

TERMICZNA ANALIZA RÓŻNICOWA

WSTĘP

Analiza termiczna minerałów polega na pomiarze efektów cieplnych przemian zachodzących podczas ogrzewania lub ochładzania substancji. Przemiany te wiążą się z takimi zjawiskami jak dehydratacja, rozkład, przemiana polimorficzna, zmiana stanu skupienia itp.

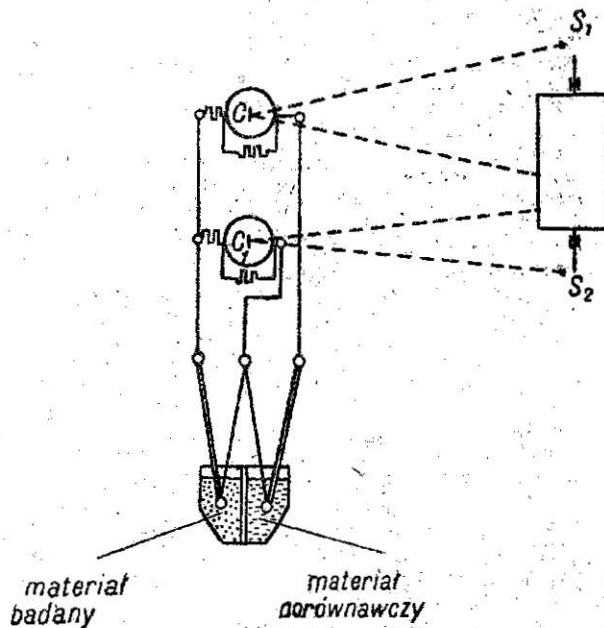
Badania termiczne opierają się na dwóch metodach: statycznej i dynamicznej. Metoda statyczna, starsza, znalazła zastosowanie w wielu laboratoriach badawczych. Polega ona na ogrzewaniu próbki do określonej temperatury, następnie oziębianiu i obserwowaniu przemian, którym uległa próbka, a polegających np. na zmianie ciężaru, zmianie własności optycznych itp. Wyniki podaje się w formie wykresu ujmującego zależność zmian własności badanego materiału od temperatury. Metoda ta jest chętnie stosowana do badania substancji uwodnionych oraz węglanów, gdyż na podstawie zmian ciężaru można łatwo określić temperaturę dehydratacji czy rozkładu. Posiada ona jednak szereg wad; jedną z nich jest uciążliwy i długi pomiar. Trudności wynikające przy stosowaniu metody statycznej spowodowały opracowanie innego sposobu badania — metody dynamicznej. Polega ona na wyznaczaniu zmian cieplnych zachodzących w badanej substancji, a uzewnętrzniających się w postaci wahań temperatury. Pozwala ona spostrzec przemiany chemiczne i fizyczne, którym towarzyszą efekty cieplne. Procesy endotermiczne i egzotermiczne zachodzące w badanej próbce uwidaczniają się w mniej lub więcej ostrych szczytach na krzywej: temperatura — różnica temperatur.

Sposób dynamiczny został rozwinięty i udoskonalony przez zastosowanie układu różnicowego termopar oraz specjalnego rejestratora automatycznego, co jest zasługą uczonego rosyjskiego W. S. Kurnakowa.

Budowa aparatu jest następująca. W tyglu platynowym zaopatrzonym w przegrodę umieszcza się substancję badaną oraz substancję obojętną termicznie, tj. taką, która nie wykazuje w czasie ogrzewania w określonym interwale temperatur żadnych przemian przejawiających się wydzielaniem lub pochłanianiem ciepła. Jako substancję obojętną stosuje się najczęściej peryktyw (MgO) lub α — Al_2O_3 .

W substancjach tych umieszczamy gorące spojenia dwu termopar, których jednoimienne końce łączymy razem, wprowadzając w obwód galwanometr (ryc. 1). Jest to tzw. obwód różnicowy. Galwanometr wykazuje różnice sił elektromotorycznych powstałych w obu termoparach, a więc tym samym różnice tem-

peratur pomiędzy substancją obojętną a badaną. Zwykle załącza się jeszcze jeden galwanometr celem mierzenia temperatury wskazywanej przez termoparę dodatkowo umieszczoną w badanej substancji. Zazna-



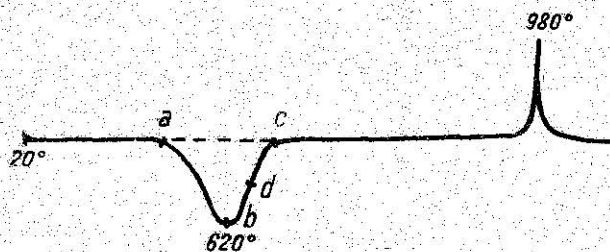
Ryc. 1

czony na schemacie galwanometri są typu lusterkowego. Promienie wysyłane przez lampki odbite od ich lusterek padają na papier światłoczuły nawinięty na obracający się walec i rysują krzywe. Krzywą taką dla kaolinitu przedstawia ryc. 2.

Intensywność reakcji termicznych i wysokości temperatur, w których one przebiegają, są różne dla różnych minerałów. Określenie więc tych dwu wielkości na podstawie krzywej termicznej pozwala na identyfikację składu mineralnego badanej substancji. Dla wyjaśnienia kształtu krzywej różnicowej należy rozpatrzyć zjawiska zachodzące w próbce podczas jej ogrzewania.

Próbkę badaną oraz porównawczą umieszcza się w tyglu i ogrzewa w piecu elektrycznym. Początkowo ilość ciepła dostarczana próbce jest przez nią pochła-

niana i powoduje podwyższenie temperatury. Analogiczne zjawisko obserwujemy w substancji obojętnej. Obydwie więc mają jednakową temperaturę, co uwiadcza się w ustawieniu wskazówki galwanometru różnicowego w położeniu 0, a na wykresie w postaci



Ryc. 2

odcinka linii prostej. Stan taki będzie trwał dopóty, dopóki temperatura w piecu nie osiągnie wysokości, przy której badana substancja zaczyna reagować. Gdy reakcja jest endotermiczna, część ciepła dostarczana przez piec zostaje pochłonięta przez reagującą substancję, a temperatura próbki nie podnosi się. Natomiast przy reakcji egzotermicznej wydzielające się ciepło powoduje coraz silniejszy wzrost temperatury próbki w miarę, jak zaczyna reagować coraz większa ilość badanej substancji. Powstanie różnicy temperatur między substancją obojętną i badaną uwiadcza się odchyleniem galwanometru w dół lub w górę, zależnie od charakteru termicznej reakcji. Zapisane graficznie zjawisko to przejawia się w kształcie wygięcia a, b, c, gdzie a odpowiada początkowi reakcji, punkt b jest punktem maksymalnego pochłaniania ciepła przez substancję, od którego rozpoczyna się wyrównywanie temperatur, kończące się w punkcie c. Zakończenie reakcji następuje w jakimś punkcie d na odcinku b, c, którego jednak z krzywych różnicowych wyznaczyć się nie da.

Reakcja egzotermiczna przedstawia się natomiast na krzywej w postaci załamania skierowanego w górę.

Kształt krzywej daje więc informacje o zachodzących przemianach i jest podstawą jakościowej identyfikacji badanej próbki. Użyteczność analizy termicznej różnicowej staje się jeszcze większa, gdy na podstawie krzywej możemy przeprowadzić interpretację ilościową. Ilość ciepła wydzielona przez reagującą część substancji w danej temperaturze jest proporcjonalna do powierzchni zawartej między linią ac a krzywą abc. Mierzając więc powierzchnię szczytów krzywej różnicowej można sporządzić krzywą zależności procentowej zawartości danego minerału w badanej próbce od powierzchni. Następnie badając na tej samej aparaturze substancję nieznaną, na podstawie powierzchni można odczytać procentową zawartość w niej minerału.

APARATURA DO ANALIZY TERMICZNEJ

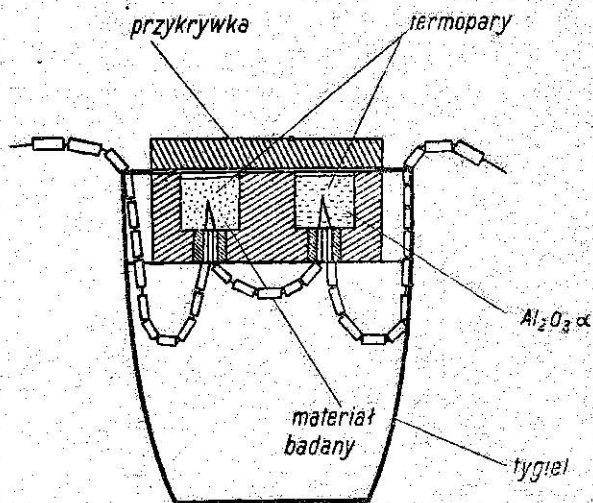
Badania termiczne przeprowadzono początkowo na aparatach podobnych do przedstawionego na schemacie (ryc. 1). W miarę rozwoju i udoskonalania metody wprowadzano coraz bardziej precyzyjną aparaturę. Nowoczesny aparat do analizy termicznej składa się z trzech zasadniczych elementów: pieca, termopar połączonych różnicowo oraz rejestratora. Piec oporowy używany w aparaturze posiada dostateczną szybkość grzania, tj. 10–15°C/min. oraz zapewnia możliwie prostoliniowy wzrost temperatury. Użykuje się to dzięki zastosowaniu autotransformatora z ciągłą regulacją napięcia w zakresie 0–220 V. Przez odpowiedni dobór napięcia w czasie nagrzewania uzyskuje się całkowitą liniowość przyrostu temperatury w piecu, co jest szczególnie ważne dla pomiarów ilościowych. Próbkę przeznaczoną do badań umieszcza się w cylindrycznych zagłębieniach wywierconych w bloczku wykonanym z niklu, stali lub korundu. Wewnątrz każdego cylindrycznego zagłębienia umieszczona jest termopara tak, by jej końce znajdowały się

dokładnie w środku. Przeważnie wykonuje się dwa otwory. Jeden zawiera substancję porównawczą (najczęściej α — Al_2O_3), drugi — substancję badaną. Przy badaniach masowych stosuje się również system wielozagłębieniowy polegający na tym, że bloczek zawiera parzystą ilość zagłębień, z których co drugi wypełnia się badaną substancją a pozostałe α — Al_2O_3 . Umożliwia to wykonanie kilku pomiarów jednocześnie. Doświadczenia bowiem wykazały, że lepsze wyniki daje badanie wielu małych próbek, ponieważ otrzymujemy większą dokładność i ostrość krzywych niż przy próbkach dużych. Bloczek z próbkami umieszcza się na podstawie wykonanej z materiału ogniotrwałego, najczęściej korundu, przez którą przechodzą przewody od termopar umieszczonych w bloczku. Ze względu jednak na trudności w wykonaniu tego typu urządzenia, stosowano do badań aparaturę prostszą.

Próbki umieszcza się w zagłębieniach o wymiarze 1 cm \varnothing i 1 cm głębokości wywierconych w płycie niklowej o grubości 1,5 cm, którą umocowuje się w tyglu niklowym. Na czas pomiaru zestaw ten umieszcza się w piecu oporowym lub silitowym, który ma odpowiednią szybkość grzania i pozwala osiągnąć temperaturę 1000°C. W celu uchronienia badanych próbek przed promieniowaniem z góry, charakterystycznym dla pieca silitowego, a powodującym szkodliwe jednostronne ogrzewanie, zastosowano 5 mm przykrywkę z niklu. Szczegóły tego urządzenia oraz sposób zamocowania termopar uwiadcza ryc. 3.

Do analizy termicznej używa się termopar Pt-PtRh lub — ze względu na dużą wartość termopotencjału i odporność chemiczną — termopary chromel-alumel. Ponieważ jednak nie dysponowano takimi termoparami, a termopara Pt-PtRh daje zbyt mały termopotencjał dla urządzeń rejestrujących, użyto termopary Ni-Ni Cr, która z kolei ma tę wadę, że ulega zbyt łatwo działaniu korodującemu atmosfery i produktów rozpadu badanej substancji, co powoduje konieczność jej częstej wymiany. Ważnym czynnikiem jest grubość termopary. Ze względu na pojemność cieplną powinna ona być jak najcieńsza. Użyte termopary posiadały średnicę 0,3 mm.

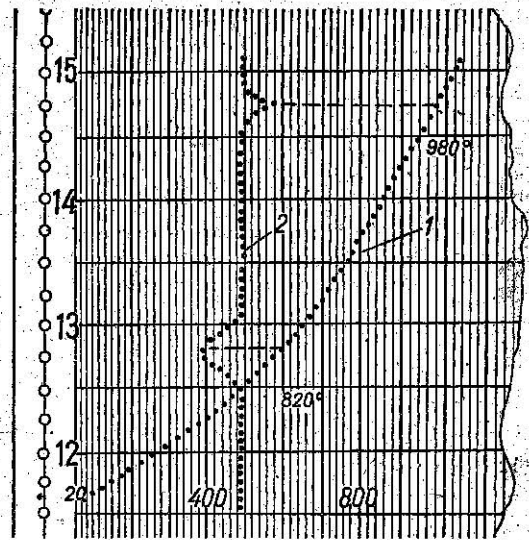
Istotnym zagadnieniem przy analizie termicznej jest wybór sposobu rejestracji. Do tego rodzaju pomiarów używa się najczęściej galwanometrów lusterkowych, których refleksy świetlne są utrwalane na papierze światłoczułym w specjalnie do tego celu wykonanym urządzeniu. Metoda ta ma swoje zalety, ale też i wady wynikające z konieczności używania papieru światło-



Ryc. 3

czułego, który wymaga stosowania ciemni oraz kłopotliwych zabiegów związanych z wywoływaniem. Galwanometr lusterkowy jest ponadto przyrządem bardzo wrażliwym na wstrząsy, wymagającym odpowiedniego pomieszczenia i opieki. Wobec braku takich

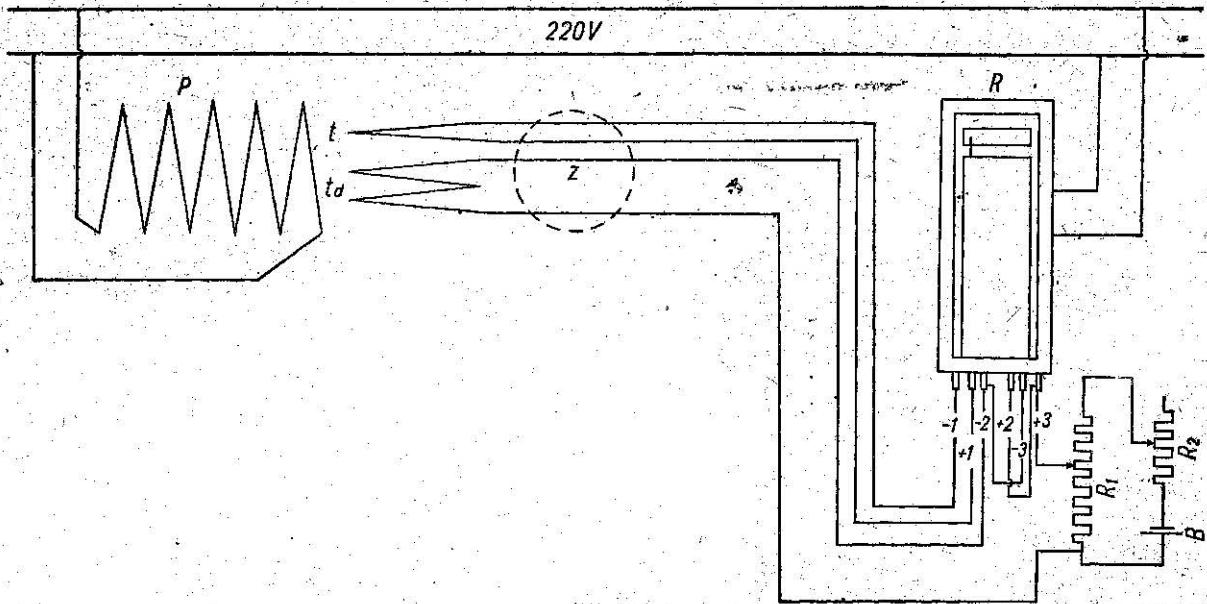
urządzeń przeprowadzono próby nad zastosowaniem do analizy termicznej rejestratora kablakowego trójzapisowego, typu „Ortex“ firmy Geratebau Magdeburg (NRD), który jest powszechnie używany w przemyśle do pomiaru temperatur. Działanie jego jest następujące: wskazówka miliwoltomierza jest co 20 sek. przyciskana przez kablak do trójkolorowej taśmy z papieru, co powoduje wybicie punktu. W przerwach między przyciśnięciami wskazówka ma zupełną swobodę ruchu i możliwość ustawiania się w punkcie odpowiadającym danej temperaturze. Kablak poruszany jest przez mechanizm periodyczny, napędzany motorem elektrycznym. Przelacza on również przelącznik, który po wybiciu przez wskazówkę punktu włącza automatycznie następną termoparę. Ze względu na to, że aparat ten przeznaczony jest do pomiarów przemysłowych a nie laboratoryjnych, musiano przeprowadzić w nim zwiększenie przesuwu taśmy papierowej przez zmianę kół zębatach w mechanizmie zegarowym. Termopary podłączono tak, by zapis 1 (ryc. 4) wskazywał temperaturę bloczka niklowego (próbki porównawczej), a zapis 2 i 3 kreślił krzywe różnicowe. Zastosowano kreślenie jednej krzywej przez dwa zapisy dlatego, że wybijane przez rejestrator krzywe mają charakter punktowy, są więc mało dokładne, połączenie zaś dwu zapisów razem powoduje, że krzywa składa się z dwa razy większej ilości punktów, co zwiększa dokładność. Sposób podłączenia termopar jest widoczny na ryc. 5. Ponadto zapis różnicowy jest wzmacniany zależnie od potrzeby 3 lub 12 razy (na ryc. 4 wzmocnienie trzykrotne). Wzmocnienie zapisu różnicowego uzyskuje się przez zmianę układu oporów miliwoltomierza aparatu rejestrującego. Uwalnia to od konieczności stosowania drogich, często nie stabilnych wzmacniaczy elektronicznych, dając jednocześnie zupełnie zadowalające wyniki. Do pomiarów stosowano przeważnie układ wzmacniający 12 razy, wzmocnienie 3 razy raczej rzadko. Okazało się ono bowiem za słabe do dokładnego uchwycenia efektów termicznych, jakie dają minerały grupy mik i lity.



1 Krzywa wzrostu temp. próbki porównawczej/bloczka
2 Krzywa różnicowa

Ryc. 4

odnosi się więc do temperatury bloczka niklowego (próbki porównawczej). Metoda owa jest stosowana przez większość badaczy. Wydaje się ona lepsza od metody polegającej na odnoszeniu efektów cieplnych do temperatury substancji badanej, która w danym momencie jest niższa lub wyższa od temperatury bloczka na skutek pobierania lub wydzielania ciepła przez substancję w czasie reakcji. Obniżenie to jest przecież zmienne i zależy od ilości materiału użytego do badań. Sposób określenia temperatury przedstawiony jest na ryc. 4. Krzywa 2 jest krzywą różnicową,

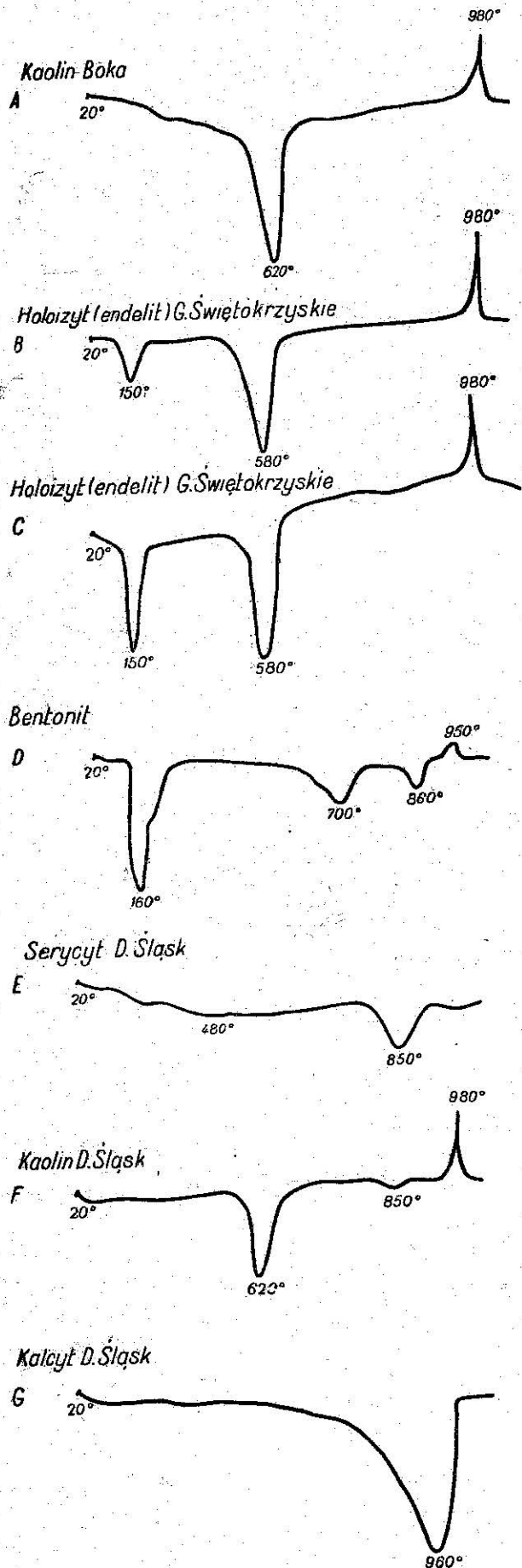


Ryc. 5

Ponieważ wyznaczenie temperatury, w której zachodzi dana reakcja, jest możliwe na podstawie samej krzywej różnicowej jako funkcji różnicy temperatur w zależności od czasu, posługujemy się krzywą zmiany temperatury próbki porównawczej w czasie.

Osiąga się to w ten sposób, że punkt szczytowy nanosi się na krzywą nagrzewania substancji obojętnej (ryc. 4) i z niej na podstawie skali temperatur znajdujących się na taśmie odczytuje się temperaturę, w której zaszła dana reakcja. Temperaturę reakcji

wą, krzywa 1 krzywą bloczka (próbki porównawczej). Ponieważ zapis różnicowy wymaga miliwoltomierza, który by miał punkt 0 w środku skali i mógł się wychylać w prawo i w lewo, w obwód różnicowy włącza się akumulator lub ogniwo suche, a wielkość dostarczonego przez niego napięcia reguluje się za pomocą dzielnika napięcia i oporów. Uzyskane w ten sposób wychylenie wskazówek okazało się zupełnie wystarczające, a układ pracował bardzo stabilnie. Szczegóły podłączenia są podane na ryc. 5.



Ryc. 6

WYNIKI BADAŃ

Badaniu poddano szereg minerałów, głównie z grupy minerałów ilastych, które zostały uprzednio zidentyfikowane pod względem mineralogicznym. Pobrane próbki poddano rozdrobnieniu poniżej 0,1 mm a następnie suszeniu. Suszenie odbywało się w eksykatorze napełnionym kwasem siarkowym i trwało 48 godzin. Suszenie w suszarce, jak to jest powszechnie przyjęte, nie może być stosowane przy badaniu minerałów ilastych, gdyż niektóre z nich zaczynają tracić wodę już w 60°C. Działanie zaś kwasu siarkowego, jako pochłaniacza wilgoci, jest dostatecznie silne dla prawie całkowitego usunięcia wody zaabsorbowanej na powierzchni, a za słabe, aby zniszczyć wodę drobinową. Około 0,5 g wysuszonej substancji umieszcza się w zagłębieniu płytki niklowej, lekko ubija, uważając przy tym, aby spojenie termopar znalazło się dokładnie w środku. Następnie bloczek przykrywa się przykrywką i umieszcza w piecu. Otrzymane termogramy składają się z zespołu dwu krzywych:

- 1) krzywa ogrzewania
- 2) krzywa różnicowa.

Całkowity termogram przedstawia ryc. 4. Na pozostałych rycinach podano krzywe różnicowe wykonane linią ciągłą powstałą przez połączenie poszczególnych punktów termogramu. Są one dokładnie odwzorowane z taśmy aparatu rejestrującego. Aparatem uzyskuje się więc krzywe nadające się bezpośrednio do identyfikacji, co jest dużą jego zaletą. Temperatury szczytów określono na podstawie krzywych ogrzewania substancji porównawczej. Krzywe podane na ryc. 6 mają wzmocnienie 12 razy.

Z minerałów ilastych przykładowo podano krzywe kaolinitu, haloizytu (endelitu) i bentonitu, jakkolwiek możliwości identyfikacji minerałów ilastych metodą termiczną są o wiele szersze i pozwalają rozróżnić minerały tej grupy nawet tak zbliżone do siebie jak kaolinit i dykit. Przeprowadzone próby miały bowiem charakter wstępny i głównym ich celem było wykazanie przydatności użytej aparatury do analizy termicznej. Szczegółowe zaś badanie materiałów ilastych tą metodą jest w opracowaniu.

Ryc. 2 przedstawia krzywą kaolinitu szlamowego z Sedlec (Czechy), który jest uważany za substancję wyjątkowo zasobną w kaolinit. Na krzywej spopstrzeżę się dwa bardzo ostre efekty termiczne. Pierwszy z nich występuje w temperaturze 620°C, co wskazuje na reakcję endotermiczną, a drugi przy 980°C wskazując reakcję egzotermiczną. Krzywa różnicowa kaolinitu z Sedlec zgadza się w zupełności z krzywymi podawanymi w publikacjach i swym przebiegiem odpowiada kaolinitowi.

Podobną krzywą uzyskuje się przy badaniu kaolinitu Böcka. Efekt pierwszy na krzywej kaolinitu, występujący w temperaturze około 620°C, odpowiada utracie wody i zniszczeniu sieci krystalicznej. Efekt drugi wskazujący na bardzo silną i szybko przebiegającą reakcję (ostry kształt krzywej) prawdopodobnie odpowiada tworzeniu się mulitu ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) i krystobalitu (SiO_2). Niektórzy autorowie są natomiast zdania, że w temperaturze 980°C tworzy się substancja krystaliczna, w której sieć wchodzi glin w koordynacji 4 tworząc grupę AlO_4 . Przypuszczają oni, że tym nowym związkami jest silimanit ($Al_2O_3 \cdot SiO_2$). Tworzenie się zaś mulitu następuje dopiero w temperaturze 1200–1300°C, kiedy to obserwujemy na krzywej termicznej słaby efekt egzotermiczny. Dwa pierwsze efekty są bardzo wyraźne, występują prawie zawsze dokładnie w podanych temperaturach (szczególnie efekt drugi w 980°C), tak że identyfikacja kaolinitu nie przedstawia większych trudności.

Krzywe b i c ryc. 6 są krzywymi termicznymi haloizytu (endelitu — $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4H_2O$). Jak widać z krzywych, haloizyt wykazuje podobne reakcje jak kaolinit, z tym że w temperaturze 150°C występuje reakcja odpowiadająca utracie dwu drobin wody, a reakcja całkowitej utraty wody przebiega w nieco niższej temperaturze (580°C) niż u kaolinitu. Podsta-

wą odróżnienia tych dwu minerałów jest głównie reakcja przy 150°C. Wielkość szczytu odpowiadającego tej reakcji jest na ogół zmienna, czasami jest on bardzo silny (krzywa c), czasami słabszy (krzywa b). Świadczy to o tym, że część haloizytu przeszła w metahaloizyt ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$). W wypadku gdy mamy do czynienia z mieszaniną haloizytu i kaolinu, nie możemy na podstawie samej krzywej termicznej określić tych minerałów.

Krzywa d jest krzywą termiczną bentonitów. Montmorylonity wchodzące w skład bentonitów znacznie różnią się między sobą pod względem chemicznym i strukturalnym, a także termicznym. Charakteryzują je trzy reakcje endotermiczne, z których ostatnia przechodzi w egzotermiczną. Pierwsza reakcja występuje w granicach 100—300°C i polega na utracie wody międzysłeciowej. Odpowiadający jej szczyt jest najczęściej podwójny. Pojedyncze należą do rzadkości. Druga reakcja endotermiczna występuje w temperaturze około 700°C, przy czym temperatura ta jest dość zmienna. Trzecia reakcja, również o niestalej temperaturze, pojawia się przy około 840°C, ale może również wystąpić i w temperaturze 900°C. Szczyt egzotermiczny pojawia się dość wysoko, bo w temperaturze około 1000°C. Podana tutaj krzywa jest typową krzywą montmorylonitów. Reakcje endotermiczne zachodzą w temperaturach 160°, 700°, 860°C. Reakcja egzotermiczna jest słaba i pojawia się w temperaturze 950°C. Szczyt przy 180°C jest tutaj również raczej podwójny.

Krzywa e jest krzywą serycytu. Charakteryzują go dwie reakcje endotermiczne. Pierwsza — szeroka w temperaturze około 480°C i druga bardzo ostra w temperaturze około 850°C, przechodząca w trzecią słabszą.

Krzywa f jest krzywą kaolinu z Jegłowej. Kaolin ten występuje w szczelinach wśród łupku kwarcyto-

wego i zawiera dość znaczne domieszki serycytu oraz kwarcu. Na obecność serycytu wskazuje wyraźne przejście w temperaturze 850°C. Obecność domieszek można także po tym, że szczyt w temperaturze 620°C ma mniejszą powierzchnię niż czystego kaolinu. Krzywa g przedstawia termogram kalcytu i jest przykładem zastosowania analizy termicznej do badania węglanów, które bardzo często znajdują się w kaolinach i glinach. Rozkład węglanu charakteryzuje silna reakcja endotermiczna, która dla kalcytu posiada maksimum w temperaturze 960°C. Cechą charakterystyczną krzywej kalcytu jest bardzo strome, gdzie indziej nie obserwowane przejście od punktu maksymalnego wychylenia do linii zerowej krzywej różnicowej.

Analiza termiczna różnicowa pozwala rozróżnić prawie wszystkie minerały ilaste zarówno w stanie czystym, jak i w mieszaninach, co jest poza tym możliwe tylko przy zastosowaniu mikroskopu elektronowego i badań rentgenograficznych. Obie te metody są jednak trudne i kosztowne. Badania termiczne natomiast dają się przeprowadzić na stosunkowo prostej i łatwej do wykonania aparaturze. Dużą ich zaletą jest szybki pomiar. Zastosowanie termicznej analizy różnicowej nie ogranicza się tylko do badania minerałów ilastych, jest ona również stosowana do badania boksytów, uwodnionych tlenków żelaza, niektórych minerałów i rud manganowych, węglanów itp. a zakres jej zastosowania stale wzrasta. Szczególnie dobre rezultaty dała ona przy badaniu mineralogicznym węglanów, pozwalając stwierdzić ciągłość zastępowania się Mg^{++} i Fe^{++} oraz Ca^{++} i Mn^{++} . Ostatnio czyni się próby wprowadzenia analizy termicznej do badań polowych. Staje się ona bowiem nieodzowna wszędzie tam, gdzie chodzi o szybką diagnostykę mineralogiczną.

LITERATURA

1. Eitel W. — Physikalische Chemie der Silikate, Leipzig 1943.
2. Bietiechtin A. G. — Mineralogija. Moskwa 1950.
3. Bolęwski A. — Mineralogia. Kraków 1950.
4. Bolęwski A. i Budkiewicz M. — Surowce ceramiczne. Kraków 1952.
5. Ginsberg A. S. — Eksperymentalnaja ple-trografia. Leningrad 1950.
6. Grim R. E. i Rowland R. A. — Differential thermal analysis of clays and shales a control and prospecting method. Urbana 1944.
7. Jewstropiew N. A. — Chimija kremnija i fiziceskaja chimija silikatow. Moskwa 1950.
8. Romer E. — Pomiar temperatur w technice. Wrocław 1951.