

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ  
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ «САРАТОВСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Дмитриенко А.О., Макушова Г.Н., Пожаров М.В.

ТЕРМИЧЕСКИЙ И  
ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ  
МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Учебно-методическое пособие

Саратов  
2015

УДК 536+541.1

Дмитриенко А.О., Макушова Г.Н., Пожаров М.В.

**Термический и термогравиметрический методы анализа.**

Учебно-методическое пособие. – Электронный ресурс. - 2015. - 50 с.

Настоящее учебное пособие составлено преподавателями кафедры общей и неорганической химии в соответствии с государственным образовательным стандартом, учебным планом и с программой лекционного курса, читаемого в Институте химии СГУ для магистров, обучающихся по направлению 04.04.01 «Химия», и бакалавров, обучающихся по направлению 04.03.01 «Химия» (профиль подготовки – «Прикладная химия»).

Пособие включает в себя три части, посвященные технике, методике и практике термического анализа. В конце пособия приводится рабочая программа курса.

Рекомендует

Кафедра общей и неорганической химии  
Института химии СГУ

Рецензенты

Профессор кафедры общей и неорганической химии  
д.х.н., профессор Черкасов Д.Г.

Доцент кафедры общей и неорганической химии  
к.х.н., доцент Акмаева Т.А.

## ВВЕДЕНИЕ

Термический анализ является одним из основных методов исследования твердофазных превращений. К ним относятся кристаллизация и плавление, энантиотропные и моноклопные полиморфные превращения, переход из стеклообразного и аморфного состояния в кристаллическое, распад пересыщенных твердых растворов, топахимические реакции и другие процессы.

Термический анализ легко сочетается с определением изменения объема и массы, линейного расширения и электрических свойств твердого тела. В таком виде метод получил название комплексного термического анализа.

При изучении твердофазных превращений особо объективная и богатая информация может быть получена, если термический анализ подкрепляется результатами других методов, например, рентгенографическим, ИК-спектроскопическим, электронно-микроскопическим.

Благодаря высокому совершенству современной техники термического анализа и его экспрессности, он с успехом может использоваться для фазового контроля исходного сырья и готовой продукции в различных отраслях промышленности.

## 1. Техника термического анализа

Техническую основу метода термического анализа составляет аппаратура, с помощью которой производится регистрация температуры исследуемого вещества как функции времени. Схема установки термического анализа приведена на рис. 1. Основными узлами термической установки являются тигли, блок, печь, термопары и регистрирующее устройство. К ним предъявляется ряд специфических требований.

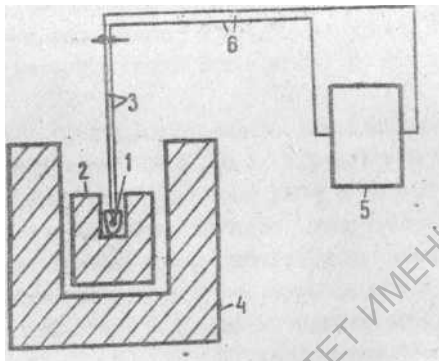


Рис. 1. Принципиальная схема термической установки: 1 – тигель, 2 – блок, 3 – термопара, 4 – электропечь, 5 – регистрирующее устройство, 6 – соединительные провода

### 1.1 Тигли

Материал, из которого изготовлены тигли, должен обладать хорошей теплопроводностью, химической индифферентностью и в области применяемых температур не иметь фазовых превращений. Таким условиям удовлетворяют фарфор, шамот, кварц, корунд, оксид магния, графит, платина и некоторые другие материалы и сплавы. Размеры тиглей определяются величиной навески образца, а форма, как правило, выбирается цилиндрической, так как в этом случае обеспечивается более равномерный обогрев образца по всему объему от стенок тигля к его оси.

В зависимости от способа введения термопары тигель может иметь «карман» для термопары и не иметь его (рис. 2).

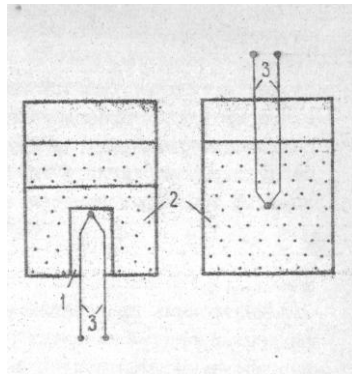


Рис. 2. Типы цилиндрических тиглей: 1 - карман, 2 - образец, 3 – термопара

Наибольшая чувствительность достигается при использовании тиглей второго типа. Однако, если материал термопары взаимодействует с исследуемым веществом или продуктами его разложения, необходимо пользоваться тиглями первого типа.

## 1.2. Блоки

В целях более равномерного притока тепла к исследуемому веществу, во избежание местных перегревов и для исключения конвекционных токов в рабочем пространстве печи тигли помещаются в металлический или керамический блок (рис. 3). Практика показывает, что металлические блоки наиболее применимы при изучении быстро протекающих процессов. Керамические блоки в отличие от металлических дают большой градиент между температурой в образце и рабочим пространством печи. Разность температур между поверхностью керамического блока и его осью может достигнуть  $70^{\circ}$ , в связи с этим выбор материала блока должен решаться исходя из целей термического анализа конкретных объектов.

В практике термического анализа большое значение имеет хороший контакт между блоком и тиглем,

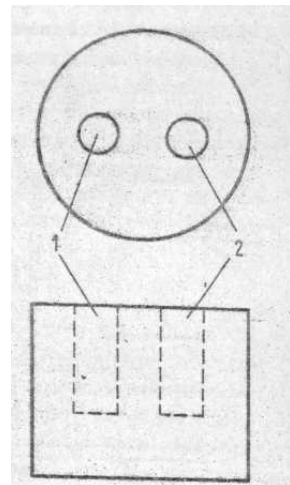


Рис. 3. Блок для тиглей: 1 – углубление для тигля с образцом, 2 – углубление для тигля с эталоном

так как ничтожная прослойка воздуха, являющегося одним из худших проводников тепла, искажает получаемые данные. Выравнивание температур вокруг тигля может быть обеспечено, если между стенками тигля и блока «затрамбовать» инертное вещество с хорошей теплопроводностью или залить сплав Вуда.

### 1.3. Печи

Электродуховка представляет собой металлический кожух с изоляцией, внутри которого находится нагревательный элемент. В зависимости от требуемой температуры анализа в качестве нагревателя используется нихромовая (до 1273 К) или платиновая (до 1773 К) проволоки или различные по размеру и длине силитовые стержни. Для создания температур порядка 2073 К применяются каскадные печи с двойным обогревом. Конструктивный тип печи может быть различным: трубчатые вертикальные, трубчатые горизонтальные, шахтные. Один из современных типов трубчатой печи приведен на рис. 4.

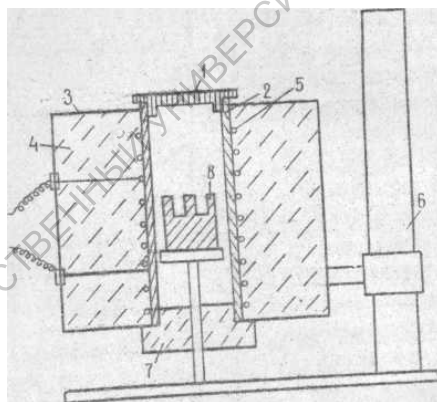


Рис. 4. Печь для термического анализа: 1 – крышка, 2 – жаровая труба, 3 – металлический кожух, 4 – термоизоляция, 5 – нагреватель, 6 – механизм подъема печи, 7 – асбестовая подушка, 8 – блок для тиглей

На фарфоровую трубку наматывается нагреватель. Толщина и длина нагревателя рассчитывается в зависимости от рабочего пространства печи и мощности питающего тока. Фарфоровая трубка с нагревателем помещается в сплошной металлический кожух. С целью создания хорошей теплоизоляции пространство между трубкой и стенкой кожуха заполняется крошкой шамота, асбеста

6

или оксидом алюминия. При плохой термоизоляции теплоотдача становится большой, что мешает поддерживать высокую и однородную температуру в рабочем пространстве печи.

Одно из главных требований, предъявляемых к печам, заключается в следующем: в любой точке рабочего пространства печи температура должна быть линейной функцией времени, а температурный градиент – величиной постоянной, то есть печь должна обеспечивать квазистационарный режим нагрева исследуемого образца. Технически это достигается регулировкой скорости нагрева печи с помощью различных устройств, в том числе программных с обратной связью.

#### 1.4. Термопары

Термопара представляет собой две спаянные проволоки из разных полупроводников, металлов или сплавов. Место спая термопары называется «горячим» спаем или «рабочим» концом. Противоположные концы термопары называются «холодными» спаями или «свободными» концами. При нагревании горячего спая между холодными спаями возникает термо-ЭДС, величина которой закономерно возрастает с ростом температуры. Если холодные спаи находятся при постоянной температуре, то величина термо-ЭДС определяется уравнением

$$TЭДС_{T-T_0} = \alpha(T-T_0)$$

Здесь  $TЭДС$  - термо-ЭДС,  $T$  и  $T_0$  - температуры горячего и холодных спаев термопары,  $\alpha$  – коэффициент пропорциональности, называемый также удельной термо-ЭДС. Он определяется материалом термопары и зависит от интервала температур, в котором она применяется.

На самом деле, в широком интервале температур зависимость между температурой горячего спая и термо-ЭДС не может быть выражена простыми математическими уравнениями. Исключение составляет платино-платинородиевая термопара (ПП-термопара), у которой в интервале температур 573-1473 К эта зависимость выражается уравнением параболы:

$$TЭДС_{T-T_0} = a + bT + cT^2$$

Здесь  $a$ ,  $b$ ,  $c$  - константы уравнения.

Благодаря этому ПП-термопара широко используется в термическом анализе. При измерении температур до 1273 К целесообразно пользоваться хромель-алюмелевой термопарой,

которая по сравнению с ПП-термопарой развивает большую термо-ЭДС и в связи с этим обладает большей чувствительностью. Более чувствительной чем ПП-термопара является и платинородий-золотопалладиевая термопара. Эта термопара применяется главным образом для обнаружения очень незначительных тепловых эффектов при исследовании малых навесок образцов, а также в тех случаях, когда надо измерять температуры от 73 до 273 К. Температуры порядка 2273 К измеряются молибден-вольфрамовой или вольфрам-графитовой термопарами.

### 1.5. Регистрирующее устройство

Регистрируемое устройство должно обеспечивать регистрацию термо-ЭДС порядка  $10^{-6}$  В. Такое изменение термо-ЭДС соответствует увеличению температуры на  $1^\circ$ . Для этой цели используют стрелочные пирометрические гальванометры, зеркальные гальванометры, лабораторные и автоматические потенциометры. Наиболее чувствительными для получения автоматической фотозаписи температурных кривых являются зеркальные гальванометры. Они относятся к типу электроизмерительных приборов магнитоэлектрической системы. Принцип действия зеркального гальванометра приведен на рис. 5.

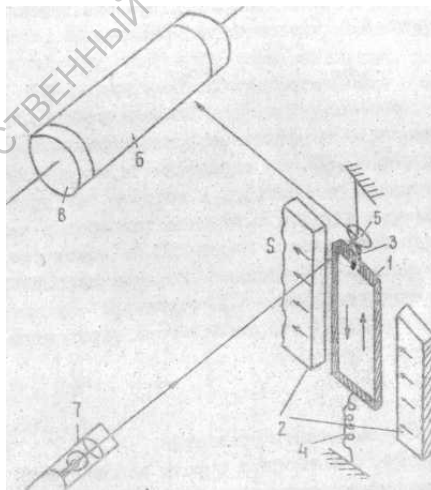


Рис. 5. Схема зеркального гальванометра



Подвижная рамка 1, по которой течет постоянный ток, свободно вращается в магнитном поле постоянного магнита 2 на упругой бронзовой подвеске 3, служащей также для подвода тока в рамку. Другим подводным проводником служат безмоментная спираль 4. Рамка скреплена с маленьким зеркальцем 5, отражающим на предварительно проградуированную фотобумагу 6 падающий на него луч света от осветителя 7. Автоматическое перемещение фотобумаги в специальном барабане 8 позволяет получать кривую зависимости температуры горячего спая термопары от времени.

### 1.6. Температурные кривые

С помощью описанной выше термической установки получают температурные кривые. Они подразделяются на простую (Т) и дифференциальную температурную кривую (ДТА).

Простая температурная кривая получается при использовании простой термопары (рис. 6, а). Дифференциальная - при использовании дифференциальной термопары (рис. 6, б). При использовании комбинированной термопары (рис. 6, в) на одном листе фотобумаги регистрируются одновременно обе температурные кривые.

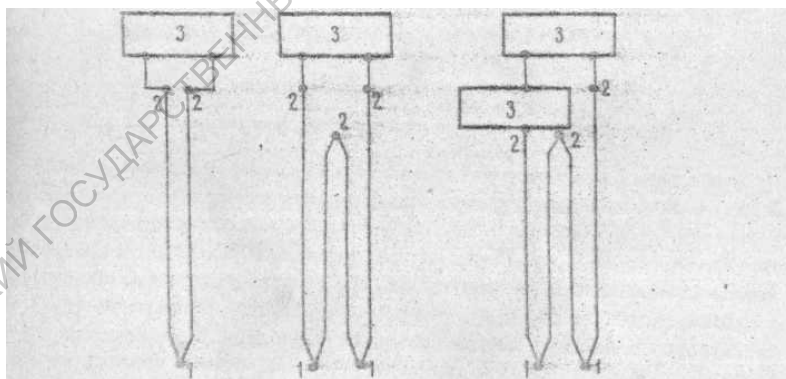


Рис. 6. Схемы простой (а), дифференциальной (б) и комбинированной (в) термопар: 1 - горячие спаи, 2 - холодные спаи, 3 - регистрирующее устройство

Если в исследуемом образце не совершается фазовых превращений, то повышение температуры исследуемого образца

происходит постепенно и непрерывно. Кривая  $T$  будет иметь вид плавной линии (рис. 7, а). Угол наклона кривой с временной координатой  $\alpha$  определяется скоростью подъема температуры образца. С увеличением скорости нагрева угол закономерно возрастает. Если в образце происходит эндотермическое превращение, например, нонвариантное при неизменном давлении, то температура образца остается строго постоянной, а угол наклона кривой  $T$  на некотором участке становится равным нулю. После прекращения фазового превращения угол наклона кривой увеличивается. Если фазовое превращение экзотермично, то температура образца увеличивается по сравнению с температурой рабочего пространства и на кривой  $T$  возникает волна перегрева (рис. 7, в).

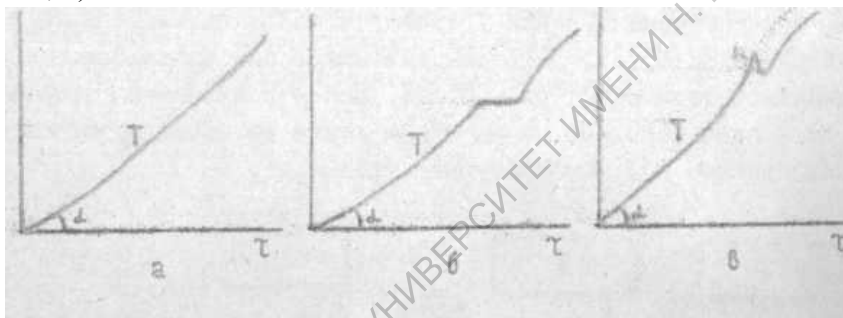


Рис. 7. Вид простой температурной кривой: а - фазовое превращение отсутствует, б – эндотермическое превращение; в – экзотермическое превращение

Дифференциальная температурная кривая получается путем регистрации разности температур между исследуемым веществом и эталоном. В качестве эталона может использоваться химически индифферентное негигроскопическое вещество, не претерпевающее фазовых превращений в исследуемом интервале температур, и с теплопроводностью, близкой к теплопроводности образца. Регистрация разности температур осуществляется с помощью дифференциальной термопары. Преимущество дифференциальной термопары заключается в том, что ее чувствительность на порядок превышает чувствительность простой термопары.

Дифференциальная термопара состоит из двух простых термопар, включенных навстречу друг другу через измерительное устройство (рис. 6, б). Если в исследуемом образце не происходит фазовых превращений, то образец и эталон равномерно нагреваются

и образующиеся термопары в обоих ветвях дифференциальной термопары взаимно компенсируются. Кривая ДТА будет иметь вид прямой линии, параллельной временной координате. Если в исследуемом образце происходит фазовое превращение, то температура горячего спая в эталоне станет отличной от температуры горячего спая в образце и регистрирующее устройство отметит наличие электротока в цепи термопары. Дифференциальная температурная кривая отклонится от своего первоначального направления вверх либо вниз, в зависимости от знака теплового эффекта превращения. Является общепринятым подключать регистрирующее устройство к термопаре таким образом, чтобы при экзотермических превращениях кривая ДТА отклонялась вверх, при эндотермических – вниз (рис. 8). После прекращения фазового превращения кривая ДТА возвращается в первоначальное положение, если теплоемкости продуктов реакции и исходного образца близки. Если теплоемкости значительно отличаются, то кривая ДТА после превращения может проходить выше или ниже исходной кривой ДТА, но ее направление сохраняется.

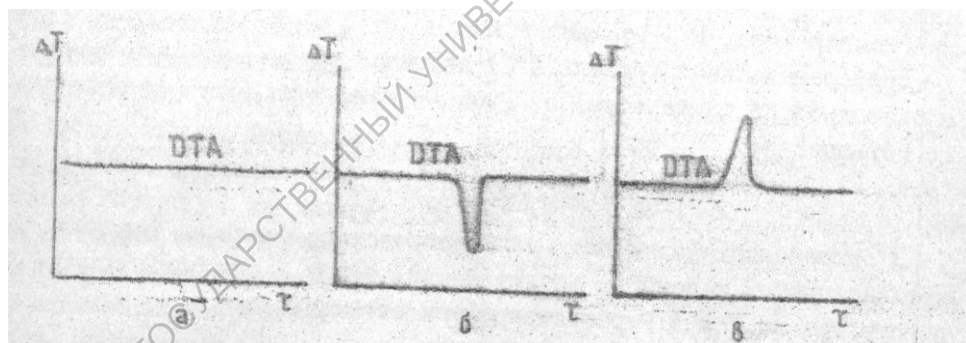


Рис. 8. Вид дифференциальных температурных кривых: а - фазовое превращение отсутствует, б – эндотермическое превращение; в – экзотермическое превращение

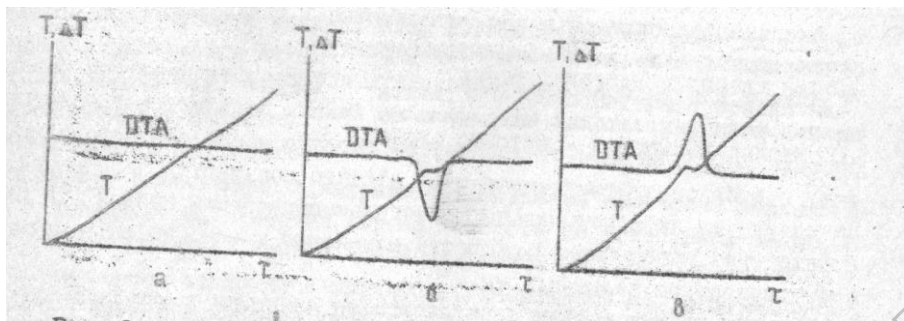


Рис. 9. Вид температурных кривых, полученных с помощью комбинированной термопары: а - фазовое превращение отсутствует, б – эндотермическое превращение; в – экзотермическое превращение (горячий спай температурной ветви термопары помещен в образец)

С помощью комбинированной термопары на одном листе фотобумаги оказывается возможным регистрировать одновременно простую и дифференциальную кривые (рис. 9).

### 1.7. Кривые изменения массы

Кривые изменения массы являются важным дополнением к температурным кривым. Они получаются путем динамического взвешивания образца в процессе нагревания. Простой или интегральной кривой изменения массы (ТГ) называется кривая, построенная в координатах температура – изменение массы в процентах. Ее внешний вид определяется уравнением

$$P = f(T), \text{ где}$$

T – температура, P – изменение массы

Дифференциальная кривая (ДТГ) является графическим выражением производной по температуре от функции изменения массы исследуемого образца:

$$dP/dT = f(T)$$

В современных установках для термического анализа, например, в дериватографе, с помощью аналитических весов и специальных устройств T и ДТГ регистрируются автоматически.

## 1.8. Устройство дериватографа

Отличие дериватографии от обычного дифференциального термического анализа заключается в том, что кривые Т и ДТА регистрируются одновременно с кривыми изменениями массы ТГ и ДТГ.

Кривые ДТА не позволяют определять истинную температуру фазового превращения, так как максимумы на кривых появляются с некоторым опозданием, зависящим от количества образца и его теплопроводности, и в связи с этим температура эффекта получается завышенной. Максимумы на дифференциально термогравиметрической кривой ДТГ соответствуют максимальной скорости изменения массы, то есть истинной температуре реакции (рис. 10).

Большим преимуществом дериватографии является также возможность с помощью кривой ДТГ разделить налагающиеся друг на друга термические эффекты, неразделимые обычно на кривых ДТА. Кривая ТГ позволяет количественно определить долю отдельных весовых эффектов, так как минимумы – горизонтальные участки этой кривой – соответствуют наименьшей скорости изменения веса, то есть граница между двумя эффектами.

Принципиальная схема дериватографа приведена на рис. 11.

Тигель с образцом устанавливается на фарфоровой трубке, внутри которой находятся провода дифференциальной термопары, соединенной с зеркальным гальванометром, записывающим ДТА на фотобумаге, намотанной на фотобарабане. Фарфоровая трубка, держащая тигель с образцом закреплена на одном конце коромысла весов, а на другом конце коромысла закреплена нить, на которой подвешена индукционная катушка, свободнодвигающаяся между полосами постоянного магнита. Силовое поле магнита индуцирует в

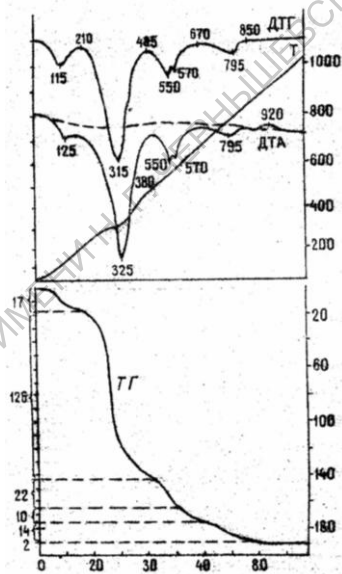


Рис. 10. Термограмма боксита: ДТГ - дифференциальная кривая потери веса, ДТА - дифференциальная кривая нагревания, Т - температурная кривая нагревания, ТГ - простая кривая потери веса, пунктир - спеченный боксит

движущейся катушке постоянный ток, напряжение которого является пропорциональным отклонению весов. Возникающий в катушке ток подается на зажимы зеркального гальванометра, световой сигнал которого на фотобумаге записывает дифференциальную кривую изменения массы ДТГ. Одновременно стрелка весов, отклоняясь оптически, записывает на фотобумаге простую кривую изменения массы Т.

Метод позволяет использовать навески от 0,2 до 10 г. Максимальная чувствительность весов при записи кривой потери веса составляет 0,2 мг на деление при навеске 200 мг. Нагрев печи программным управлением со скоростями нагрева 0,5-20 град/мин. Максимальные температуры в рабочем пространстве могут достигать 423, 573, 873, 1173, 1473 К. Отсчет температур на фотобумаге с кривыми происходит с точностью 0,5%. В рабочее пространство печи могут подаваться различные газы. До начала регистрации кривых специальными шаблонами на фотобумагу впечатываются шкала времени вращения барабана, шкала температур, шкала для регистрации изменения веса (рис. 11).

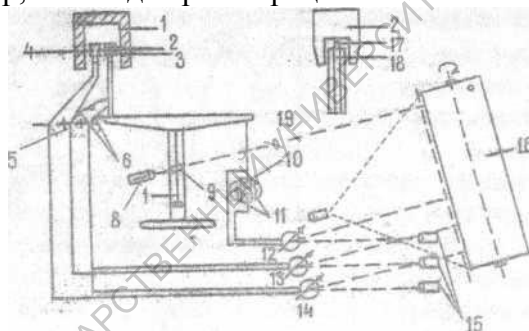


Рис. 11 Схема дериватографа: 1-печь, 2—тигли, 3-образец, 4-эталон, 5-холодные спаи термопар, 6-безмоментные вводы, 7-аналитические весы, 8-осветитель, 9 — профильная щель, 10 — двойная индукционная катушка, 11 - постоянный магнит, 12- гальванометр для записи кривой ДТГ, 13- гальванометр для записи температуры, 14- гальванометр для записи кривой ДТА, 15-осветитель, 16- фотобарабан, 17-спай термопары, 18- фарфоровые трубки, 19- линза

### 1.9. Аппаратура термического анализа при низких температурах и повышенных давлениях

Разработано устройство, позволяющее проводить термический анализ до 1173 К в атмосфере какого-либо газа при повышенных давлениях. Два отдельных блока, в которых размещены тигли с

эталоном и образцом, соединены перемычкой, позволяющей газообразной фазе распределяться в обоих блоках. Блоки через редуктор соединены медной трубкой с газовым баллоном. Термопары из тиглей выводятся через резиновые пробки с уплотняющими рейками. Заполненный газом до определенного давления прибор помещается в печь для термического анализа.

Применение этого устройства целесообразно применять при исследовании тех веществ, которые в процессе нагревания диссоциируют с образованием газообразного продукта. При проведении термического анализа при низких температурах необходима охлаждающая и нагревательная система, что достигается использованием малогабаритного алюминиевого блока. Блок охлаждают, пропуская через его корпус жидкий азот, а нагревают с помощью электронагревателя, рассчитанного на 12 В при 20 А. Принципиальная схема такой установки приведена на рис. 12. Блок состоит из алюминиевого корпуса 1 высотой 40 мм и диаметром 42 мм, имеющего ленточную резьбу, и рубашки 2, надетой на корпус горячей посадкой. В резьбу, имеющую форму змеевика, поступает жидкий азот, который, испаряясь, охлаждает блок. В нижней части блока имеется отверстие, куда вставлен нагревательный патрон 3. Для устранения конденсации влаги на термопарах блок прикрывается плексигласовым колпаком 4, под который подается газообразный азот.

Для равномерного нагревания и охлаждения термопар в торцевой части блока на равном расстоянии от центра высверлены два отверстия, в которые вставляют небольшие тонкостенные пробирки, содержащие эталон и исследуемое вещество. Блок расположен над сосудом Дьюара 5. В другой сосуд Дьюара с жидким азотом опускается трубка с электронагревателем. Скорость протекания жидкого азота регулируется, а давление контролируется манометром.

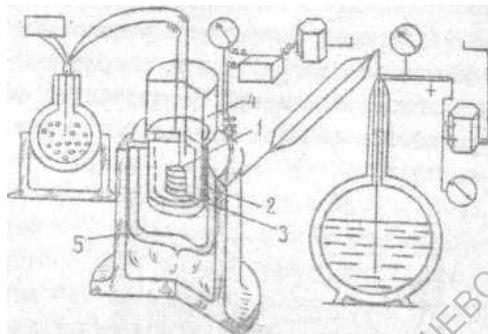


Рис. 12. Схема установки для дифференциально-термического и дилатометрического экспресс-анализа при низких температурах: 1 – корпус блока, 2- рубашка блока, 3- нагревательный патрон, 4 – колпак из плексигласа, 5 –сосуд Дьюара

## 2. Методика термического анализа

### 2.1. Приготовление образцов для исследования

Образцы для термического анализа могут быть приготовлены различными способами. Если исследуемый материал является компактным и имеет достаточную плотность, то из него можно выпилить образец нужного размера. В образце высверливается углубление для горячего спая термопары. Затем он помещается в углубление блока термической установки без тигля. Такой способ приготовления образца целесообразно использовать при исследовании металлических систем, а также материалов, измельчение которых может привести к изменению фазового состояния.

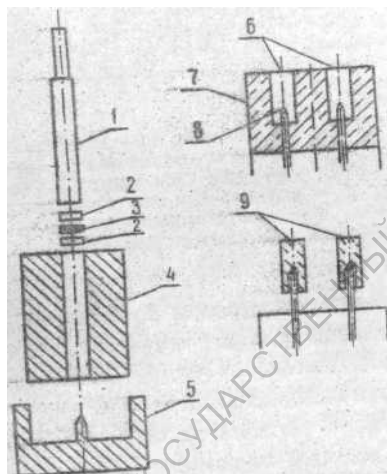


Рис. 13. Схема пресс-формы для изготовления образцов для термоанализа и размещение их на термопарах: 1 – плунжер, 2 – алюминиевые прокладки, 3 – кожаная прокладка, 4 – цилиндр, 5 – основание пресс-формы, 6 – отверстия для образцов, 7 – блок, 8 – термопара, 9 – образцы

При исследовании вяжущих материалов (глин, цементов и др.) образцы готовятся преимущественно в виде прессованных цилиндров. С этой целью определенное количество вещества помещается в агатовую ступку, затем добавляется несколько капель воды (до 20% влажности), и образец растирается. Перед прессованием для устранения образования воздушных пузырьков в пресс-форму помещаются две алюминиевые и одна кожаная прокладки в виде дисков. Конструкция пресс-форм для изготовления образцов и металлического блока приведены на рис. 13.

Часто образцы готовятся путем растирания в агатовой ступке. Затем исследуемый образец и эталон помещаются в отдельные тигли и плотно утрамбовываются.

При приготовлении образцов следует учитывать возможность протекания полиморфных превращений. Так, например, красный оксид ртути при растирании переходит в желтый оксид, а черный



сульфид ртути при растирании с достаточным давлением - в красный сульфид ртути. При растирании возможен также переход от аморфного и стеклообразного состояния к кристаллическому. На температурных кривых таких образцов будут отсутствовать пики, соответствующие неравновесным превращениям в равновесные, что может привести к ошибочной интерпретации результатов термического анализа.

При анализе гигроскопических материалов, в силу большого колебания влажности в атмосфере, необходимо избегать использования образцов, имеющих воздушно-сухое состояние. В связи с этим образцы целесообразно предварительно выдерживать над насыщенным раствором солей, обеспечивающих постоянную влажность. В качестве одной из таких солей можно использовать азотнокислый кальций  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , насыщенный раствор которого при 291 К обеспечивает относительную влажность среды 55%, а при 303 К - 47%. Лучшие результаты дает применение азотнокислого магния  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , насыщенный раствор которого при 291 К создает приблизительно ту же влажность, что и азотнокислый кальций (55%), а при 303 К она падает только до 51,5%.

Такая предварительная обработка гигроскопических материалов обеспечивает четкий первый эндотермический эффект, характеризующий адсорбционные свойства материала.

## 2.2. Оформление и расшифровка термограмм

Полученную термограмму необходимо правильно оформить. С этой целью на ней даются все сведения об условиях съемки данного образца, которые являются копией записи в лабораторном журнале, например, по следующему образцу:

- 1) порядковый номер;
- 2) дата;
- 3) название вещества и вес образца;
- 4) температура холодного спая;
- 5) сопротивление в цепи простой и дифференциальной ветвях комбинированной термопары;
- 6) атмосфера в печи;
- 7) скорость нагрева печи;
- 8) скорость вращения барабана самописца;
- 9) название эталона;

10) все замеченные неполадки и непредусмотренные явления во время съемки образца.



Рис. 14. Максимумы и минимумы на дифференциальной кривой нагревания

ным температурам между двумя эндотермическими или экзотермическими эффектами. Из рис. 14 видно, что если термические эффекты сильно перекрывают друг друга, то минимумы на кривой ДТА могут отсутствовать. На кривой ДТА будет наблюдаться лишь точка перегиба.

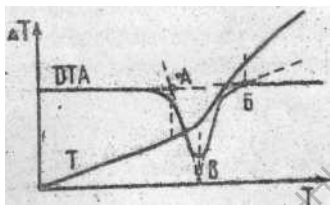


Рис. 15. Определение температур на кривых нагревания по пересечению продолжения прямолинейных участков: А,Б,В - точки пересечения

имеет условный характер. Найденные значения не всегда соответствуют температурам, в действительности имеющим место при фазовых превращениях. Это обстоятельство надо иметь в виду при диагностике и интерпретации термических эффектов.

Следует, однако, заметить, что во многих случаях температурам начала и конца превращения на кривых ДТА соответствуют четкие изгибы, и в связи с этим неопределенность в нахождении «истинных» температур превращения исчезает. Изменение массы образца в процентах, соответствующих фазовым превращениям. определяется по кривым ТГ (рис. 10). В том случае, когда навеска образца составляет 100 мг, изменение массы определяется

Затем на температурных кривых необходимо определить температуры максимумов и минимумов термических эффектов (рис. 14). Максимумы на кривых ДТА соответствуют температурам, при которых скорость превращения достигает наибольшего развития. Минимумы на температурных кривых соответствуют минималь-

Для определения температур максимумов и минимумов, а также начала и конца термического эффекта необходимо спроектировать пересечения продолжений прямолинейных участков кривой ДТА на кривую Т (рис. 15). Определение температур термических эффектов с помощью такого рода геометрических построений во многих случаях

автоматически по шкале массы (рис. 10) и дополнительных расчетов не требуется.

Определение температур фазовых превращений является лишь первым этапом в описании и расшифровке кривых ДТА. Полная расшифровка заключается в том, чтобы определить характер термических эффектов (экзотермические, эндотермические, обратимые, необратимые и т.п.), а также природу фазовых превращений, протекающих в образце в процессе его нагревания. Во многих случаях для полной расшифровки и правильной интерпретации природы термических эффектов необходимо применять такие методы фазового анализа, как рентгеновский, оптический, электронно-микроскопический, ИК-спектроскопический и другие.

### 2.3. Влияние некоторых факторов на вид температурных кривых

При расшифровке и интерпретации природы термических эффектов необходимо принимать во внимание, что вид температурных кривых и температуры фазовых превращений, определяемых по кривым ДТА, сильно зависят от методики проведения анализа и физико-химических свойств исследуемого материала.

В идеальном случае кривая ДТА должна быть строго параллельна горизонтальной температурной шкале или шкале времени. Ее отклонение от такого направления должно соответствовать термическим эффектам, протекающим в исследуемом образце, а степень отклонения определяется величиной термоэффекта. Однако на практике существенное влияние на степень отклонения ДТА от параллельного напряжения оказывают различного рода факторы. Рассмотрим их.

Масса образца, степень его уплотнения, дисперсность и форма.

С уменьшением массы образца уменьшается площадь пиков, соответствующих термическим эффектам (рис. 16). Обычно при термическом анализе работают с навесками 60-200 мг. Следует отметить, что большие навески иногда приводят к полному или частичному наложению двух пиков, соответствующих двум термическим эффектам, близким по температуре.

На кривых  $T$  увеличение массы образца ведет к увеличению горизонтальной площадки, соответствующей фазовому превращению. При этом участки начала и конца площадки сглаживаются (рис. 16).

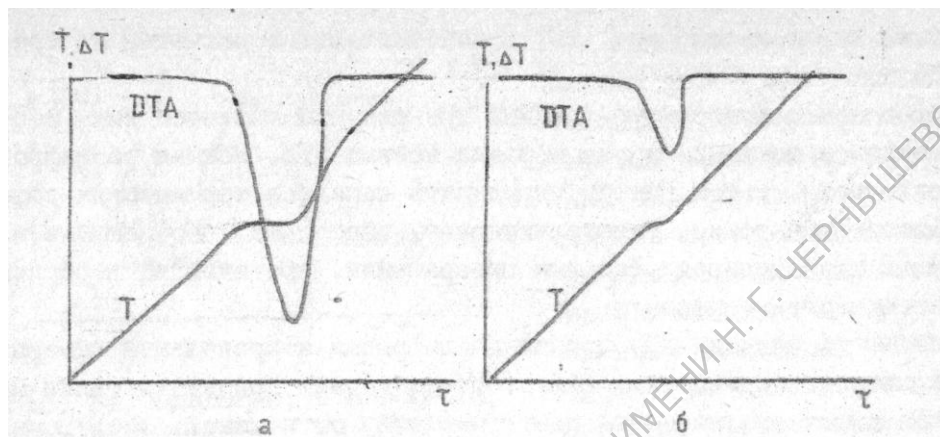


Рис. 16. Влияние величины навески на вид температурных кривых:  
а - большая навеска, б - малая навеска

С целью получения воспроизводимых кривых засыпка образца и эталона в тигли должна сопровождаться равномерным уплотнением до приблизительно одинакового объемного веса. В зависимости от степени уплотнения одного и того же образца степень отклонения кривых ДТА для соответствующего термического эффекта может достигать  $10-20^\circ$  и более.

Увеличение дисперсности образца приводит к снижению температур фазовых превращений. Это особенно заметно для низкотемпературных превращений, например дегидратации, и для неравновесных превращений типа кристаллизации и аморфного состояния.

Оптимальной формой образца для правильной теплоотдачи является шарообразная. Для удобства она без особого ущерба заменяется цилиндрической с высотой, равной диаметру. Последнее следует принимать во внимание при затаривании образца в тигель.

Материал тигля. Использование металлических тиглей приводит к тому, что температурные кривые, соответствующие фазовому превращению, имеют малый угол наклона. Это происходит благодаря высокой теплопроводности металлов. Кроме того, при проведении термических исследований в платиновых тиглях следует учитывать возможность каталитического воздействия

стенок тигля на кинетику и даже механизм топохимических реакций, особенно с участием органических веществ.

Керамические тигли, в противоположность металлическим, дают большие по величине термические эффекты при тех же количествах образца по причине относительно меньшей теплопроводности и тем самым обеспечивают большую чувствительность при обнаружении термических эффектов. С другой стороны, высокая пористость керамических материалов может влиять на форму пика, соответствующего термическому эффекту.

Скорость нагрева. При увеличении скорости подъема температуры образца отклонение кривой ДТА, соответствующее фазовому превращению, смещается в область более высоких температур, а амплитуда пика на кривой ДТА возрастает. Кроме того, большая скорость нагрева может привести к наложению пиков, соответствующих термоэффектам, близким по температурам. Таким образом, снижение скорости нагрева повышает разрешающую способность, а повышение скорости нагрева повышает чувствительность метода (рис. 17). При проведении термического анализа обычно выбирают скорость нагрева в пределах 5 - 10 град/мин.

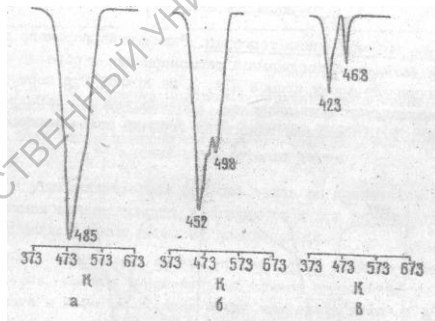


Рис. 17. Кривые ДТА гипса для разных скоростей нагрева:  
а - 16,2, б - 7,7, в - 2,1 град/мин

Удельная теплоемкость и теплопроводность. Чем больше разница этих величин для эталона и образца, тем в большей степени наблюдается отклонение кривой ДТА от горизонтального направления. При этом, если теплоемкость образца выше, чем эталона, то кривая отклонится вверх и наоборот (рис. 18). Отклонение иногда столь значительно, что внешне становится похожим на «размытый» термоэффект.

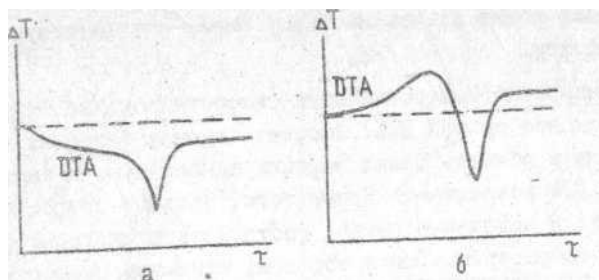


Рис. 18. Ход кривых ДТА образца, сильно отличающегося по теплоемкости и теплопроводности от эталона: а – теплоемкость образца больше, чем теплоемкость эталона, б – теплопроводность образца больше, чем теплопроводность эталона

Положение горячих спаев термопар. Размещение горячего спая температурной ветви комбинированной термопары или в образце существенно не изменяет форму кривой ДТА, а на кривой  $T$  в первом случае, естественно, отсутствуют площадки, соответствующие термическим эффектам (рис. 19). Смещение одно-

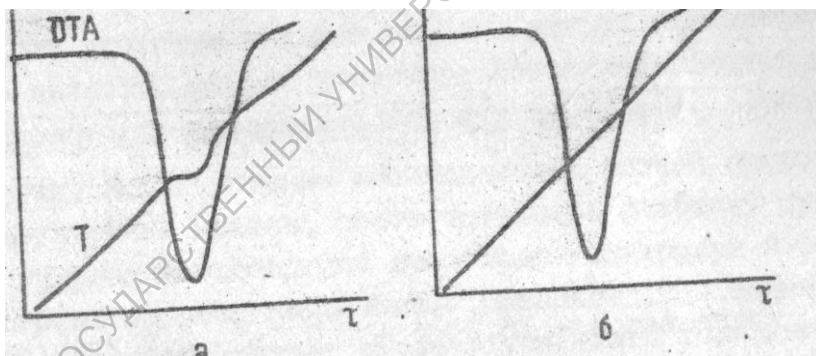


Рис. 19. Вид температурных кривых при помещении температурной ветви термопары в образец (а) и эталон (б)

го из горячих спаев термопар от центрального положения в тигле также отражается на форме температурных кривых. При этом точность определения температур фазовых превращений не изменяется. Положение горячего спая температурной ветви термопары в центре тигля с исследуемым веществом приводит к получению максимального горизонтального участка на кривой  $T$  с несколько закругленными углами. Смещение горячего спаив в горизонтальной плоскости к стенке тигля уменьшает и сглаживает горизонтальную площадку (рис. 20). Это может привести к

неправильному выводу о моновариантности типичного нонвариантного превращения. Площадь пика на кривой ДТА при этом уменьшается.

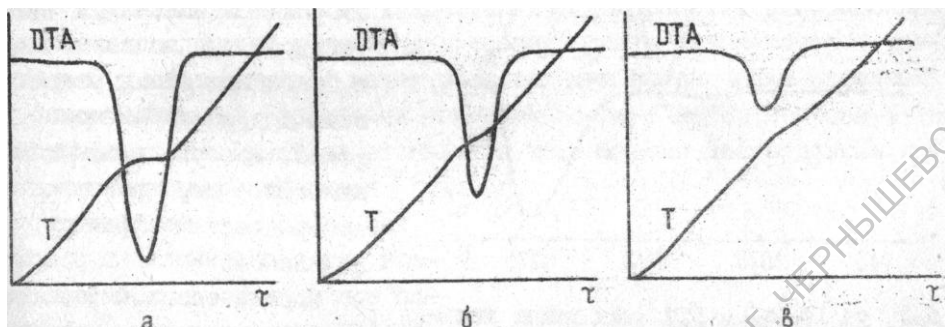


Рис. 20. Влияние положения горячего спая температурной ветви термопары в образце на вид температурных кривых: а – горячий спай в центре тигля; б – горячий спай между центром тигля и его стенкой; в – горячий спай около стенки тигля

Из-за увеличивающегося притока тепла по проволокам термопар аналогичная закономерность наблюдается и при перемещении горячего спая по осевой линии тигля от центра вверх.

Влияние атмосферы в печном пространстве. Помимо отмеченных выше факторов, на вид температурных кривых и температуры эффектов для одного и того же образца может оказывать влияние и атмосфера печи. Требуемая атмосфера печи обычно создается путем нагнетания в нее соответствующего газа.

На рис. 21 приведены кривые ДТА для карбоната кальция в различных газовых средах. Из этого рисунка видно, что пик эндотермического превращения, соответствующий разложению карбоната кальция, смещается в область более высоких температур, а в атмосфере азота - в область более низких температур по сравнению с пиком эндотермического эффекта в обычной атмосфере. Это и вполне понятно, так как в инертной атмосфере равновесное давление  $\text{CO}_2$  достигается при более низкой температуре, а в среде  $\text{CO}_2$  - при более высокой. Из рис. 17 также видно, что процесс разложения в атмосфере  $\text{CO}_2$  затягивается, пик эндотермического превращения сильно размыт.

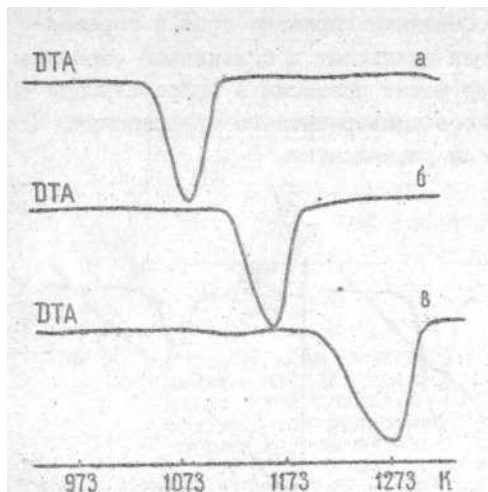


Рис. 21. Кривые ДТА карбоната кальция: а - в атмосфере азота, б-в воздушной атмосфере, в - в атмосфере  $\text{CO}_2$

При исследовании веществ, склонных к окислению, целесообразно проводить съемку кривых ДТА в инертной атмосфере. В этом случае сильный и длительный экзотермический эффект, соответствующий окислению, в значительной мере подавляется и благодаря этому разрешаются другие термические эффекты, которые в обычной атмосфере перекрываются экзотермическим эффектом окисления.

Состав газовой фазы в печи, естественно, не оказывает влияния на кривые ДТА для процессов плавления и полиморфных превращений.

### 3. Практика термического анализа

Характер и вид температурных кривых непосредственно не указывает на природу того или иного фазового превращения в твердых телах. Однако, зная основные закономерности отражения различных процессов на вид температурных кривых, можно делать предварительные заключения о характере фазовых превращений и взаимодействии компонентов в твердофазных системах. Сочетание термического метода с другими физико-химическими методами исследования и построение, когда это необходимо, диаграммы состояния позволяют однозначно определить тип фазового превращения в системе.

Рассмотрим особенности температурных кривых, соответствующих различным фазовым превращениям.

#### 3.1. Плавление и кристаллизация

Плавление является агрегатным превращением и относится к фазовым переходам 1-го рода, характеризующимся равенством изобарных потенциалов сосуществующих твердой и жидкой фаз и



скачкообразным изменением энтропии и объема при переходе вещества из одной фазы в другую.

С кристаллохимических позиций процесс плавления можно рассматривать как смену дальнего порядка вещества на ближний порядок. Это происходит благодаря тому, что с увеличением количества тепла, подводимого к веществу, амплитуды колебаний структурных единиц около положений равновесия в кристаллической решетке прогрессивно увеличиваются. Когда амплитуды колебаний достигают некоторой критической доли расстояния между равновесными положениями соседних структурных единиц, колебания начинают взаимно интерферировать таким образом, что кристалл становится механически нестабильным и наступает процесс плавления.

С точки зрения правила фаз процесс плавления является невариантным превращением при постоянном давлении (рис. 22), а теплота плавления всегда положительна. В связи с этим плавлению на кривой  $T$  будет соответствовать прямолинейная площадка, параллельная временной координате, а на кривой ДТА - пик, обращенный вершиной вниз (рис. 23,а). Обратному процессу, процессу кристаллизации, на кривой ДТА будет соответствовать пик, обращенный вершиной вверх, а на кривой  $T$  - горизонтальная площадка (рис. 23, а). Такой же характер температурных кривых будет соответствовать плавлению и кристаллизации эвтектики, перитектики и химического соединения.

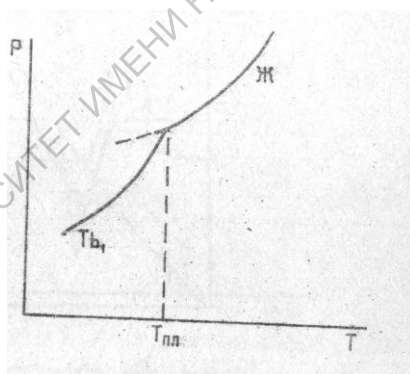


Рис. 22. РТ-диаграмма системы пар-жидкость-твердое тело

На рис. 24 приведена диаграмма состояния системы  $K_2SO_4 - MgSO_4$  и температурные кривые химического соединения и сплава эвтектического состава. Сульфаты этой системы используются в электронной технике как композиционные материалы для изготовления электроизоляционных покрытий в электровакуумных приборах. Из рис. 24 видно, что отрезки, соответствующие невариантным процессам, на практике оказываются несколько наклоненными по отношению к оси времени, а концы площадки закруглены.

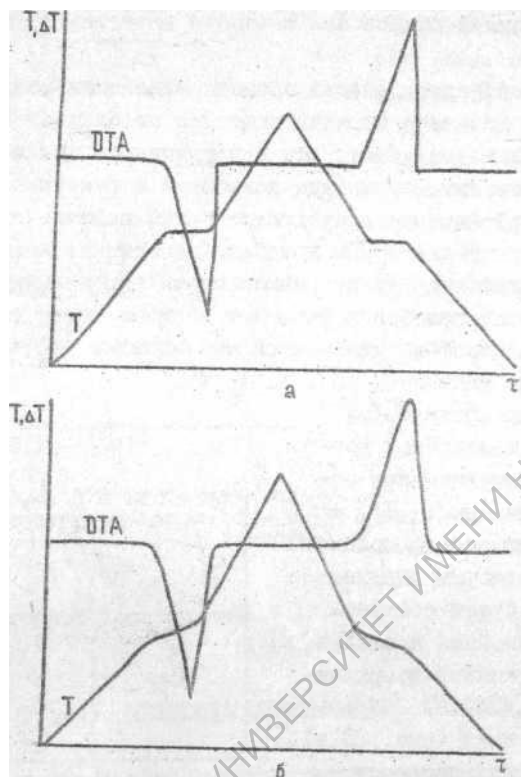


Рис. 23. Вид теоретических температурных кривых, соответствующих плавлению-кристаллизации: а - чистая фаза; б -загрязненная фаза

Наклон площадок, соответствующих плавлению, может быть обусловлен следующими причинами. Во-первых, наличием примесей. При этом могут возникать непрерывные твердые растворы, тогда процесс плавления уже не является нонвариантным и наклонная площадка вполне закономерна (рис. 23, б).

На рис. 25 изображены температурные кривые нагревания и охлаждения для хлорида натрия с добавкой хлорида серебра. Эти хлориды применяются в электронной технике в качестве плавней для получения смешанных кристаллов сульфидов цинка и кадмия и люминесцентных материалов на их основе. Из рис. 25 видно, что площадка на кривой ДТА — нагревания практически вырождается, а на кривой ДТА - охлаждения имеет сильный наклон.

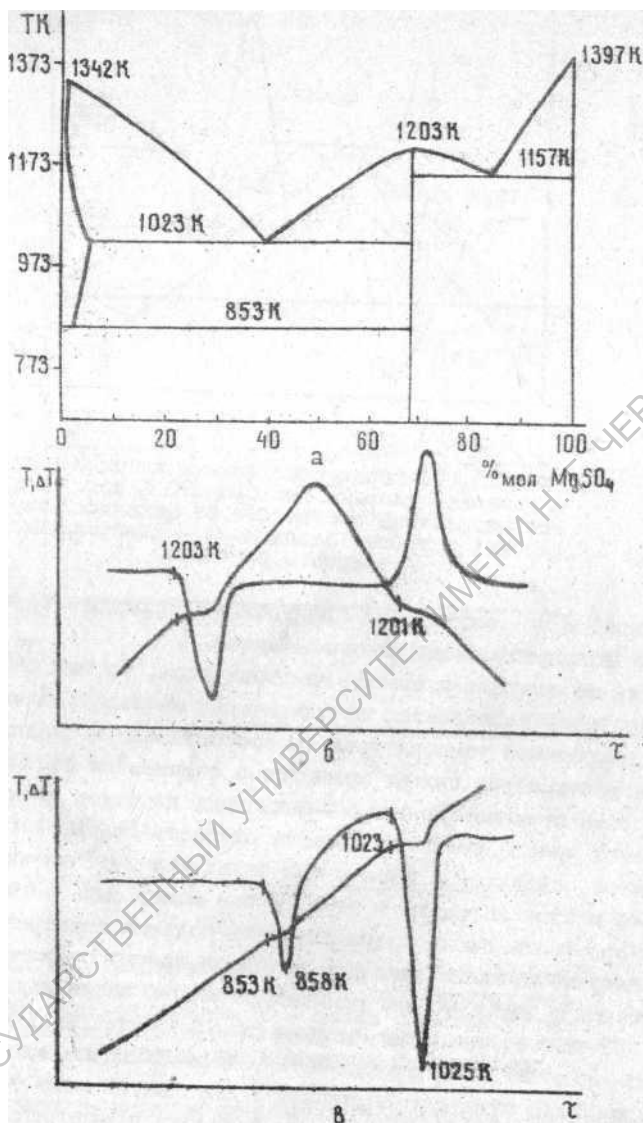


Рис. 24. Диаграмма состояния системы  $K_2SO_4$ - $MgSO_4$  (а) и температурные кривые химического соединения (б) и эвтектического сплава (в)

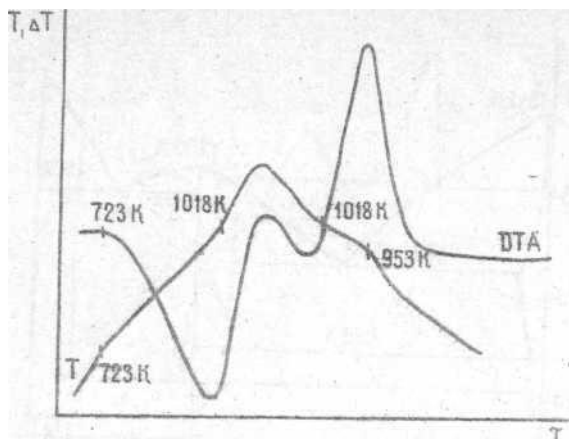


Рис. 25. Температурные кривые хлорида натрия с добавкой хлорида серебра (20% мол.) (кривые нагревания соответствуют механическим смесям, а кривые охлаждения - кристаллизации твердого раствора)

Если же твердые растворы не образуются, то плавление для разных составов распадается на два этапа: начало плавления - эвтектика с постоянной температурой и исчезновение последних кристаллов - температура сильно меняется с изменением состава.

Другой причиной появления наклонных площадок на простых температурных кривых является большая вязкость получаемого расплава. Например, силикаты и бораты при плавлении дают вязкие жидкости, однако наклон площадки в этом случае может быть легко устранен, если применить очень малую скорость подъема температуры образца.

Следует отметить, что при изучении кривых охлаждения необходимо обращать внимание на склонность фазы к переохлаждению. Из рис. 22 видно, что если твердая фаза не может быть перегрета, то ничто не мешает ей существовать в переохлажденном (стеклообразном) состоянии. В этом случае кривая  $T$  опускается ниже температуры плавления, а после начала кристаллизации поднимается. Дальнейшая кристаллизация происходит при температуре, равной температуре плавления (рис. 26, а). Если скрытая теплота кристаллизации невелика, то температура кристаллизации может и не достичь температуры плавления (рис. 26, б). В случаях, когда у жидкой фазы резко возрастает вязкость по мере понижения температуры, процесс кристаллизации вообще может не наступить и соответствующие

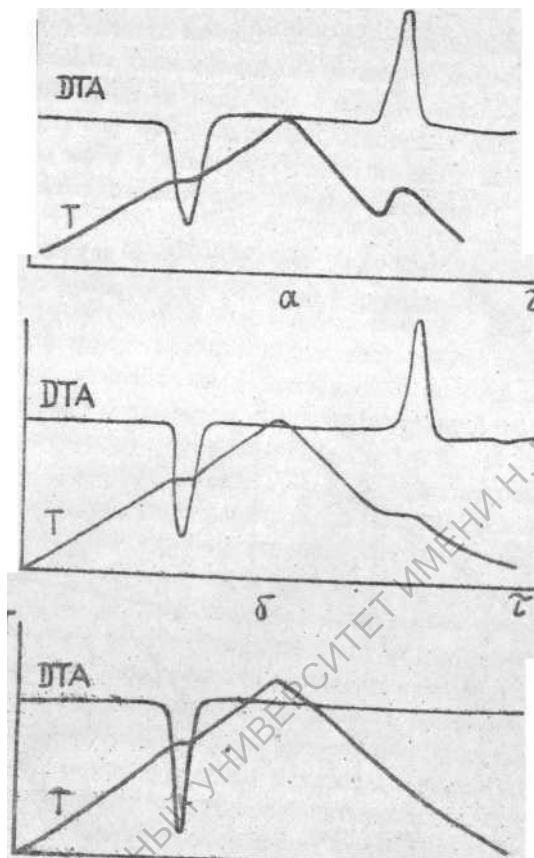


Рис. 26. Температурные кривые для фаз, склонных к переохлаждению: а – большая скрытая теплота кристаллизации, б – малая скрытая теплота кристаллизации, в – фаза с сильно возрастающей вязкостью при понижении температуры

эффекты на кривых Т и ДТА будут отсутствовать (рис. 26, в). Последнее имеет место при образовании стекол из магниевых, кальциевых и натрий-кальциевых боратов. Явление переохлаждения может наблюдаться и при быстром охлаждении металлов.

### 3.2. Полиморфные превращения

Явление кристаллизации одного и того же химического соединения в нескольких структурных формах (модификациях) известно под названием полиморфизма. Полиморфизм - это одно из основных свойств твердого тела, заключающееся в приспособлении

его структуры к изменяющимся условиям внешней среды и в связи с этим можно считать, что в природе не существует веществ, не имеющих хотя бы двух полиморфных модификаций.

С точки зрения правила фаз при постоянном давлении полиморфное превращение невариантно (рис. 27, а). Переход одной полиморфной модификации в другую сопровождается

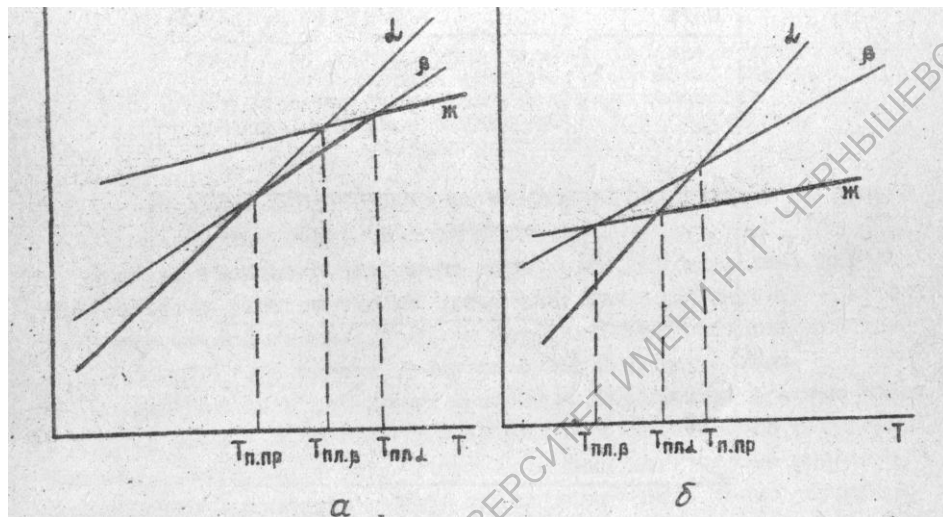


Рис. 27. FT-диаграмма для энантиотропного (а) и монотропного (б) превращения

скачкообразным изменением объема, а также выделением или поглощением тепла. Таким образом, полиморфные превращения в значительной степени аналогичны переходу из твердого состояния в жидкое. Вместе с тем имеются и существенные различия между рассматриваемыми явлениями. При полиморфных превращениях все эффекты выражены гораздо слабее, чем при плавлении. В твердых телах движение атомов испытывает большие кинетические затруднения по сравнению с жидкостями (расплавами), поэтому перегруппировка атомов происходит значительно дольше. Скорость полиморфного превращения определяется величиной энергетического барьера, который в свою очередь зависит от числа и характера связей, разрывающихся при переходе одной модификации в другую. Поэтому в отличие от изменения агрегатного состояния при полиморфизме весьма существенную роль играет кристаллическая структура фаз. С кристаллохимических позиций при полиморфном превращении дальний порядок в расположении структурных единиц в кристаллической решетке сменяется дальним порядком другого качества.

Из рис. 27 и 22 видно, что вполне возможен перегрев полиморфной модификации без превращения, в то время как перегреть твердое тело без его расплавления невозможно. Вместе с тем, также как и жидкость, полиморфную модификацию можно переохладить (рис. 27, а).

Различают энантиотропные (обратимые) и монотропные (необратимые) полиморфные превращения. Рассмотрим поведение температурных кривых при полиморфных превращениях.

На рис. 28 приведены кривые ДТА и ДТГ для карбонатов бария и стронция. Из этого рисунка видно, что в процессе нагревания карбонаты претерпевают ряд эндотермических превращений, не сопровождаемых изменением массы. На кривых охлаждения имеются соответствующие пики экзоэффектов. По этим признакам, а также по неизменности рентгенограмм (рис. 29) исходных карбонатов после термических исследований можно считать, что карбонаты претерпевают полиморфные превращения энантиотропного характера. При температуре 1083 К карбонат бария из ромбической модификации превращается в гексагональную и при 1248 К - в кубическую. Карбонат стронция претерпевает аналогичные превращения при более высоких температурах. Превращение в кубическую модификацию совершается при 1693 К и давлении  $\text{CO}_2$ , превышающем упругость диссоциации карбоната стронция при этой температуре.

Из рис. 28 также видно, что температуры эндо- а экзотермических эффектов на кривых нагревания и охлаждения не совпадают. Это происходит по следующей причине: кривые давления пара (рис. 27, а) в зависимости от температуры пересекаются в точке, соответствующей температуре превращения  $T_{\text{пр}}$ . При этой температуре обе модификации находятся в равновесии и могут существовать неопределенно долгое время. Таким образом, скорость превращения одной модификации в другую при температуре превращения не может быть строго одинаковой на кривых нагревания и охлаждения. На первых она должна быть выше равновесной температуры, а на вторых – ниже.

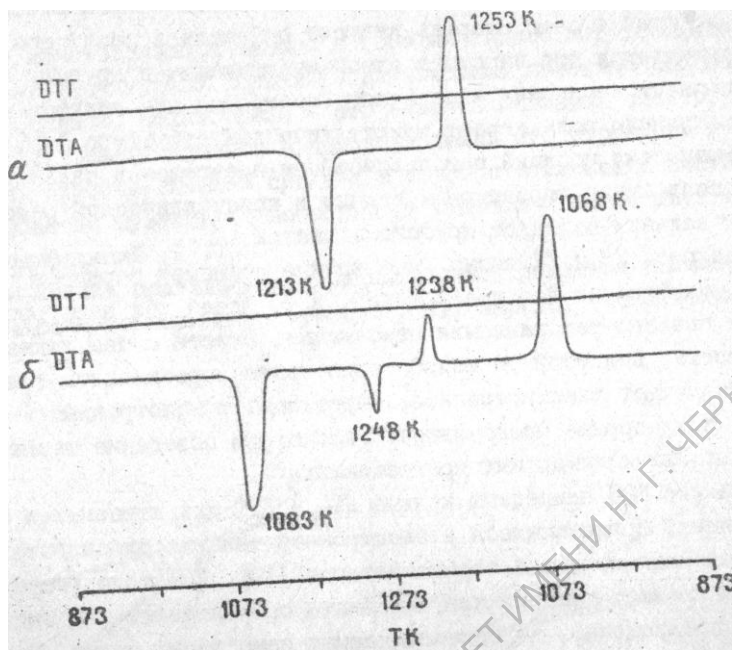


Рис. 28. Кривые ДТА и ДТГ карбоната стронция (а) и карбоната бария (б)

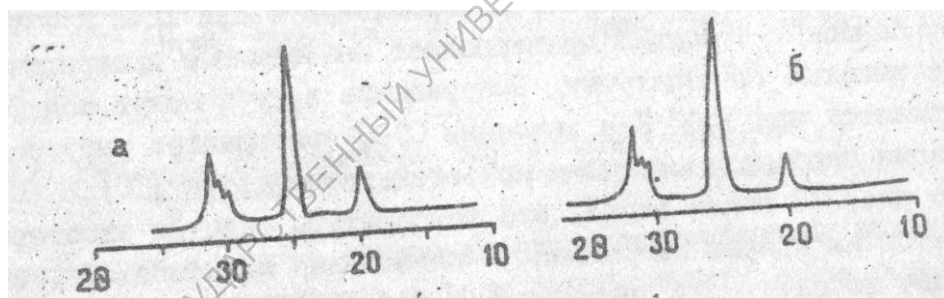


Рис. 29. Рентгенограммы карбоната бария до (а) и после (б) термических исследований

На рис. 27,б приведена Р-Т-диаграмма для монотропного превращения. Точка пересечения кривых давления пара двух модификаций лежит в области метастабильных состояний. Таким образом, температура монотропного полиморфного превращения, с точки зрения термографии, не может быть строго определенной, поскольку стабильной фазой во всем интервале температур является только одна, а другая всегда метастабильна. Монотропные полиморфные превращения могут протекать при различных



температурах, в зависимости от целого ряда факторов: скорости нагрева, дисперсности, примесей и других.

На рис. 30 приведены температурные кривые карбоната кальция, претерпевающего монотропные превращения из арагонита и ватерита в кальцит. На кривых охлаждения пики, соответствующие термическим эффектам, отсутствуют. Естественно, будут отличаться и рентгенограммы карбонатов до и после термических исследований.

Знак теплового эффекта монотропного превращения определяется плотностью упаковки стабильной модификации. Обычно стабильная модификация обладает большей плотностью упаковки, чем метастабильная. В связи с этим монотропному превращению соответствует пик экзотермического эффекта на кривой ДТА (рис. 30, б), так как сближение структурных единиц в кристаллической решетке сопровождается выделением тепла. Вместе с тем известны случаи, когда стабильная модификация обладает более рыхлой упаковкой. Например, стабильная кальцитовая модификация карбоната кальция имеет удельный вес  $2,72-2,73 \text{ г/см}^3$ , а метастабильная арагонитовая модификация -  $2,90-3,00 \text{ г/см}^3$ . В связи с этим превращение арагонита в кальцит сопровождается не выделением, а поглощением тепла. Особо следует отметить влияние примесей на температуры полиморфных превращений. Примесь может образовывать твердый раствор с полиморфом. Тогда, согласно правилу фаз, полиморфные превращения становятся моновариантными. При большем числе примесей, а значит большем числе компонентов, образующих твердые растворы, вариантность еще больше повысится. В этом случае температуры полиморфных превращений могут сильно изменяться, а само превращение протекать в широком интервале температур (рис. 31).

Если примеси образуют с исследуемым полиморфом химическое соединение или эвтектоидную смесь, то температура полиморфного превращения, естественно, будет также изменяться, иногда очень значительно.

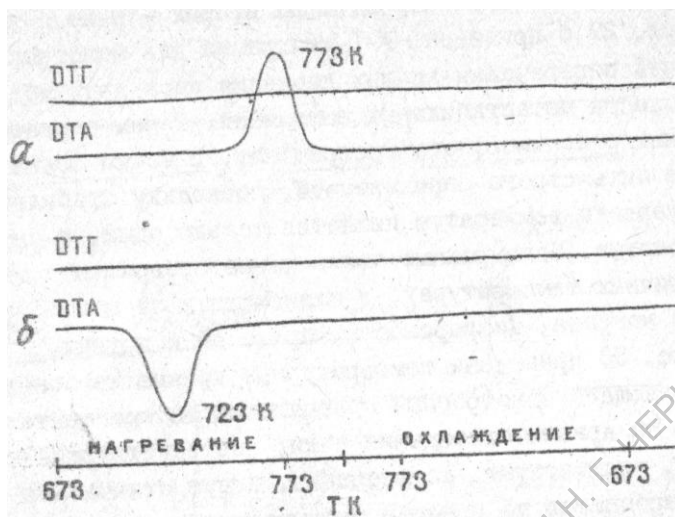


Рис. 30. Кривые ДТА и ДТГ карбоната кальция:  
а – ватерит; б - арагонит

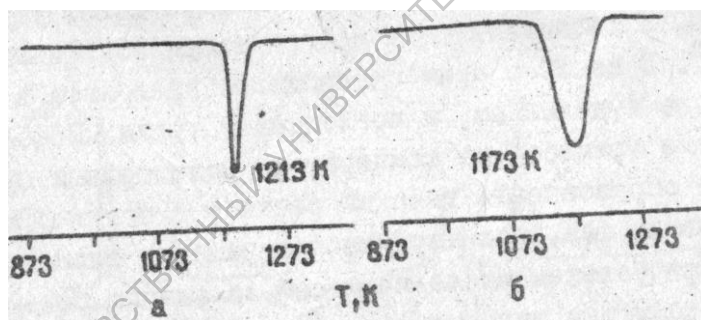


Рис. 31. Температурные кривые карбоната стронция (а) и твердого раствора, содержащего 10% мол. карбоната бария (б)

### 3.3. Кристаллизация из аморфного состояния

Кристаллизация из аморфного состояния, так же как и монотропные полиморфные превращения, является переходом из неравновесного состояния в равновесное (рис. 32). Однако в отличие от монотропного полиморфного превращения, кристаллизация из аморфного состояния всегда сопровождается выделением тепла и на кривых ДТА сопровождается пиком, обращенным вершиной вверх.

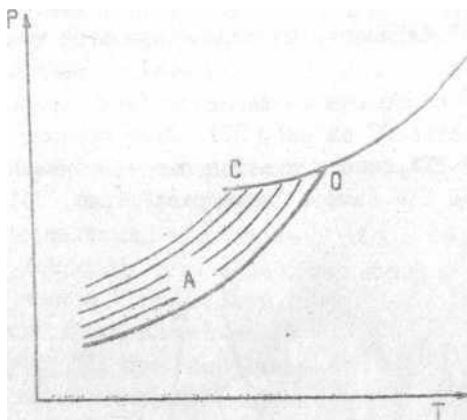


Рис. 32. РТ-диаграмма с РТ кривыми для аморфного состояния

Неравновесное аморфное состояние может быть получено разными путями. Наиболее часто оно возникает в процессе разложения кристаллогидратов и гидроксидов. Образующиеся безводные соли и оксиды первоначально существуют в аморфном состоянии. Первоначально в аморфном состоянии существует мышьяк, полученный по реакции Марша термическим разложением арсина. Аморфное состояние может также возникать при сильном диспергировании твердого тела. По мере увеличения степени диспергирования растет отношение поверхности фазы к ее объему (соответственно массе). Растет и упругость пара фазы. Это связано с тем, что отрыв атомов с поверхности и особенно с выступов на ней (вершины, ребра) значительно облегчается, так как такие атомы удерживаются гораздо меньшим числом соседей и связей. И, наконец, аморфное состояние может возникнуть из атомно-дисперсного состояния, при конденсации, причем образуются обрывки твердой структуры. Примером является появление сажи при коптящем горении углеводов.

Аморфное состояние отличается от твердого и стеклообразного набором структур с разной, но заметно более высокой упругостью пара, что показано на рис. 32 бесконечным количеством кривых (схематически полосой А). Поэтому аморфное состояние неустойчиво в отношении перехода в твердое. По мере нагревания вещество доводится до "порога устойчивости", после чего переход в кристаллическую фазу совершается быстро, а иногда и автокаталитически.

### 3.4. Кристаллизация из стеклообразного состояния

Стеклообразное состояние также неустойчиво по отношению к переходу в твердое (ветвь ОС на рис. 32). Этот процесс всегда экзотермичен и на кривой ДТА сопровождается пиком, обращенным вершиной вверх, а на кривой Т – волной «перегрева» (рис. 33). В последнее время весьма перспективным может

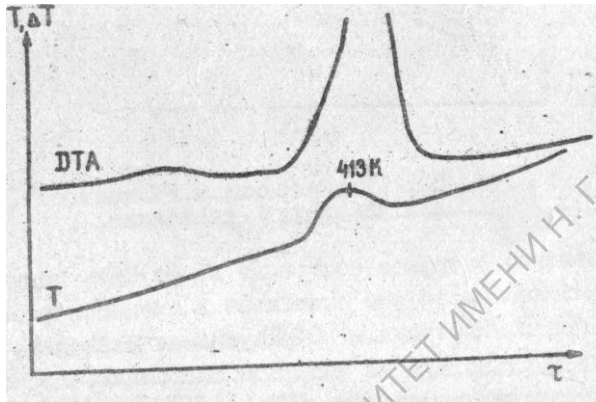


Рис. 33. Температурные кривые сплава нитратов калия и кадмия (стекло)

оказаться применение термического анализа к исследованию стеклообразных полупроводниковых материалов. На рис. 34 приведены границы областей стеклообразования сплава халькогенидов таллия, мышьяка и сурьмы. Наружный многоугольник ограничивает область стеклообразования при быстром охлаждении (закалке), а внутренний – при медленном охлаждении. Стекла, состав которых лежит вдали от границ стеклообразования, в обычных условиях не растрескиваются в течение многих лет. Стекла с составами, близко расположенными к границам стеклообразования, легко переходят в кристаллическое состояние в интервале температур размягчения.

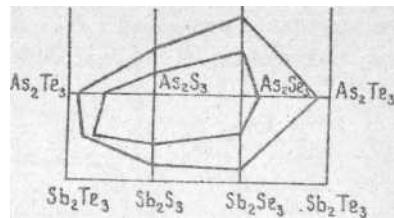


Рис. 34. Область стеклообразования в сплавах халькогенидов таллия, мышьяка, сурьмы

Помимо халькогенидных, существуют оксидные полупроводниковые стекла. Это преимущественно тройные системы на основе  $P_2O_5 - V_2O_5$  и оксидов металлов разных групп Периодической

системы.

### 3.5. Распад твердых растворов и химических соединений

В процессе закалки металлические сплавы оказываются в «замороженном» состоянии, то есть в виде твердых растворов. С течением времени они начинают самопроизвольно распадаться с выделением новой фазы. На кривых ДТА это обнаруживается в виде экзотермического эффекта (рис. 35). Величина пика соответствующего экзотермического эффекта по мере выдержки после закалки уменьшается (рис. 35). Это явление называется естественным дарением. Нагревание сплавов в течение некоторого времени при повышенных температурах, но ниже температуры превращения также вызывает значительный распад твердых растворов. Этот процесс называется искусственным старением (рис. 35, г). Длительный прогрев при температурах фазового превращения или выше нее называется отжигом. Из рис. 34, д видно, что отжиг приводит к полному распаду пересыщенных твердых растворов.

На рис. 36 приведены температурные кривые соединения  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$ . Это соединение устойчиво до

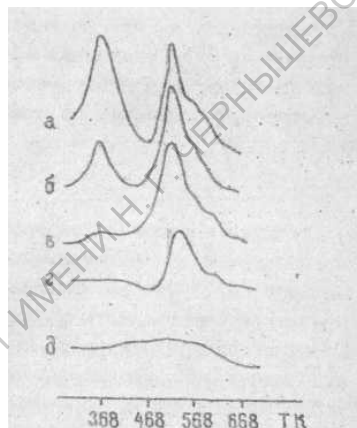


Рис. 35. Кривые ДТА для сплава АК-6 (а – свежезакаленного, б – естественно состарившегося в течение 2-х суток, в – естественно состарившегося в течение 14 суток; г – искусственно состаренного; д – отожженного)

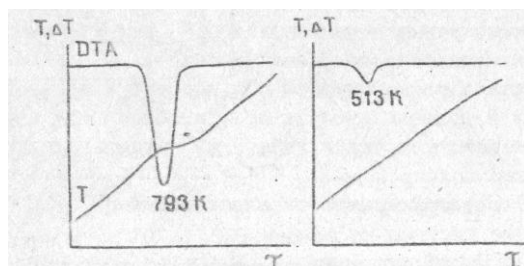


Рис. 36. Температурные кривые соединения  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$  (а); повторный нагрев (б)

температуры 793 К. При достижении данной температуры наблюдается большой пик эндотермического эффекта, соответствующий распаду этого соединения на индивидуальные сульфаты. При охлаждении или повторном нагреве указанный эффект отсутствует. На кривой ДТА при повторном нагреве наблюдается лишь эндотермический эффект, соответствующий полиморфному превращению сульфата натрия (513 К).

### 3.6. Реакции разложения

Реакции разложения многочисленны и разнообразны. Они могут сопровождаться как эндотермическим, так и экзотермическими эффектами (рис. 37). Особый интерес представляют реакции дегидратации. Они могут быть разбиты на несколько классов. К первому классу относятся кристаллогидраты, теряющие воду при достижении определенной температуры, когда давление диссоциации достигает внешнего давления. Строго неинвариантного процесса при неизменном давлении может и не быть. Если процесс диссоциации сопровождается перестройкой кристаллической решетки, то он может иметь ограниченную скорость. Благодаря этому при быстром нагреве на кривой  $T$  будет наблюдаться не горизонтальная, а наклонная площадка. Наклонная площадка наблюдается и в том случае, когда процесс кристаллизации сопровождается образованием твердых растворов вычитания, без перестройки кристаллической решетки.

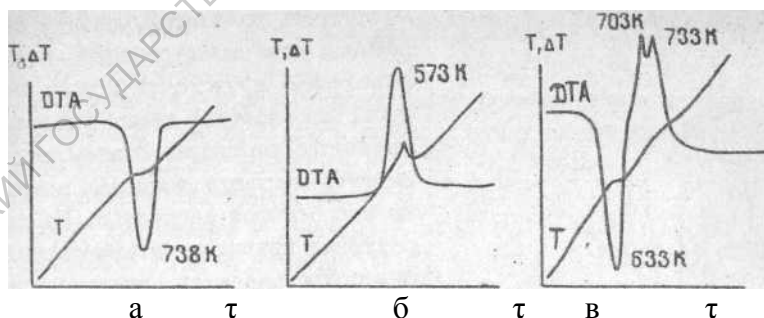


Рис. 37. Температурные кривые карбоната кадмия (а), перманганата калия (б) и хлората калия (в)

Ко второму классу относятся реакции дегидратации, в которых кристаллогидраты плавятся в своей кристаллизационной воде. При этом плавление может быть конгруэнтным и инконгруэнтным. При конгруэнтном плавлении соль плавится, образуя ненасыщенный раствор. Раствор закипает, а температура повышается до тех пор,

пока раствор не достигнет насыщения. Далее раствор кипит при неизменной температуре, пока не останется сухая соль. На кривых  $T$  для таких кристаллогидратов первоначально наблюдается наклонная площадка, которая затем превращается в горизонтальную площадку. Примером может являться кристаллогидрат  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (рис. 38). При температуре 321 К происходит плавление кристаллогидрата. При температуре 383 К кристаллогидрат разлагается, плавится в своей кристаллизационной воде, и раствор закипает. Окончательное выкипание насыщенного раствора заканчивается при температуре 393 К.

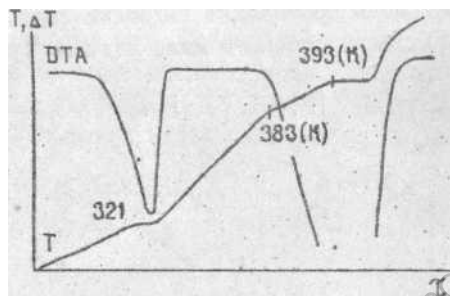


Рис. 38. Температурные кривые  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

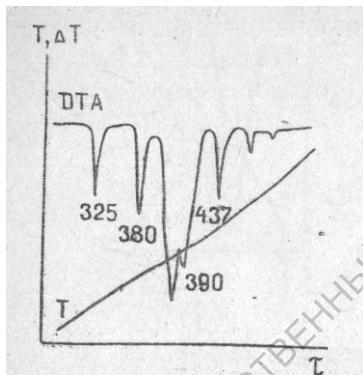


Рис. 39. Температурные кривые сульфата магния  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

При инконгруэнтном плавлении соль частично плавится, образуя безводную соль или низший гидрат и насыщенный по отношению к твердой фазе раствор. Типичная термограмма для таких кристаллогидратов приведена на рис. 39.

К третьему классу реакций дегидратации относятся реакции, когда разложение происходит при температуре, превышающей точку кипения насыщенного раствора. В этом случае раствор начинает выкипать немедленно и с большой скоростью. На температурных кривых эндотермический пик сопровождается понижением температуры на кривой  $T$  (волна перегрева) (рис. 40).

К четвертому классу реакций дегидратации относятся реакции, при которых потеря вода происходит в широком интервале температур. В этом случае вода входит в междоузлия кристаллической решетки соли, и такие фазы представляют собой твердые растворы внедрения, образующие цеолиты.

И, наконец, встречаются реакции, в которых одновременно с потерей воды происходит гидролиз соли. Температурные кривые таких солей очень сложны и мало изучены (рис. 41).

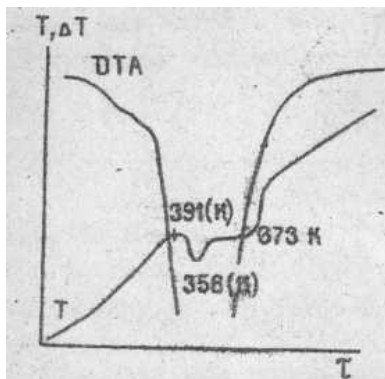


Рис. 40. Температурные кривые  $\text{Ge}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

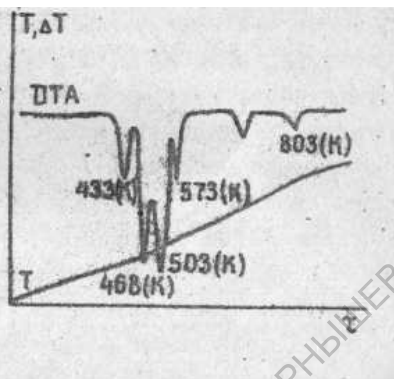


Рис. 41. Температурные кривые  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

### 3.7. Реакции соединения

К реакциям соединения относятся все реакции взаимодействия твердой фазы с газообразной и реакции между двумя или несколькими твердыми фазами. Это многочисленные процессы окисления, карбонизации, гидратаций и другие. На кривых ДТА во всех случаях будут наблюдаться пики, соответствующие экзотермическим превращениям. Например, на ДТА для карбоната железа после пика, соответствующего эндотермическому разложению карбоната, возникает пик, соответствующий экзотермическому процессу окисления (рис. 42).

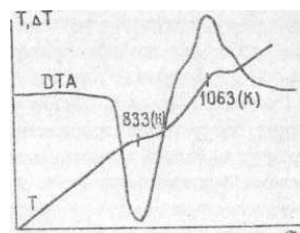
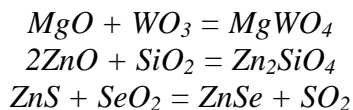


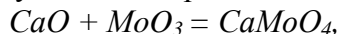
Рис. 42. Температурные кривые  $\text{FeCO}_3$

Интересными с точки зрения термического анализа являются реакции соединения двух и более твердых фаз. Рассмотрим некоторые реакции, происходящие в процессе термической обработки шихт, например,



и т.п.

Такие реакции называются твердофазными, но это не означает, что в них не участвуют газообразная или жидкая фазы. Например, молибдат кальция, получаемый по реакции





образуется при 873 К и в том случае, когда исходные фазы пространственно разделены. Это объясняется тем, что с оксидом кальция реагирует газообразный триоксид молибдена. Для осуществления такой реакции оказывается достаточным весьма малого давления насыщенных паров  $\text{MoO}_3$ , так как связывание триоксида молибдена приводит к понижению его парциального давления и к сдвигу равновесия  $\text{MoO}_3 (\text{тв}) \rightleftharpoons \text{MoO}_3 (\text{г})$  вправо.

Существуют реакции, при которых взаимодействие идет непосредственно между веществами, находящимися в твердом состоянии. Такой процесс возможен, когда атомы эффективных реагирующих веществ обладают при данной температуре высокой подвижностью и между ними происходит обмен местами. Температура, при которой амплитуда колебаний атомов достигает необходимой для этого величины, называется температурой разрыхления кристаллической решетки, или температурой Таммана. Для большинства солей она составляет примерно одну и ту же долю от абсолютной температуры плавления  $T_p = 0,57 T_{\text{пл}}$ .

Обычно твердофазная реакция между двумя веществами начинается с того, что одно из них, обладающее более низкой температурой плавления, «покрывает» второе, как бы растекаясь по его поверхности. Очевидно, что чем мельче зерна реагирующих веществ, тем больше будет поверхность соприкосновения между ними и тем быстрее пойдет реакция. Можно ожидать, что в тех случаях, когда не происходит межзеренной рекристаллизации и спекания, гранулометрический состав образующегося люминографа будет определяться главным образом размерами зерен более тугоплавкого компонента, в который проникают атомы «покрывающего» его менее тугоплавкого вещества. Такая закономерность действительно наблюдается при синтезе галофосфата кальция прокаливанием шихты, состоящей из  $\text{CaHPO}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{CaF}_2$ . Определяющими здесь являются размеры зерен  $\text{CaHPO}_4$ , который теряет воду и превращается в пирофосфат:



взаимодействующий затем с  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{CaCl}_2$  ( $\text{CaF}_2$ ):



По аналогичному механизму протекает и процесс образования твердых растворов в системе  $\text{ZnS—CdS}$ . В этом случае роль «покрывающего» агента выполняет сульфид кадмия. Направление реакции в тех случаях, когда в ней участвуют растворенные

вещества, определяется уравнением

$$\Delta G = \Delta G_0 + RT \ln \prod_{ij} \frac{a_j^{v_j}}{a_i^{v_i}}$$

Здесь  $a_i$  и  $a_j$  - активности растворенных веществ,  $v_i$  и  $v_j$  - соответствующие стехиометрические коэффициенты, индексы  $i$  и  $j$  относятся к исходным веществам и продуктам реакции, соответственно,  $\Delta G_0$  - стандартный изобарный потенциал реакции,  $\Pi$  - знак произведения. Реакция идет до тех пор, пока произведение активностей не достигнет такой величины, при которой  $\Delta G$  обращается в нуль. Если же имеет место твердофазная реакция, участники которой не образуют друг с другом твердых растворов, то все  $a_i$  и  $a_j$  равны единице, и величина  $\Delta G$ , совпадающая в этом случае с  $\Delta G_0$ , не изменяется в процессе реакции. Поэтому такие твердофазные реакции идут в одном направлении до конца. Это направление определяется знаком  $\Delta G_0$ . Поскольку главной составной частью величины  $\Delta G_0$  является энтальпия процесса, то обычно именно от ее знака зависит направление реакции. Это означает, что твердофазные реакции, как правило, идут в сторону убыли энтальпии, сопровождаясь выделением теплоты, то есть являются экзотермическими. На кривых ДТА им будет соответствовать пик, обращенный вершиной вверх.

В отличие от теплового разупорядочивания решетки, распределения веществ между двумя фазами и реакциями в растворах, сопровождающихся смещением и соответствующим возрастанием энтропии, здесь не происходит никаких процессов, которые могли бы компенсировать поглощение теплоты увеличением энтропии, и в связи с этим эндотермические твердофазные реакции неосуществимы.

На рис. 43 приведена кривая ДТА смеси 65% мол. ZnO и 35 мол.% SiO<sub>2</sub>. Из рисунка видно, что процесс взаимодействия экзотермичен, и реакция образования Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> протекает в интервале температур 1003 – 1038 К.

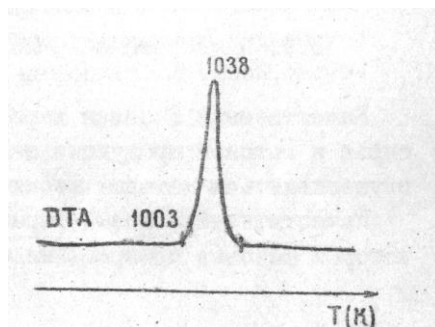


Рис. 43. Кривая ДТА механической смеси ZnO и SiO<sub>2</sub>

Другая особенность твердофазных реакций заключается в малой скорости их протекания. Скорость может стать ничтожной и определяться лишь скоростью диффузии продуктов реакции. Поэтому реализовать термодинамическую возможность доведения твердофазных реакций до конца часто довольно затруднительно. Ввиду замедленности таких реакций практически можно и не обнаружить их с помощью температурных кривых.

### 3.8. Реакции обмена

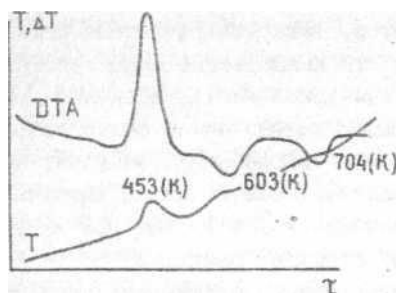


Рис. 44. Температурные кривые смеси  $TlNO_3$  и  $KI$

Реакции обмена относятся к классу твердофазных реакций, идущих быстро и до конца. Так, смесь нитрата таллия и иодида калия дает при нагревании значительный экзотермический эффект около 453 К, соответствующий образованию иодида таллия и нитрата калия (рис. 44). Следующие эндотермические эффекты при 603 и 704 К соответ-

ствуют плавлению двух несмешивающихся в жидком состоянии нитрата калия и иодида таллия. Причина взаимодействия при 453 К легко может быть объяснена появлением жидкой фазы, являющейся эвтектикой нитратов таллия и калия. Следует также отметить, что скорость твердофазных реакций может существенно возрасти в отсутствие жидкой фазы, например, при температурах полиморфных превращений, когда наблюдается максимальное «разрыхление» кристаллической решетки.

### 3.9. Качественный и количественный термический анализ

Качественная фазовая характеристика веществ, а также исходного сырья и готовой продукции заводского производства может с успехом осуществляться методом термического анализа.

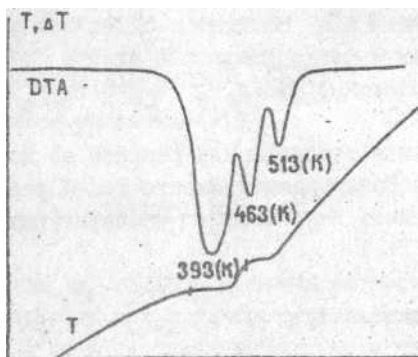


Рис. 45. Температурные кривые механической смеси  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Качественный фазовый термический анализ основан на том, что некоторые фазовые превращения остаются неизменными по температуре независимо от того, находится фаза в чистом виде или в смеси с другими фазами. Таким образом, при нагревании смеси двух веществ, обладающих термическими эффектами, не совпадающими по температуре, эти фазы могут быть

определены. Например, из рис. 45 видно, что кривые ДТА обнаруживают эндотермические эффекты дегидратации  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в интервале температур 393-463 К и полиморфного превращения сульфата натрия (513 К). Определить наличие тех или иных фаз удается и в более сложных системах. Совпадение температур некоторых эффектов для ряда фаз, имеющих по нескольку эффектов, не вызывает серьезных опасений, так как другие фазовые превращения позволяют эти фазы идентифицировать. Однако, если фазы имеют только эффекты, накладывающиеся друг на друга, то возникает определенная трудность при проведении фазового анализа. Если оба эффекта одинаковы по знаку, то на температурных кривых получится один необычно большой пик. Если же эффекты противоположны по знаку, то они будут взаимно уменьшать размеры соответствующих отклонений на кривой ДТА, и пик может полностью исчезнуть. Другим фактором, затрудняющим проведение фазового анализа, является гомогенизация системы. В этом случае из-за образования твердых растворов температуры соответствующих тепловых эффектов могут значительно изменяться, а иногда пики полностью исчезают. На рис. 46 приведены кривые ДТА механической смеси карбонатов бария и стронция и, для сравнения, кривые ДТА индивидуальных карбонатов. Из этого рисунка видно, что в процессе термических исследований происходит гомогенизация системы и пик, соответствующий полиморфному превращению индивидуального карбоната стронция на кривой ДТА механической смеси, отсутствует.

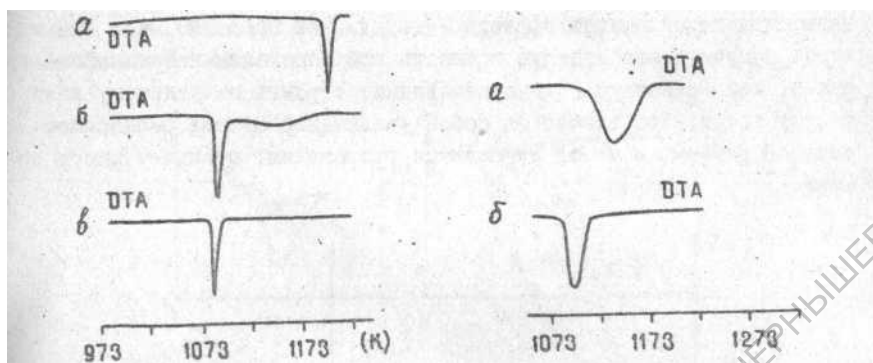


Рис. 46. Кривые ДТА карбоната стронция (а), механической смеси карбонатов бария и стронция 1:1 (б) и карбоната бария (в)

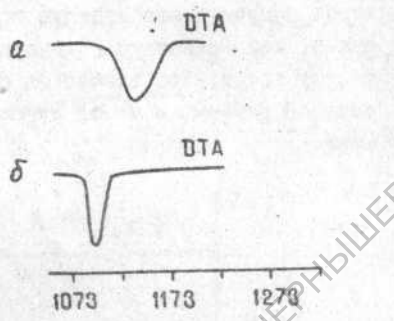


Рис. 47. Кривые ДТА карбоната кальция с изоморфной примесью 5 % мол. карбоната бария (а) и карбоната кальция (б)

Может изменяться и температура разложения фазы при образовании твердых растворов. Разложение карбоната кальция с изоморфной примесью карбоната бария совершается при более высокой температуре (рис. 47). Наконец, химическое взаимодействие веществ, находящихся в смеси, приводит к значительному изменению характера температурных кривых, появлению новых пиков, соответствующих экзотермическим и эндотермическим процессам, и исчезновению пиков, характерных для индивидуальных фаз. Однако это не всегда является недостатком при проведении фазового анализа. Иногда само взаимодействие может оказаться интересным явлением, позволяющим делать определенные заключения. В связи с этим целесообразно намеренно вводить некоторые вещества, чтобы заставить их реагировать с определяемой фазой.

В основе количественного фазового анализа лежит зависимость величины пика, соответствующего термическому эффекту от массы фазы:

$$\Delta S = K \cdot m$$

Здесь  $\Delta S$  - площадь пика, соответствующего термическому эффекту, определяемая с помощью планиметра,  $m$  - масса фазы,  $K$  - коэффициент пропорциональности. Коэффициент пропорциональности не является величиной постоянной и зависит как от условий проведения анализа, так и от физико-химических свойств

фазы.

Одним из основных способов количественного определения фазы является метод калибровочной кривой, построенной в координатах площадь пика термического эффекта - масса фазы (рис. 48, а). Для того чтобы получить необходимую точность при определении массы фазы в смеси, калибровочную кривую необходимо строить по большому количеству точек. Это влечет за собой увеличение объема экспериментальной работы, и метод становится громоздким, отнимает много времени.

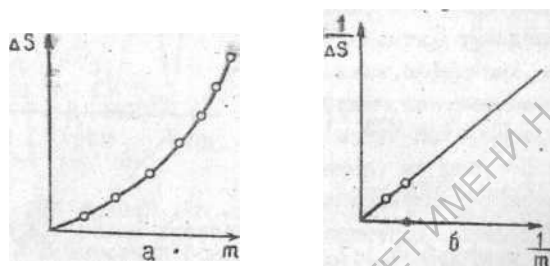


Рис. 48. Зависимость между площадью пика термического эффекта и массой фазы: а - в координатах  $\Delta S$ - $m$ , б - в координатах  $\frac{1}{\Delta S}$  -  $\frac{1}{m}$

Построение калибровочной кривой по небольшому числу точек возможно, если использовать уравнение

$$\frac{1}{\Delta S} = A + B \frac{1}{m}$$

Здесь  $A$  и  $B$  - некоторые постоянные,  $m$  - масса фазы. Из этого уравнения ясно, что между величинами, обратными  $\Delta S$  и  $m$  должна существовать прямолинейная зависимость. Построение прямолинейного калибровочного графика дает практическую возможность ограничиться небольшим количеством точек, сохраняя при этом требуемую точность определений (рис. 48, б). Это уравнение выведено в предположении, что теплофизические свойства эталона и фазы не зависят от температуры и диффузия продуктов реакции не оказывает влияние на температурное поле образца. Имеются и другие методы количественного фазового анализа, описание которых можно найти в специальной литературе. С целью получения воспроизводимых результатов при проведении количественного термического анализа необходимо обеспечивать постоянство факторов, влияющих на величину площади

термического эффекта.

Кроме того, следует учитывать, что пики некоторых фазовых превращений непригодны для использования в качестве аналитических. К таким относятся, например, пики, соответствующие потере адсорбционной воды. Площадь таких пиков будет меняться от времени выдержки в атмосфере.

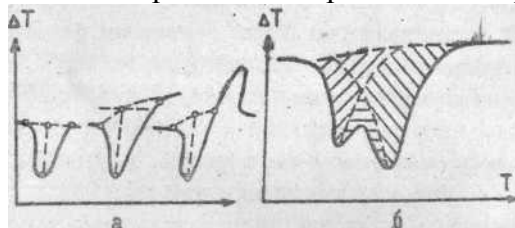


Рис. 49. Измерение площади термического эффекта: а - эффекты не перекрываются, б - эффекты перекрываются

Большая трудность может возникнуть также при замере площадей пиков, что вносит в результаты количественного фазового анализа дополнительные осложнения. Часто неточность определения площадей связана с трудностями проведения ограничивающих линий, особенно при определении границ двух перекрывающихся эффектов (рис. 49).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Берг Л.Г. Введение в термографию. М.: Наука, 1969. – 396 с.
2. Топор Н.Д. Дифференциально-термический и термовесовой анализ минералов. М.: Недра, 1964. – 158 с.
3. Пилоян Г.О. Введение в теорию термического анализа. М.: Наука, 1964. – 232 с.
4. Большаков А.Ф., Дмитриенко А.О. Термический анализ материалов электронной техники. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та. 1990. – 86 с.
5. Уббелюде А. Плавление и кристаллическая структура. М.: Мир, 1969. – 419 с.



**ПРОГРАММА КУРСА**

Сущность, цели и задачи термического анализа. Т- анализ. Виды температурных кривых. Недостатки Т- анализа. Дифференциально-термический анализ и его преимущества. Пирометр Н.С. Курнакова. Дифференциальные термопары. Типы термопар: ХК-хромель-капелевая (Cr-Cu), ХА- хромель- алюмелевая (Cr-Al) и ПП-платино-платинородиевая (Pt-Pt-Rh). Температурные интервалы их использования. Эталонное вещество. Требования, предъявляемые к эталону. Недостатки метода ДТА.

Дериватограф. Особенности изучения процесса термического разложения с помощью дериватографа в отличие от изучения процесса на пирометре Курнакова. Получение кривых изменения массы термогравиметрической ТГ и дифференциально-термогравиметрической ДТГ. Факторы, влияющие на вид кривой дифференциально- термического анализа (ДТА):

Соотношения между теплоемкостью и теплопроводностью исследуемого вещества и эталона.

Навеска исследуемого вещества.

Скорость нагрева печного пространства.

Форма и материал тигля.

Влияние атмосферы в печном пространстве.

Классификация физико-химических процессов по знаку и величине теплового эффекта.

Процессы, протекающие без изменения валового состава:

- превращения обменного типа в твердой фазе
- плавление, полиморфное превращение
- образование и распад твердых растворов
- кристаллизация аморфного порошка
- возгонка, кристаллизация из стеклообразного состояния.

Химические реакции, при которых меняется не только валовый, но и химический состав:

- реакции термического разложения
- реакции соединения (окисление, карбонизация, гидратация)

Величина теплового эффекта.

Качественный и количественный термический анализ.

Определение качественного состава одно или двух компонентной системы по температурам плавления, полиморфного превращения, температуре образования или распада твердого раствора.

Ограничения, накладываемые на использование качественного термического анализа.

Количественный термический анализ. Построение градуировочной кривой.

Методы измерения площади профиля теплового эффекта на кривых ДТА:

- планиметрически,
- вычислением произведения высоты пика на полуширину,
- путем вырезания его по контуру после перерисовывания на кальку с последующим взвешиванием кальки на аналитических весах.

Определение величины теплового эффекта физико-химических превращений. Возможности применения метода термического анализа:

Установление последовательности протекания физико-химических процессов: дегидратация, существование безводной соли, начало разложения и т.д.

Построение диаграмм состояния многокомпонентных систем.

Установление весовых форм при разложении кристаллогидрата оксалата кальция. Определение степени разложения по дериватограмме оксалата кальция. Оформление результатов термического анализа.