 sa uvádzajú podmienky, pri ktorých prebiehala analýza. Krivky urýchlenej DTA sú na obr. 5 až 8.

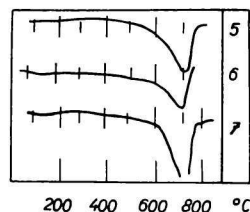
V tab. 2 sú uvedené aj hodnoty troch teplotných bodov, charakterizujúcich endotermické výchylky skúmaných látok. Tieto body označujú začiatok (a), minimum (b) a koniec (c) výchylky (obr. 9).



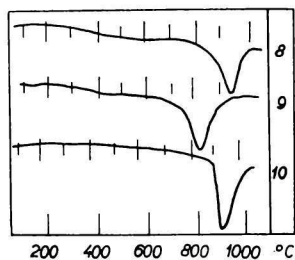
Obr. 4. Krivka urýchlenej DTA $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3$ v normálnej atmosfére.



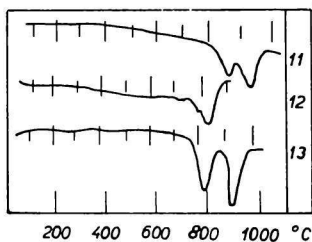
Obr. 5. Krivky urýchlenej DTA sadrovca.



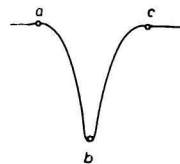
Obr. 6. Krivky urýchlenej DTA magnezitu.



Obr. 7. Krivky urýchlenej DTA vápenca.



Obr. 8. Krivky urýchlenej DTA dolomitu.



Obr. 9. Znáznornenie endotermickej výchylky.

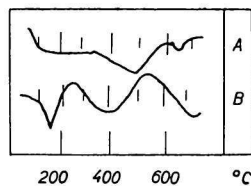
Pripomienky k metodike

K práci so zariadením pri zníženom tlaku vzduchu je potrebné poznamenať, že sa tu vyskytli určité experimentálne ťažkosti, súvisiace s uložením vzoriek.

Ak sa vzduch z uzavretého pracovného priestoru odsával nerovnomerne alebo príliš rýchlo, odsávaný vzduch strhával častice skúšanej vzorky a štandard, čo spôsobovalo závady v záznamoch DTA (nepravidelný priebeh krivky, skreslený tvar výchylky, porušená linearita a pod.). Príklady takýchto chybných kriviek vidieť na obr. 10.

Týmto rušivým javom možno zabrániť rovnomerným pomalým evakuovaním pracov-

ného priestoru cez vyrovnávaciu nádobu tak, aby sa pracovný tlak 1—2 tor dosiahol asi za dvadsať minút.



Obr. 10. Chybný priebeh kriviek sadrovca a magnezitu pri urýchlenej DTA za zníženého tlaku v dôsledku úletu vzoriek pri odsávaní.
A — magnezit;
B — sadrovec.

Diskusia

Krivky zhotovené na opísanej aparatúre potvrdzujú dobrú použiteľnosť metódy urýchlenej DTA pre prácu v kontrolovanej atmosfére. Napriek rýchlemu vzrastu teploty ostáva tu ešte dostatočná citlivosť pri charaktere výchyliek, ako aj pri odčítaní teplôt na krivkách. To umožňuje zistiť typické rozdielnosti v charaktere kriviek, získaných za rôznych podmienok.

Sadrovec

Krivka urýchlenej DTA sadrovca pri atmosférickom tlaku vzduchu má minimum prvej endotermickej výchylky, zodpovedajúcej reakcii



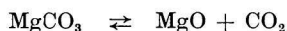
posunuté smerom k teplote vyššej, než sa udáva pre klasickú DTA, asi o 40 °C, čo vyplýva z princípu metódy urýchlenej DTA. Druhá endotermická výchylka, zodpovedajúca reakcii



prebieha obdobne ako pri klasickej DTA. Vzhľadom na vyššiu teplotu prvej reakcie prebehne rozklad hemihydrátu značne rýchlo, takže posun druhej výchylky smerom k vyšším teplotám nie je v porovnaní s klasickej DTA obzvlášť výrazný. Ďalšia odlišnosť je v tvare endotermických výchyliek, ktoré nie sú od seba oddelené tak výrazne ako pri klasickej DTA. Toto priblíženie sa pri zníženom tlaku vzduchu mení v úplné splynutie obidvoch výchyliek v jednu, pričom teplota minima tejto výchylky sa s klesajúcim tlakom posúva k nižším teplotám. Tento posun možno zistiť aj pri pomerne malých tlakoch (2 a 14 tor; pozri tab. 2). Splynutie výchyliek na krivkách DTA za zníženého tlaku možno vysvetliť tým, že rozkladný tlak hemihydrátu pri danej teplote je vyšší než parciálny tlak vodnej pary v okolitom prostredí, takže obidve reakcie nadväzujú bezprostredne jedna na druhú. Exotermická výchylka, zodpovedajúca premene mriežky sadrovca, pri ktorej prechádza rozpustná forma anhydritu na nerozpustnú, vrcholí pri 370—380 °C.

Magnezit

Porovnávali sa krivky urýchlenej DTA v normálnej atmosfére, za zníženého tlaku vzduchu a v prúde CO_2 . Minimum výchylky na krivke DTA rozkladu magnezitu



pohybuje sa v našom prípade medzi 695—722 °C (tab. 2). Zachovávajú sa tu zreteľné rozdiely, vyplývajúce z podmienok analýzy, pričom nemožno hovoriť o prenikavom posunutí vrcholu disociačnej výchylky k vyšším teplotám v porovnaní so známymi krivkami klasickej DTA magnezitu, kde sa tieto teploty pohybujú v rozmedzí 550—800 °C [7, 9, 10].

Vápenec

Porovnaním kriviek urýchlenej DTA vidieť markantný rozdiel medzi teplotou minima výchylky v normálnej atmosfére, pri zníženom tlaku a v prúde CO_2 . Výrazný priebeh má krivka v prúde CO_2 ; jej výchylka je užšia a ostrejšia a dáva lepšie možnosti pre identifikáciu. Zúženie výchylky je zapríčinené tým, že rozklad nastáva až vtedy, keď rozkladný tlak kalcitu dosiahne hodnotu parciálneho tlaku CO_2 v okolitom prostredí. Vzhľadom na vysokú teplotu, zodpovedajúcu tomuto tlaku (tab. 2), rozklad kalcitu prebehne v kratšom časovom intervale než rozklad v atmosfére vzduchu. Pre disociačnú teplotu kalcitu pri tlaku vzduchu 760 tor sa najčastejšie udáva teplota 882 °C [11], ktorú zistil L. Andrussow. Údaje klasickej DTA o rozklade kalcitu sa pohybujú v rozmedzí 800—980 °C [7, 9, 12]. Výsledky urýchlenej DTA vápenca svedčia vcelku o dobrej zhode s týmito hodnotami.

Dolomit

Tu je pozoruhodný značný rozdiel výchyliek, získaných v normálnej atmosfére a pri zníženom tlaku vzduchu (tab. 2). Pri prvej endotermickej výchylke, zodpovedajúcej reakcii



rozdiel je 70 °C, kým pri druhej výchylke, zodpovedajúcej reakcii



je tento rozdiel až 100 °C. Markantné sú aj odlišnosti v tvare výchyliek a v ich vzájomnom oddelení. Charakter krivky urýchlenej DTA, získanej v prúde CO_2 , možno vysvetliť podobne ako v prípade vápenca. Pri klasickej DTA udávajú sa teploty endotermických miním pre prvú reakciu 740—830 °C, pre druhú reakciu okolo 900 °C. Pri krivkách urýchlenej DTA dolomitu sú tieto minimá výchyliek posunuté asi o 30 °C smerom k vyšším teplotám.

Celkove možno povedať, že pri urýchlenej DTA je obzvlášť výhodná práca za zníženého tlaku vzduchu alebo v prostredí rozkladného plynu, pretože sa tu pracuje v definovanom prostredí, ktoré zvyšuje identifikačné možnosti metódy.

Súhrn

Opísala sa konštrukcia aparatury pre urýchlenú DTA v kontrolovanej atmosfére. Na štyroch vzorkách (sadrovec, magnezit, vápenec, dolomit) sa vyskúšala jej použiteľnosť pre prácu vo vzdušnej atmosfére, za zníženého tlaku vzduchu a v prúde kyslíčnika uhličitého, pričom sa posudzoval vplyv prostredia na priebeh rozkladných reakcií a na tvar kriviek urýchlenej diferenciálnej termickej analýzy pri jednotlivých vzorkách. Výsledky sa posudzovali z hľadiska citlivosti a presnosti metódy a porovnávali sa so známymi údajmi o klasickej diferenciálnej termickej analýze. Uviedli sa aj ťažkosti, ktoré sa vyskytli pri práci za zníženého tlaku vzduchu.

Opísané zariadenie dáva spoľahlivé a reprodukovateľné výsledky a môže nájsť vhodné využitie v oblasti identifikácie minerálov a nerastných surovín.

АППАРАТ ДЛЯ СКОРОСТНОГО ДТА В КОНТРОЛИРОВАННОЙ АТМОСФЕРЕ

М. Ваниш, О. Кораб

Кафедра неорганической технологии Словацкого политехнического института,
Братислава

В работе описана конструкция аппарата для быстрого ДТА в определенной атмосфере и на четырех образцах (гипсовый камень, магнезит, известняк, доломит) испыталась его применимость для работы в воздушной атмосфере, при пониженном давлении воздуха и в струе двуокиси углерода, причем обсуждалось влияние среды на ход реакции разложения и форму кривых быстрого ДТА у отдельных образцов. Приобретенные результаты были обсуждены между собой с точки зрения чувствительности и точности метода в связи с существующими данными о классическом дифференциальном термическом анализе. Приводятся также трудности, которые встретились при работе при пониженном давлении воздуха.

Описанная установка дает достоверные и воспроизводимые результаты и может найти удобное использование в области идентификации минералов и минерального сырья.

APPARATUR FÜR DIE DURCHFÜHRUNG DER SCHNELL-DTA
IN EINER KONTROLLIERTEN ATMOSPHERE

M. Vaniš, O. Koráb

Lehrstuhl für anorganische Technologie an der Slowakischen Technischen Hochschule,
Bratislava

In der vorliegenden Arbeit wurde die Konstruktion einer Apparatur für die Durchführung der Schnell-DTA in einer definierten Atmosphäre beschrieben und an vier Proben (Gipsstein, Magnesit, Kalkstein, Dolomit) deren Verwendbarkeit in der Luftatmosphäre, bei erniedrigtem Luftdruck und im Kohlendioxidstrom ausprobiert, wobei der Einfluss des Mediums auf den Verlauf der Zersetzungsreaktionen und auf die Gestalt der Kurven der Schnell-Differentialthermoanalyse bei den einzelnen Proben beurteilt wurde. Die erhaltenen Ergebnisse wurden gegenseitig beurteilt, u. zw. vom Gesichtspunkt der Empfindlichkeit und Genauigkeit dieser Methode im Zusammenhang mit den bestehenden Angaben über die klassische Differentialthermoanalyse. Es wurden auch jene Schwierigkeiten angeführt, die bei der Arbeit unter erniedrigtem Luftdruck auftraten.

Die beschriebene Vorrichtung gibt verlässliche und reproduzierbare Ergebnisse und kann auf dem Gebiet der Identifizierung von Mineralien und mineralischen Rohstoffen eine geeignete Anwendung finden.

LITERATÚRA

1. Stone R. L., *J. Am. Ceram. Soc.* **35**, 76 (1952).
2. Lehmann H., Müller K. H., *Tonind. Ztg* **84**, 335 (1960).
3. Lehmann H., Müller K. H., *Tonind. Ztg* **84**, 200 (1960).
4. Schrämlí W., Becker F., *Ber. deutsch. keram. Ges.* **37**, 227 (1960).
5. Mitchell B. D., Mackenzie R. C., *Clay Min. Bull.* **4**, 31 (1959).
6. Gašparín C., Proks I., Šiške V., *Silikáty* **3**, 64 (1959).
7. Berg L. G., *Vvedeniye v termografiyu*, 133. Izdatelstvo Akademii nauk SSSR, Moskva 1961.
8. Vaniš M., Koráb O., *Silikáty* **4**, 266 (1960).
9. Eliáš M., Štovík M., Zahradník L., *Chemické rozborý nerostných surovin*, sešit 12. *Diferenční termická analýza*, 1. vyd. Nakladatelství ČSAV, Praha 1957.
10. Proks I., *Chem. zvesti* **9**, 344 (1955).
11. Andrussov L., *Z. physik. Chem.* **116**, 81 (1925).
12. Vaniš M., *Silikáty* **4**, 165 (1960).

Do redakcie došlo 27. 5. 1963

*Adresa autorov:**Inž. Matej Vaniš, inž. Otokar Koráb, Katedra anorganickéj technológie SVŠT, Bratislava, Kollárovo nám. 2.*