



**Методические указания для выполнения  
лабораторной работы  
«Метод термического анализа»**

**по дисциплине  
«Инструментальные методы исследования  
в химической технологии»**

Энгельс 2026

**Энгельсский технологический институт (филиал  
федерального государственного бюджетного образовательного  
учреждения высшего образования «Саратовский государственный  
технический университет имени Гагарина Ю.А.»**

## **Методические указания для выполнения лабораторной работы**

### **«Метод термического анализа»**

по дисциплине «Инструментальные методы исследования  
в химической технологии»  
для студентов направлений  
18.04.01 – Химическая технология,  
профиль «Химическая технология композиционных материалов и покрытий»  
очной формы обучения

## СОДЕРЖАНИЕ

	с.
Введение	4
1 Основы теории термического анализа	5
1.1 Общая классификация методов термического анализа	8
2 Дифференциально-термический анализ	9
2.1 Влияние различных факторов на ДТА-кривые	11
3 Термогравиметрический анализ	14
3.1 Факторы, влияющие на ТГ-кривые	15
4 Дифференциально-сканирующая калориметрия	16
5 Анализ термогравиметрических кривых	18
5.1 Качественная оценка ТГ кривых	18
5.2 Количественная оценка термогравиметрических кривых	20
6 Лабораторная работа	20
Контрольные вопросы	22
Литература	24
ПРИЛОЖЕНИЕ	25

## Введение

Эффективность использования минерального сырья (МС) во многом определяется применением широкого комплекса физических, химических, физико-химических, минералогических методов. Среди них метод термического анализа (ТА) является источником ценной и в ряде случаев уникальной информации о составе, структуре различных видов МС и их влиянии на свойства самого сырья и материалов на его основе.

Термоаналитические методы применяются при регистрации фазовых превращений, для сравнительной оценки физико-химических, литологических, структурных и технологических характеристик, как прогнозные критерии оценки качества минерального сырья. В технологии это многочисленные примеры моделирования технологических процессов и прогноза термического поведения высокотемпературных фаз при нагревании шихты до 1000-1500°С. При исследовании фазового состава и процессов, происходящих при переработке минерального сырья, целесообразно использовать комплекс аналитико-минералогических методов, среди которых методы ДТА, ДСК и ДТГ занимают особое место, позволяя непрерывно и одновременно определять изменение массы и тепловые эффекты (их величину и направление), температуры начала и завершения превращений в различных режимах нагрева образца. С помощью метода термического анализа проводится определение содержания термоактивных фаз, адсорбционной способности, термической устойчивости минеральных структур, изучение механизма процессов водопоглощения и дегидратации, регистрация процессов плавления, кристаллизации, декрепитации. В последние годы метод используется для разбраковки минерального сырья по технологическим сортам и группам, прогноза качества готовой продукции, корректировки состава керамики, контроля и управления температурным режимом обжига полиминеральных глин, контроля температурного режима обогащения железоксидных природных соединений.

При сохранении общих принципов проведения тех или иных видов анализа в последнее время существенно изменилась приборная база. Современная техника для проведения физико-химического анализа обеспечивает более высокую точность измерений и чувствительность метода анализа, позволяет проводить обработку данных с помощью прикладных программ, предусматривает сочетание нескольких методов при исследовании образца с применением единого приборного комплекса, что расширяет возможности исследователя

## 1. Основы теории термического анализа

Термический анализ (ТА) – метод исследования физико-химических и химических превращений, происходящих в веществе в условиях программированного изменения температуры. Термин «термический анализ» охватывает ряд методов, в которых физическое состояние вещества и (или) продуктов его реакций измеряется как функция температуры, в то время, как вещество подвергается воздействию температуры. Поэтому, под термическим анализом, понимается совокупность методов регистрации температуры произвольно выбранной точки в исследуемом веществе или какой-либо функции от температуры при непрерывном нагреве или охлаждении вещества по определенной программе. В геологической литературе, ТА определяется как «физический метод исследования свойств минералов и процессов, происходящих в веществе при нагревании или охлаждении. Заключается в регистрации и последующем анализе кривых, показывающих зависимость температуры выбранной точки в исследуемом веществе (или какой-нибудь функции от этой величины) от времени или температуры внешней среды, при непрерывном изменении последней по заданному закону».

Являясь одним из методов физико-химического анализа и определяющий температуры фазовых превращений, ТА имеет основное значение как метод качественного и количественного фазового анализа) определяющий температурные интервалы, в которых в которых превращения протекают наиболее интенсивно. Наличие и тепловой характер процессов регистрируется по отклонениям скорости нагревания (охлаждения) вещества от заданной программы.

Совместно с ТА может проводиться измерение и регистрация любых физических или физико-химических характеристик вещества с целью установления природы наблюдаемого процесса. Такое сочетание методов называется «комплексным термическим анализом». В последнее время (в связи с появлением аппаратуры нового поколения) употребляется термин «совмещенный» ТА, реже - «синхронный» ТА. При комплексном исследовании вещества термин «совмещенный» следует использовать при одновременном применении двух или более методов исследования одного и того же образца; тогда термин «комбинированный» будет означать применение отдельных образцов для каждого метода. Для указания на выполнение термического анализа в комплексе с тем или иным дополнительным исследованием дается либо развернутая характеристика метода, либо его установленное сокращение, если оно существует, например, «ДТА-ТГ-ДТГ».

Принципиальная схема простейшего термоаналитического устройства представлена на рис. 1. Она используется практически во всех вариантах термоанализа.

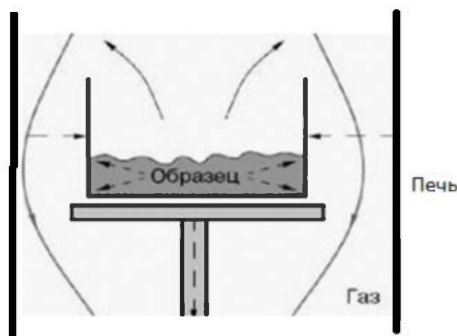


Рисунок 1. Термоаналитическая ячейка

В большинстве случаев образец находится внутри тигля, который, в свою очередь, находится в контакте с сенсором, измеряющим соответствующее свойство. При линейном изменении температуры окружающей среды датчик фиксирует изменения свойств образца и конвертирует их в электрический сигнал. Выходной сигнал с датчика усиливается и подается на запоминающее устройство. При этом датчик фиксирует температуру в течение всего процесса в непосредственной близости от образца. Система датчиков с образцом (ячейка) находится внутри печи в заданной атмосфере. Управление печью осуществляется программно, и в зависимости от требований экспериментатора температуру печи можно увеличивать, уменьшать или поддерживать постоянной. Зависимость измеренного свойства от температуры, записанная датчиками, после обработки выводится на экран компьютера и представляет собой термоаналитическую кривую. Температура образца или время нагрева откладывается по оси абсцисс, а зависящая от температуры величина – по оси ординат. Такой график называется термограммой (рис. 2).

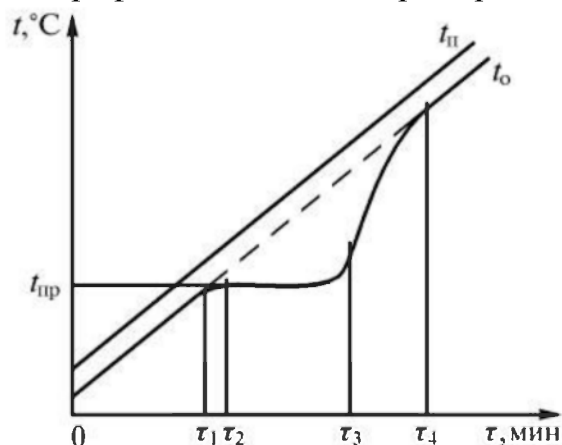


Рисунок 2. Термограмма изотермического превращения при нагреве  $t_p$ ,  $t_o$ ,  $t_{пр}$  - температуры печи, образца и процесса

Метод вначале был применен для изучения диаграмм состояния металлов и сплавов, а затем применен для испытания глинистых минералов и пород. С 1939 г. метод термического анализа применяется для исследования наравне с рентгеновскими исследованиями.

На рис.2 показана термограмма изотермического превращения при медленном нагреве, протекающего с поглощением теплоты.

На кривой нагрева образца можно выделить следующие участки:

- $0-t_1$  – нагрев образца с постоянной скоростью. Вся теплота, передаваемая от печи к образцу, расходуется на его нагрев;

- в момент  $t_1$  начинается превращение в поверхностном слое образца, часть подводимой теплоты затрачивается на превращение, скорость нагрева уменьшается до момента  $t_2$ , температура термопары, находящейся на оси образца, отстает от температуры его поверхности;

- начиная с момента  $t_2$ , превращение охватывает все большую часть объема, вся подводимая теплота расходуется на превращение, температура образца остается постоянной;

- разность температур между печью и образцом  $t_p - t_0$  возрастает во время превращения вплоть до момента его завершения  $t_3$ , поэтому после завершения превращения наблюдается период ускоренного нагрева образца  $t_3 - t_4$ . По мере уменьшения разности температур  $t_p - t_0$  скорость нагрева уменьшается, поэтому моменту  $t_3$  соответствует перегиб кривой  $t_0(t)$ ;

- с момента  $t_4$  устанавливается постоянство разности температур между печью и образцом и дальнейший нагрев происходит с постоянной скоростью.

Количество исходной фазы (или фаз) непрерывно уменьшается по мере развития превращения – уменьшается и количество поглощенной теплоты. Это приводит к началу повышения температуры образца до окончания превращения и к «скруглению» конца площадки. Отчетливая горизонтальная площадка (рис.3) на термограмме получается лишь в том случае, когда вся подводимая теплота расходуется на превращение, а его объемная скорость постоянна. Ускорение нагрева может вызвать увеличение скорости превращения, но лишь до некоторого предела, определяемого особенностями его кинетики. Поэтому при быстром нагреве вместо горизонтальной площадки на термограмме может наблюдаться наклонный участок (рис. 3,б).

Вид термограмм экзотермического процесса определяется скоростью выделения теплоты. Аналогичные термограммы получаются и при охлаждении образцов (рис. 3,а).

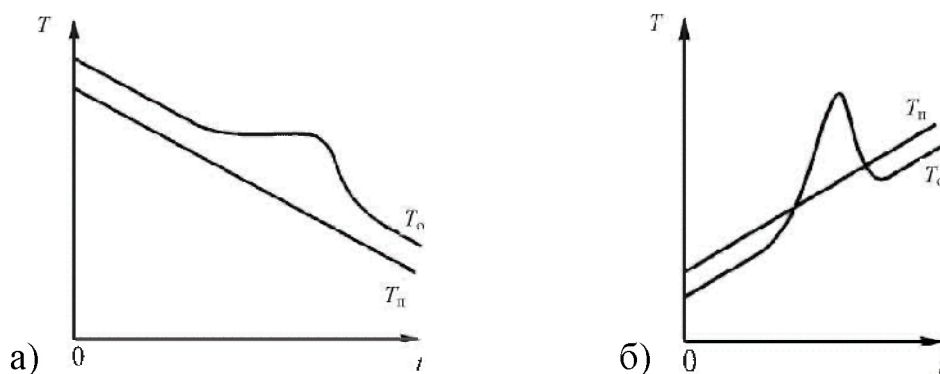


Рисунок 3. Термограммы экзотермических превращений при: а - охлаждении (изотермическое превращение); б – нагреве (быстрое превращение)

При исследовании превращений в твердом состоянии обычно применяют образцы с отношением высоты к диаметру от 1 до 2. Масса образца находится в пределах от нескольких граммов до нескольких десятков граммов, иногда до 150–200 г. Внутри печи (нагревателя) устанавливают тигель с образцом, температуру которого измеряют термопарой.

### 1.1 Общая классификация методов термического анализа

В настоящее время термические методы анализа представляют собой широко распространенные, простые и надежные способы исследования и контроля материалов. Без них невозможно обойтись ни в химии, ни в геологии, ни в физике, ни в технике, если приходится исследовать новые материалы или вещества, их составляющие. В табл.1 представлены наиболее известные термоаналитические методы.

Таблица 1 – Виды термического анализа

Метод	Измеряемое свойство	Область применения
Термогравиметрия	масса	распад фазы, дегидратация, окисление
Дифференциальный термический анализ и сканирующая калориметрия	температурная разность между стандартным и исследуемым веществами	температуры и теплоты фазовых переходов и химических реакций, теплоемкость
Термомеханический анализ	деформации	механические изменения, деформации анализ газовой выделения состав газовой фазы разложение, катализ и поверхностные реакции
Термооптометрия	оптические свойства	фазовые изменения, поверхностные реакции, цветовые изменения
Диэлектрический термический анализ	диэлектрическая проницаемость	фазовые изменения, изменения в полимерах
Особые методы		

Синхронный анализ	объединены два и более методов изучения образца одновременно термоанализ с заданной скоростью процесса скорость изменения свойства поддерживается постоянной
Ультразвуковой анализ	фазовые переходы вещества в процессе нагрева

Основными методами термического анализа являются дифференциально-термический, термогравиметрический и дифференциальная сканирующая калориметрия.

### 3 Дифференциально-термический анализ

Дифференциальный термический анализ (ДТА) основан на регистрации разности температур исследуемого вещества и инертного образца сравнения при их одновременном нагревании или охлаждении. При изменении температуры в образце могут протекать процессы с изменением энтальпии, как например, плавление, перестройка кристаллической структуры, испарение, реакции дегидратации, диссоциации или разложения, окисление или восстановление. Такие превращения сопровождаются поглощением или выделением тепла, благодаря чему температура образца и эталона начинают различаться. Этим методом удается зафиксировать даже малые изменения температуры образца, благодаря конструкции прибора, а именно тому, что регистрирующие термопары от образца и эталона соединены навстречу друг другу. Повышенная чувствительность дифференциального метода позволяет исследовать образцы малого веса (до нескольких мг).

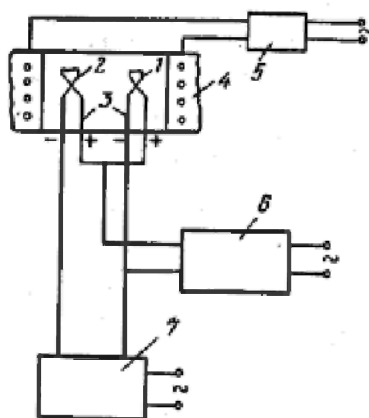


Рисунок 4 - Схема установки дифференциально-термического анализа.

Установка для ДТА (см. рис.4) состоит из печи 4, в которую помещаются два тигля с исследуемым 1 и эталонным 2 образцами, снабженные термопарами 3; устройства для регулировки скорости нагрева печи 5 и прибором

ров, фиксирующих температуру исследуемого образца **6** и разность температур между эталонным и исследуемым образцами **7**. Для измерения разности температур термопары эталонного и исследуемого образцов соединяются встречно. Результирующая термоЭДС будет равна в этом случае разности термоЭДС соединенных термопар. При одинаковой температуре двух образцов выходной сигнал будет равен нулю, а при протекании эндо- и экзотермических реакций в исследуемом образце на кривой при соответствующих температурах появляются пики, направленные в противоположные стороны.

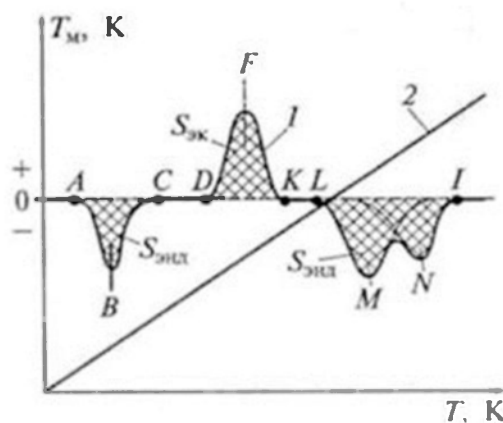


Рисунок 5 - Кривая ДТА (1) испытываемой пробы материала и линия (2), показывающая изменение температуры печи

На рис. 5 приведены кривая ДТА 1 испытываемого материала и линия 2, характеризующая темп нагрева печи ( $T$  – температура печи,  $T_m$  – температура материала). Часть кривой 1, совпадающая с горизонталью 0, называется основной линией и соответствует значению  $\Delta T = 0$ . Эндотермический максимум на кривой ДТА находится внизу, а экзотермический максимум – вверху от основной линии. Экстремальные значения на кривой ДТА – точки B, F, M и N характеризуют температуру материала  $T_{max}$ , при которой соответствующий процесс (испарение, окисление и т.д.) протекает с наибольшей скоростью. Точки A, D и L характеризуют температуру материала в начале процесса  $T_n$ , а точки C, K и I

температуру его в конце процесса  $T_k$ . На участке LM кривой NI есть перегиб, который обусловлен наложением двух эндотермических эффектов. Площади  $S_{эк}$  и  $S_{энд}$  (заштрихованы) являются количественной мерой вещества материала, вызвавшей появление того или иного эффекта. Чем больше площади  $S_{эк}$  и  $S_{энд}$ , тем больше затрачивается или выделяется тепловой энергии, вызывающей соответствующий эффект при данной температуре материала.

Недостатки ДТА:

- точечный контакт между термопарой и тиглем;

- низкая воспроизводимость базовой линии;
- низкая точность при определении энтальпии;
- значительно влияние конвекции излучения на теплообмен;
- ограниченная воспроизводимость и точность калибровки энтальпии;
- оценка  $c_p$  вовсе неточна.

Преимущества ДТА:

- возможны большие массы навесок (важно для неомогенных материалов до 50 г);
- легкое позиционирование образца.

### 3.1 Влияние различных факторов на ДТА-кривые

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

#### *1. Различие удельной теплопроводности образца и эталона*

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

#### *2. Различие в теплоемкости и массе образца и эталона*

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

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

#### *3. Форма и материал тиглей*

Форма тиглей оказывает большое влияние на интенсивность и площадь получаемых пиков. Оптимальной считается шаровидная или грушевидная формы тиглей, причем спаи термопар должны располагаться в геометриче-

ском центре тяжести тиглей, то есть в точке с минимальной температурой нагрева, а холодные спаи находятся под горячими. Увеличение радиуса тигля (от центра до боковой стенки) вызывает изменение формы кривой ДТА вследствие возникновения разности температур в образце в начале реакции и запаздывание возврата к базовой линии в конце реакции. С увеличением радиуса становится более выраженной S-образная форма переднего фронта пика.



Рисунок 6 – Тигли для термического анализа

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

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

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

#### *4. Величина навески и дисперсный состав вещества*

При сравнении кривых, полученных с большими и малыми навесками на одном и том же образце, можно наблюдать для больших навесок большие площадки, соответствующие фазовому превращению, но с явно сглаженными

ми углами начала и конца процесса. Для малых навесок наблюдается меньшие площадки, но с более резко выраженными углами. Объясняется это тем, что в процессе нагревания больших навесок равномерный поток тепловой энергии от периферии к центру продолжается до тех пор, пока не будет достигнута температура фазового превращения вещества на периферии. Вся поступающая тепловая энергия при этой температуре расходуется на этот процесс, стационарный тепловой поток нарушается и скорость нагрева вещества, находящегося около рабочего слая термпары, замедляется. Кроме того, при больших навесках очень часто на дифференциальной кривой ДТА наблюдается полное или частичное наложение эффектов, которые отвечают фазовым превращениям, протекающим при сравнительно близких температурах. Уменьшение навесок позволяет разделить такие эффекты.

Степени дробления, а также способу измельчения материала (истирание, настриг и т.п.) в ДТА придается большое значение, так как в результате сухого истирания многих минералов происходит уменьшение степени совершенства или разрушение их структуры и появляется аморфный компонент. При длительном измельчении минералов, например группы каолинита, слюд, серпентина, хлоритов, сульфатов (гипс) и др., то есть минералов содержащих конституционную воду, их можно даже без нагревания дегидратировать и частично или полностью разрушить кристаллическую решетку, то есть изменить структуру и физико-механические свойства. Эти минералы теряют конституционную воду и приобретают адсорбционную, они становятся рентгеноаморфными.

#### *5. Скорость нагрева*

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

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

### 6. Усадка и вспучивание образцов

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

Частичное устранение усадочных явлений и вспучивания образца в процессе термоанализа возможно путем разбавления исследуемого вещества инертным материалом (например,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

## 3 Термогравиметрический анализ

Термогравиметрия (ТГ) – метод термического анализа, при котором регистрируется изменение массы образца в зависимости от температуры. Получаемая зависимость позволяет судить о термоустойчивости и составе вещества в начальном состоянии, на промежуточных стадиях процесса и о составе остатка. Метод эффективен при условии, что образец выделяет летучие вещества в результате физических или химических процессов в нем. В конструкцию приборов термогравиметрии входят термовесы, с помощью которых непрерывно измеряется масса образца, при этом образец нагревается (рис.7).

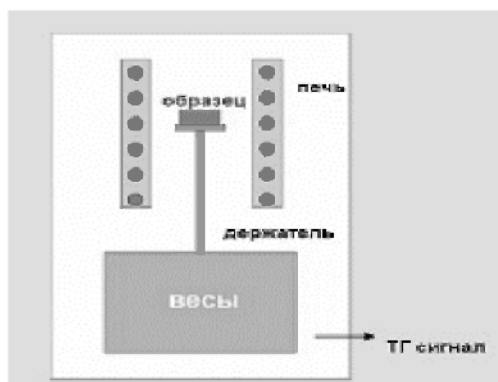


Рисунок 7 - Схема установки для проведения ТГ анализа

Этот метод анализа заключается в наблюдении массы исследуемой навески вещества при изменении её температуры. Результатом анализа являются ТГ-кривые — зависимости массы навески (или изменения массы навески) от температуры или времени. Для интерпретации результатов ТГ-анализа необходима обработка ТГ-кривых. В частности, производная от ТГ-сигнала (скорость изменения массы), представляемая кривой ДТГ, позволяет устано-

вить момент времени или температуру, при которой изменение веса происходит наиболее быстро.

ТГ-анализ широко используется в исследовательской практике для определения температуры деградации полимеров, влажности материалов, доли органических и неорганических компонентов, входящих в состав исследуемого вещества, точки разложения взрывчатых веществ и сухого остатка растворенных веществ. Метод также пригоден для определения скорости коррозии при высоких температурах.

### 3.1 Факторы, влияющие на ТГ-кривые

Как и в любом другом методе измерений, в термогравиметрии существует много факторов, влияющих на характер, воспроизводимость и точность результатов эксперимента. Факторы, которые могут влиять на характер ТГ кривой можно разделить на две группы. Это факторы, связанные с измерительным прибором и факторы, связанные с характеристикой образца. К первым можно отнести скорость нагревания печи и скорость записи.

Многочисленные исследования показали, что  $(T_k - T_n)$  при быстром нагреве  $> (T_k - T_n)$  при медленном нагреве. Это значит, что для любого заданного интервала температур степень разложения одного и того же образца при медленном нагревании больше чем при быстром.

Как при быстром, так и при медленном нагревании скорость записи кривых изменения массы может заметно влиять на форму кривых. Так, например, с увеличением скорости записи, кривая реакции медленного термического разложения становится более полой. В том случае, когда за медленной реакцией следует быстрая, то при меньшей скорости записи они разделены менее четко.

Масса образца влияет на ход ТГ кривой:

- 1) вследствие отклонений измерения температуры образца от линейного закона при эндотермической или экзотермической реакции (чем больше масса образца, тем больше отклонение);
- 2) вследствие различий в скорости диффузии образующегося газа через пустоты между твердыми частицами;
- 3) вследствие существования больших градиентов температуры внутри образца, особенно если его теплопроводность низкая.

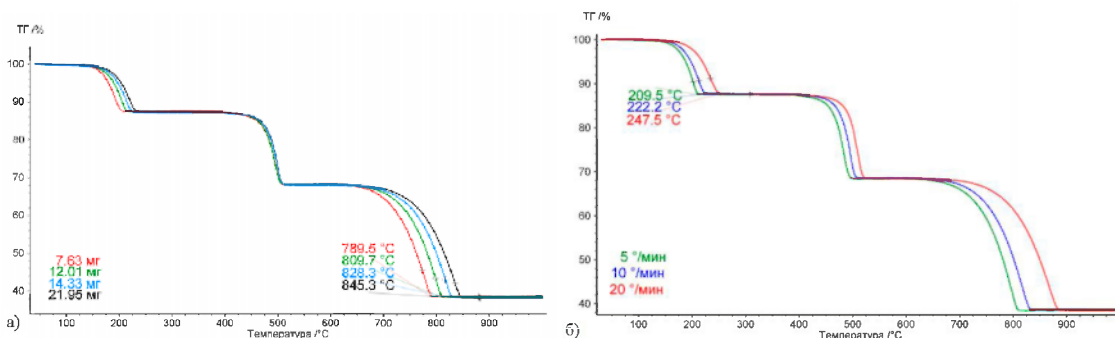


Рисунок 8 –Влияние массы навески (а) и скорости нагрева (б) на ТГ кривую  
Источником ошибок являются также:

- выталкивающая сила воздуха. Плотность газовой фазы убывает с возрастанием температуры. Так, например, при температуре 300 °С эта плотность и, следовательно, выталкивающая сила, действующая на образец уменьшается примерно в 2 раза по сравнению с соответствующими величинами при 25 °С. В атмосфере воздуха это приводит к кажущемуся изменению массы на  $\sim 0,6$  мг/см<sup>3</sup>;
- конвективные потоки и турбулентность в печи. Возможное кажущееся уменьшение массы обусловлено давлением на образец направленного вверх потока воздуха, а «увеличение» массы возможно из-за турбулентности воздушной струи;
- случайные колебания записывающего устройства и весов;
- индукционность печи;
- влияние электростатических сил на весы;
- измерение температуры и калибровка;
- химическое взаимодействие образца с материалом контейнера.

Для повышения точности термогравиметрических данных необходимо вводить поправки для учета ошибок, или, по крайней мере, приблизительно определить их величину.

#### 4 Дифференциально-сканирующая калориметрия

С помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) можно определить изменение температуры и энтальпии, происходящее в образцах твердых тел и жидкостей при их контролируемом нагреве или охлаждении. ДСК является наиболее часто используемым методом в термическом анализе. Быстрота получения результатов анализа, большое значение для решения исследовательских задач и контроля качества сырья и продукции, удобство в обращении обуславливают его универсальность. Многие стандарты (ASTM, DIN, ISO ) могут быть использованы в качестве руководства для калибровки прибора, а также для специальных применений, ориентирован-

ных на особые материалы, продукцию, или для оценки полученных результатов и их интерпретации. Типичные применения ДСК: плавление-кристаллизация, полиморфизм, фазовые диаграммы, переходы в жидких кристаллах, чистота материалов, кристалличность полукристаллических материалов, соотношение твердое тело-жидкость, фазовые переходы в твердом теле, переходы стеклования, удельная теплоемкость, структурообразующие реакции, окислительная стабильность, начало разложения.

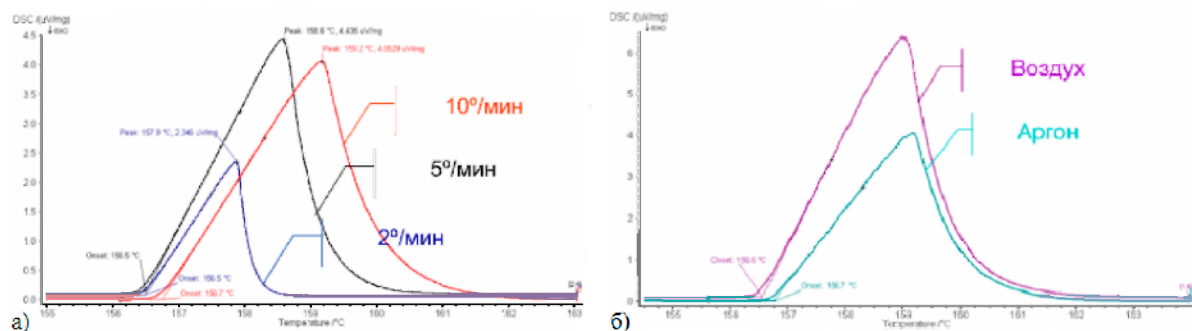


Рисунок 9 – Влияние скорости (а) и среды съемки (б) на ДСК-кривую

Принцип действия ДСК теплового потока основан на создании однородного температурного поля в печи калориметра (рис.10). В сенсоре, выполненном в форме диска, распространяются равные тепловые потоки, направленные к исследуемому образцу и к эталону. Если теплоемкости сторон образца и эталона различаются или, если в образце происходит поглощение или выделение тепла, т.е. изменение тепловых потоков вследствие фазовых переходов или реакций, то все это приводит к возникновению температурного градиента внутри сенсора, являющегося хорошим проводником. Чувствительные температурные сенсоры регистрируют эти градиенты и измеряют, таким образом, очень быстро и точно любое изменение тепловых потоков. Такие отклонения отображаются на горизонтальной базовой линии калориметра в виде экзотермических или эндотермических пиков или ступеней и образуют кривую дифференциального теплового потока.

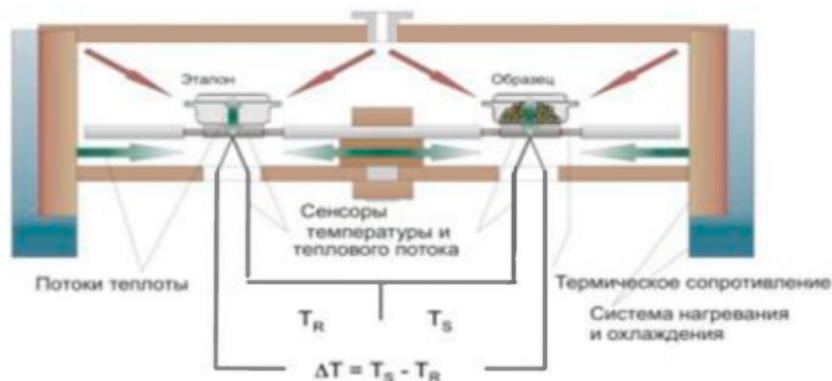


Рисунок 10 – Схема установки дифференциально-сканирующего калориметра

## 5 Анализ термогравиметрических кривых

### 5.1 Качественная оценка ТГ кривых

Качественный анализ ТГ кривых основан на двух принципах: принципе соответствия и принципе характеристичности.

Принцип соответствия заключается в том, что каждому изменению массы пробы в процессе нагревания (охлаждения) соответствует скачек на кривой ТГ.

Принцип характеристичности заключается в том, что температурный интервал и количество изменения массы для каждого вещества строго характерны.

Все вещества имеют индивидуальную термическую характеристику, которая отражает его поведение при нагревании (охлаждении), зависящее от состава, свойств, структуры, механизма и кинетики превращения.

Таким образом, по кривой можно получить качественную характеристику исследуемого вещества.

Под качественным фазовым анализом подразумевается определение отдельного минерального вида или его разновидностей по термическим характеристикам. Качественный фазовый анализ основывается на том, что термические эффекты и характерные для них температуры остаются неизменными независимо от того, находится ли вещество в чистом виде или смеси с другими веществами, если только они не вступают между собою при температурах анализа в химическую реакцию и не образуют твердых растворов.

Процесс ТГ анализа состоит в основном из двух этапов:

- 1) техническое выполнение анализа и запись кривой;
- 2) расшифровка кривой.

При анализе термограмму исследуемого вещества сравнивают с кривыми «стандартов» - чистых минералов (солей) и по характерным термическим эффектам определяют присутствие их в исследуемом материале. Кривые «стандартов» приводятся в соответствующих справочниках.

Можно пользоваться также справочными таблицами, в которых для различных минералов указаны характерные термические эффекты, соответствующие им температурные интервалы, а также изменение веса.

Таким образом, при проведении качественного анализа, необходимо на полученной экспериментальной ТГ кривой определить температуру начала и конца эффекта. По полученным данным по справочнику или по таблицам определяется природа исследуемого вещества. Например, если при проведении термогравиметрического анализа была получена ТГ кривая, на которой поте-

ря веса соответствует трем температурным интервалам: 170 – 210; 400 – 450; 500 – 530 °С, то сравнение полученных данных с таблицей, указывает на то, что исследуемым веществом является гидрокарбонат магния.

Большие затруднения при проведении качественного анализа вызывает интерпретация термограмм веществ, имеющих сходные термические характеристики. Следует отметить, что для выявления качественного состава веществ используется не один какой-либо метод, а несколько. Так, термогравиметрия, как правило, применяется одновременно с методом ДТА.

#### *Расшифровка кривых*

Характерными геометрическим элементами термогравиметрической кривой (ТГ) для одностадийного разложения (рис. 11) являются: точка В, при которой начинается разложение, т.е. это температура ( $T_1$ ), при которой заметно общее изменение массы; точка С, соответствующая окончанию реакции при температуре  $T_2$ , когда изменение массы достигает максимального значения. Точка  $T_s$  является точкой перегиба кривой ВС и имеет важное значение при изучении кинетики процесса разложения. Температурный интервал, в котором протекает соответствующая реакция, определяется как разность начальной и конечной температур, т.е.  $T_1 - T_2$ . Для эндотермических реакций разложения  $T_1$  и  $T_2$  возрастают с увеличением скорости нагрева, причём  $T_2$  растёт быстрее, чем  $T_1$ .

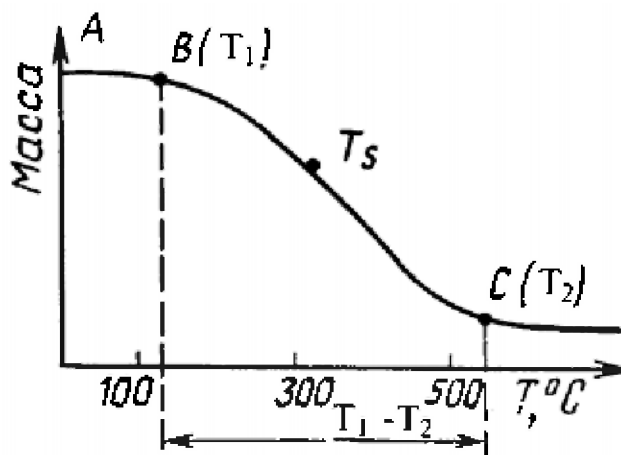


Рисунок 11– Термогравиметрическая кривая

При расшифровке интегральных кривых потери веса в практике термического анализа минеральных образований очень часто возникают большие трудности, особенно в случае частичного перекрытия процессов разложения, принадлежащих разным компонентам анализируемой смеси. Значительное облегчение в интерполяции простой кривой потери веса при этом дает получение дифференциальной кривой (ДТГ), которая является графической производной по температуре (времени) от функции изменения веса исследуемого вещества.

## 5.2 Количественная оценка термогравиметрических кривых

По своей сущности термогравиметрия является количественным методом анализа, поскольку с её помощью можно точно определить изменение массы. Таким образом, с помощью термогравиметрических кривых можно определить количественный фазовый состав различных веществ.

Количественная оценка проводится после качественной идентификации исследуемого вещества. Значение состава исследуемого вещества позволяет провести количественное определение.

Так, например, если установлено, что исследуемое вещество глинистых минералов состоит из каолинита  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , то можно определить его количество в пробе.

Пусть по кривой ТГ установлено, что в интервале температур 550 – 600 °С потеря массы составляет 12 %. По литературным данным известно, что в этом интервале температур происходит дегидратация каолинита с потерей 13,9% массы.

Составив соотношение:

13,9%  $\text{H}_2\text{O}$  содержится в 100 % каолинита

12 %  $\text{H}_2\text{O}$  содержится в навеске, состоящей из  $x$  % каолинита определим содержание каолинита в глинистом минерале:

$$X = \frac{12 \cdot 100}{13,9} = 86,33 \%$$

Следовательно, в исследуемой навеске находится 86,33 % каолинита.

Если в образце при нагревании (охлаждении) происходит реакция, сопровождающаяся незначительным изменением массы, или реакции протекают в близких интервалах температур и отчасти перекрываются, одновременно с ТГ используются дифференциальные ТГ кривые, что позволяет точно установить изменение массы.

## 6 Лабораторная работа

### ОСНОВЫ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ.

**Цели работы:**

- 1) Ознакомиться с сущностью методов термического анализа для получения качественной и количественной информации о термических свойствах твердых материалов.
- 2) Понять основные принципы работы современных приборов термического анализа, включая термогравиметрический, дифференциально-

термический анализаторы, сканирующие калориметры и приборы синхронного термического анализа.

**3)** Провести качественный анализ кривых ДТА и количественный анализ кривых ТГ-ДТГ.

### **Методика выполнения работы**

#### **1. Подготовка пробы и прибора к работе**

Изучив конструкцию прибора и факторы, влияющие на точность ТГ кривой можно приступить к подготовке к работе. Для этого необходимо:

- Берется проба исследуемого вещества и записываются в рабочую тетрадь результаты внешнего осмотра (цвет, агрегатное состояние и др.);
- Проба подготавливается к анализу (растереть, просеять, если это необходимо);
- В программе задаются параметры съемки (скорость, начальная и конечная температуры и т.д.);
- Подготавливается навеска для анализа (10-20 мг);
- Аккуратно, используя пинцет, пустой и чистый тигель помещается внутрь печи термоанализатора;
- Вес тигля обнуляется;
- Исследуемый образец помещается в тигель, для этого тигель вынимается из печи, в тигель помещается образец, далее тигель возвращается в держатель внутри печи термоанализатора;
- Закрывается крышка печи;
- После проведения перечисленных выше операций, термоанализатор готов к работе.

#### **2. Обработка результатов**

На основании полученных ТГ и дифференциальной ТГ кривой. определяется температура начала и конца эффектов потери массы. По температурным интервалам эффекта потери массы с помощью таблицы (см. приложение) определяется исследуемое вещество.

По ТГ кривой (рис.12) определяется величина потери массы для каждого эффекта и фазовый состав исследуемого вещества.

Результаты записываются в таблицу 2:

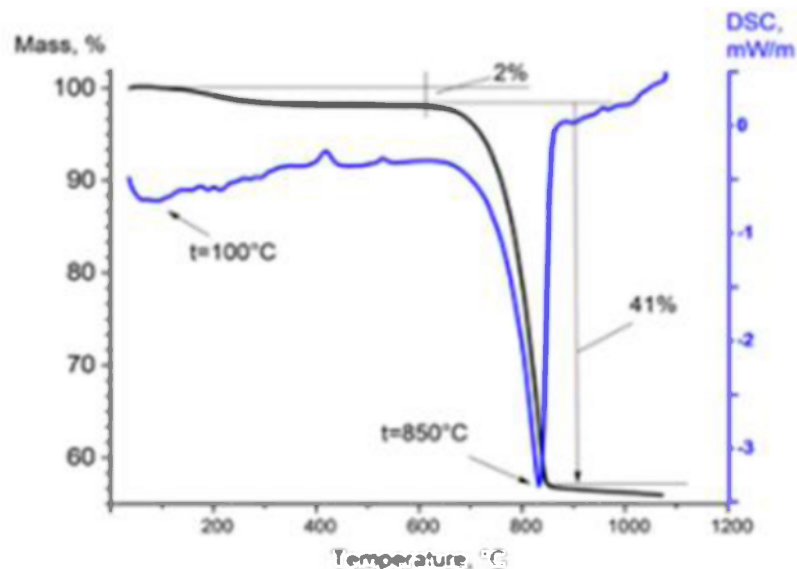


Рисунок 12 – ТГ-ДСК кривые исследуемого образца Карбонат 1

Оформление лабораторной работы:

1. Записывается название лабораторной работы, цели, краткое содержание теоретической части, методика проведения работы.
2. Переписывается таблица 2 с результатами для рис.12 и аналогично заполняется пустая строка для образца Карбонат 2 (рис.13).

Содержание карбонатов рассчитывается по формуле:

$$X = \frac{\text{потеря массы в интервале } 600 - 900^{\circ}\text{C}}{44}$$

44% берется из расчета на 100% кальцит.



44% CO<sub>2</sub> содержится в 100 % кальците

41% CO<sub>2</sub> содержится в навеске (для первого образца), состоящей из x % кальцита, определим содержание кальцита:

$$X = \frac{41,00}{0,44} = 93,2 \%$$

3. Написать вывод по лабораторной работе.

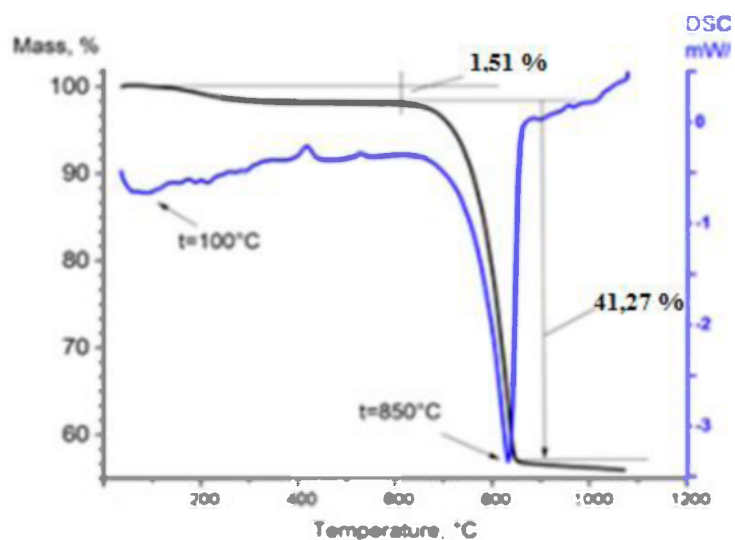


Рисунок 13 – ТГ-ДСК кривые исследуемого образца Карбонат 2

Таблица 2

**Результаты исследования термогравиметрическим (ТГ-ДТГ) методом**

Минерал	<u>Интервалы температур (максимум эффекта. °С)</u> потеря массы, % масс.		Общая потеря массы в интервале 30-900 °С, % масс.	Содержание карбонатов в пересчете на кальцит, % масс
	30-600 (-) 2,00	600-900 (850) 41,00		
<b>Карбонат 1</b>	30-600 (-) 2,00	600-900 (850) 41,00	43,00	93,2
<b>Карбонат 2</b>				

(-) - явно выраженного максимума термического превращения не наблюдается

## **Контрольные вопросы.**

1. Понятие метода термического анализа.
2. Методы термического анализа. Какие бывают и чем отличаются?
3. Метод дифференциального-термического анализа. В чем заключается?
4. Что влияет на кривые термического анализа.
5. Принцип действия ДСК
6. Как проводится качественная и количественная оценка ТГ кривых?

## **Литература**

1. Пилоян Г.О. Введение в теорию термического анализа. М.: Наука. 1964. 232 с.
2. Уэндланд У. Термические методы анализа. Перевод с английского, М.:1978.
3. Ю.М. Бутт, В.В. Тимашев. Практикум по химической технологии вяжущих материалов. М.: Высшая школа, 1973, 504 с.
4. Папко Л.Ф. Физико-химические методы исследования неорганических веществ и материалов. Практикум : учеб.-метод. пособие / Л. Ф. Папко, А. П. Кравчук. – Минск : БГТУ, 2013. –
5. 95 с.
6. Лотов В.А. Дифференциально-термический анализ. / В.А Лотов., Т.А.Хабас, А.А.Дитц .- Томск: Изд. ТПУ, 2012.- 30 с.

Термические эффекты некоторых минералов

Наименование минерала	Формула минерала	Температура эффекта, °С	Природа эффекта
1	2	3	4
Кальцит	CaCO <sub>3</sub>	(-) 860-920	Диссоциация (44 % CO <sub>2</sub> )
Арагонит	CaCO <sub>3</sub>	(-) 390-420 (-) 860-920	Полиморфное превращение в кальцит Диссоциация (44 % CO <sub>2</sub> )
Магнезит	MgCO <sub>3</sub>	(-)540-710	Диссоциация (52,2 % CO <sub>2</sub> )
Гидрокарбонат магния	MgCO <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	(-)170-210 (-)400-450 (-)500-530 (+)530-600	Дегидратация (потеря 2H <sub>2</sub> O) Дегидратация (потеря 1H <sub>2</sub> O) Диссоциация MgCO <sub>3</sub> Кристаллизация аморфного MgO
Доломит	CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(-)730-790 (-)830-940	Распад доломита на CaCO <sub>3</sub> и MgCO <sub>3</sub> и Диссоциация MgCO <sub>3</sub> (23,9 % CO <sub>2</sub> ) Диссоциация CaCO <sub>3</sub>
Брусит	Mg(OH) <sub>2</sub>	(-)405-450	Дегидратация (потеря 31% H <sub>2</sub> O)
Гидроксид кальция (портландит)	Ca(OH) <sub>2</sub>	(-)530-580	Дегидратация
Железистый магнезит	(Mg,Fe)CO <sub>2</sub>	(-)500-590 (+)755	Диссоциация Окисление FeO до Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Гидромагнезит	MgCO <sub>3</sub> ·Mg(OH) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	(-)275-375 (+)510	Дегидратация Mg(OH) <sub>2</sub>
Диоксид кремния	SiO <sub>2</sub>	(+)115-117 (+)155-163 (+)220-280 (-)573	Превращение тридимита α <sub>1</sub> →β <sub>1</sub> Превращение тридимита β <sub>1</sub> →β <sub>2</sub> Превращение кристобалита α→β Превращение кварца α→β

1	2	3	4
Двуводный гипс	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(-)100-120  (-)220 (-)240 (+)380-420 (-)1180-1200	Потеря адсорбционной воды Потеря $0,5\text{H}_2\text{O}$ Потеря $0,5\text{H}_2\text{O}$ Инверсия $\text{CaSO}_4$ Полиморфное превращение
Ангидрит	$\text{CaSO}_4$	(-)1190	Полиморфное превращение
Полуводный гипс	$\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	(-)160 (-)240 (+)380	Дегидратация примеси (потеря $0,5 \text{H}_2\text{O}$ ) Инверсия ангидрита
Каолинит	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(-)550-610 (+)925-1000  (+)1200	Дегидратация Кристаллизация аморфных продуктов, образование муллита Образование кристобалита и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
Галлуазит	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	(-)100-120 (-)450-500 (+)925-1000	Адсорбционная вода Дегидратация Кристаллизация аморфных продуктов
Монтмориллонит	$\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(-)150-175 (-)500-700 (-)800-900 (+)915-1000	Адсорбционная вода Дегидратация Дегидратация Кристаллизация аморфных продуктов
Мусковит		(-)125	Адсорбционная вода