

## APARATURA DO TERMICZNEJ ANALIZY RÓŻNICOWEJ I MOŻLIWOŚCI JEJ BUDOWY W KRAJU

**T**ERMICZNA ANALIZA RÓŻNICOWA znajduje coraz większe zastosowanie zarówno w dziedzinie badań naukowych, jak i w przemyśle. Zasada jej, jak wiadomo, polega na badaniu efektów cieplnych, towarzyszących przemianom fizyczno-chemicznym podczas ogrzewania substancji. Przemiany te są charakterystyczne dla każdej substancji i występują zawsze w tym samym zakresie temperatur. W geologii znaczenie analizy termicznej urasta do standardowej metody jakościowej i ilościowej identyfikacji minerałów. Niemal każda praca z tej dziedziny posługuje się jej wynikami obok wyników analizy chemicznej, petrograficznej czy rentgenograficznej. Główną zaletą termicznej analizy różnicowej jest szybkie i stosunkowo proste oznaczenie, użyteczne szczególnie w tych przypadkach, kiedy inne metody zawodzą.

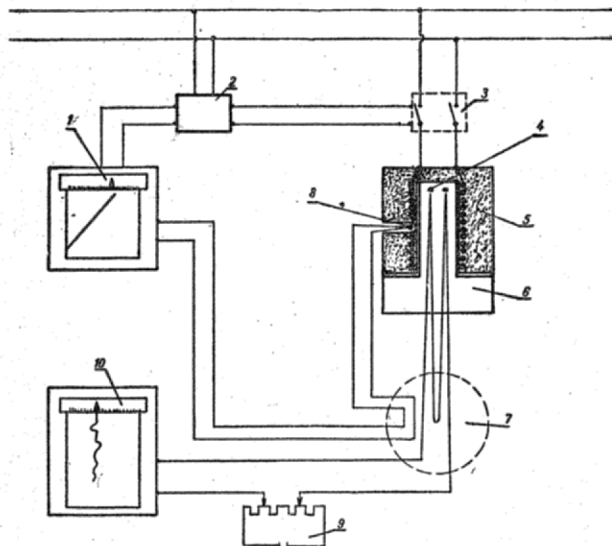
Metoda ta, szeroko rozwinięta w Związku Radzieckim i krajach zachodnich, przyjmuje się u nas niestety niesłychanie powoli. W chwili obecnej, gdy zastosowanie jej za granicą obejmuje prócz geologii wiele innych nauk, w Polsce posiadaniem urządzeń do termicznej analizy różnicowej pochwalic się mogą jedynie nieliczne ośrodki. Dotychczasową przyczyną tego stanu rzeczy były trudności aparaturowe. W skład aparatury wchodzi bowiem przyrządy, których uzyskanie do niedawna związane było z kosztownym importem. Obecnie jednak krajowe zakłady przyrządów pomiarowo-kontrolnych rozwijają swą produkcję tak dalece, że większość trudności związanych z zestawieniem aparatury wydaje się być pokonana.

Czułość i sprawność działania aparatury jest warunkiem dobrych i powtarzalnych wyników. Aparaturze do termicznej analizy różnicowej poświęcono wiele uwagi w licznych pracach, a ciągły jej rozwój i ulepszanie daje w efekcie coraz szersze i najróżniejsze jej zastosowanie. Zanim zostaną wskazane

możliwości skompletowania aparatury do termicznej analizy różnicowej w ramach krajowej produkcji, konieczne wydaje się omówienie poszczególnych jej części. Krytyczny przegląd rodzajów aparatury stosowanej przez różnych badaczy oraz kierunków jej rozwoju, pozwoli zainteresowanym podejść we właściwy sposób do problemu doboru jej części składowych.

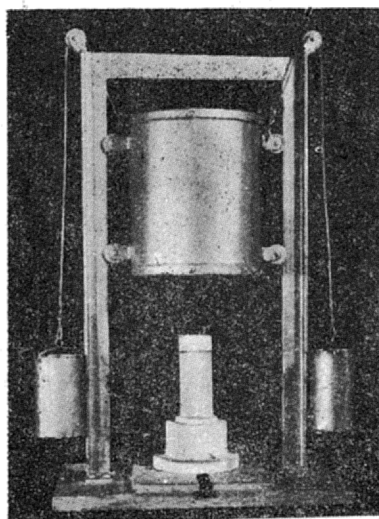
Głównymi elementami aparatury są: piecyk do ogrzewania próbek, urządzenia regulujące i kontrolujące wzrost temperatury, podstawka na próbki, termopary oraz przyrządy rejestrujące (ryc. 1). Ogólnie biorąc, dobór tych części zależy głównie od temperaturowego zakresu badań, które prowadzi się zwykle do 1000 C, a często i powyżej (do 1500°C). Co do piecyka, to zdania różnych badaczy są na ogół zgodne. Najlepszy do tych celów okazał się łatwy do regulacji elektryczny piec oporowy, zasuwany w czasie pomiaru na podstawkę z próbkami. Jego ruchomy korpus ułatwia manipulację usuwania i wymiany próbek oraz pozwala na stałe zamontowanie termopar, co zapobiega ich niszczeniu. Źródłem grzewczym używanym do 1000—1100°C jest przeważnie spirala kanthalowa. Do temperatur wyższych stosuje się uzwojenie z drutu szlachetniejszego (platyny, molibdenu, wolframu). Wskazana jest również możliwie największa redukcja bezwładności cieplnej pieca, co można uzyskać przez odsłonięcie do wnętrza pieca uzwojenie. Na ryc. 2 przedstawiono typ piecyka używany w Instytucie Materiałów Ogniotrwałych. Większe zalety wydaje się jednak posiadać piecyk stosowany w ZSRR (ryc. 3). Konstrukcja tego pieca umożliwi szybkie chłodzenie, dzięki czemu pomiary wykonywać można częściej. Inne typy piecyków, jak: krytolowe, sylitowe itp. nie są polecane jako trudne do regulowania wzrostu temperatury.

Ogrzewanie próbek musi być stałe i regularne, przy czym najbardziej wskazany jest liniowy przyrost temperatury pieca w czasie. Równomierność ogrzewania próbek oraz odpowiednio dobrana szybkość przyrostu temperatury ma duży wpływ na

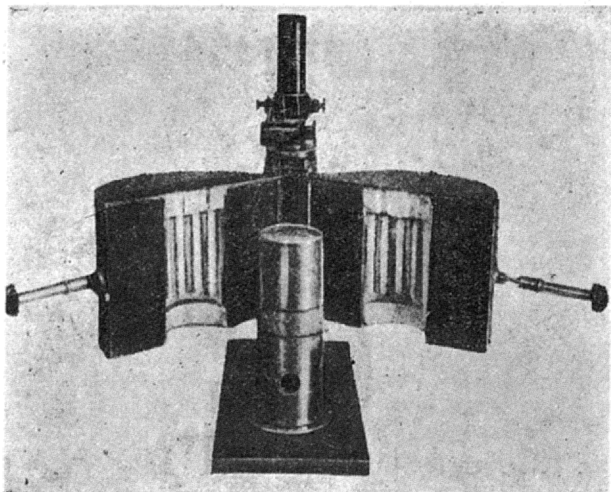


Ryc. 1. Schemat urządzenia do termicznej analizy różnicowej.

1. Rejestrator wzrostu temperatury, 2. Regulator programowy, 3. Stycznik, 4. Termopara różnicowa, 5. Piec, 6. Podstawka, 7. Naczynie Dewara, 9. Dzielnik napięcia, 10. Rejestrator krzywych różnicowych.

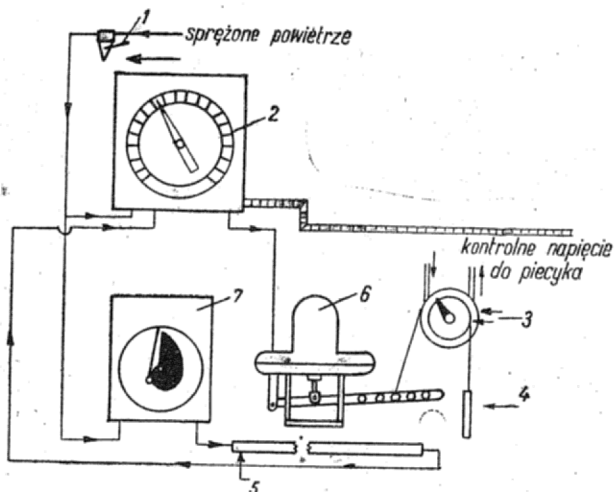


Ryc. 2. Piecyk do ogrzewania próbek stosowany w Instytucie Materiałów Ogniotrwałych.



Ryc. 3. Piecyk do ogrzewania próbek z odstąpnym do wnętrza pieca uzwojeniem.

wynik pomiaru oraz konfigurację krzywej różnicowej. Zbyt wolny wzrost temperatury daje krzywe o spłaszczonych szczytach i obniża zakres temperatur ich występowania. Może również doprowadzić do równowagi cieplnej między ciałem badanym a substancją wzorcową, co burzy zasady, na których opiera się metoda, gdyż nie otrzymuje się wówczas różnicy temperatur. Natomiast zbyt szybkie ogrzewanie przesunę zapis zachodzących reakcji w stronę temperatur wyższych. Ogrzewanie nieliniowe jest często przyczyną braku powtarzalności wyników. Powyższe względy nakazują więc wyposażać piec w urządzenia regulujące i kontrolujące wzrost jego temperatury. Tę część aparatury ulepszono najbardziej w ostatnich czasach przez całkowite automatyzowanie szybkości wzrostu temperatury. Regulatory programowe różnego typu, sterowane za pomocą termopary umieszczonej blisko źródła grzewczego, oparte są głównie na zasadzie ciągłej zmiany napięcia lub włączania i wyłączania prądu grzewczego (ryc. 4). Wśród urządzeń tego typu na uwagę zasługuje regulator programowy, skonstruowany i zastosowany w Instytucie Materiałów Ogniotrwałych (ryc. 5). Zasada jego jest bardzo prosta. Żądany program nanosi się za pomocą materiału przewodzącego prąd (może nim być ołówek grafitowy B6) na taśmę wykresową elektromechanicz-

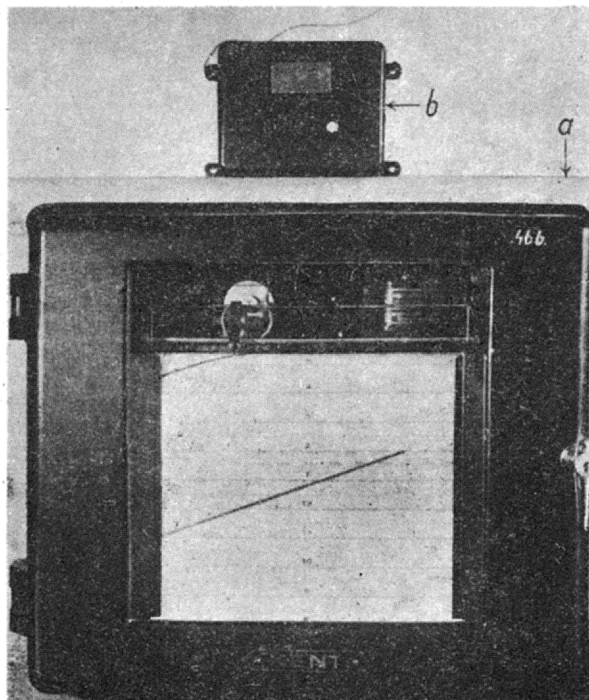


Ryc. 4. Schemat programowej regulacji wzrostu temperatury.

1. Filtr oraz regulator ciśnienia, 2. Rejestrator potencjometryczny, 3. Autotransformator, 4. Przeciwwaga, 5. Zbiornik powietrza, 6. Motor membranowy, 7. Krzywkowy przełącznik programu.

nego kompensatora rejestrującego. Do wózka, przesuwającego pióro kompensatora zgodnie ze wskazaniami termopary sterującej, dołącza się styki, które w zetknięciu się z linią programową powodują włączenie prądu grzewczego przez czuły przełącznik elektronowy. Gdy temperatura pieca jest wyższa od przewidzianej programem, wówczas styki, schodząc z linii programowej, wywołują wyłączenie prądu aż do chwili zgodności temperatury pieca z programem. Urządzenie to, prócz dużej precyzji, posiada nadto wielką zaletę łatwej zmiany programu ogrzewania. Dokonuje się tego przez zwykłe wykreślenie innej linii na taśmie kompensatora, przez co unika się skomplikowanego dorabiania i wycinania krzywek regulujących, wymaganych przy innych typach regulatorów programowych.

Jednym z najważniejszych elementów aparatury do termicznej analizy różnicowej jest podstawka na próbki. Stanowi ona przedmiot sporów wielu badaczy, wśród których panują dwa całkowicie odmienne poglądy dotyczące głównie pojemności cieplnej podstawki. Większość autorów stosuje metalowe (przeważnie niklowe) lub ceramiczne wydłużone bloczki, w których umieszcza się tygielki

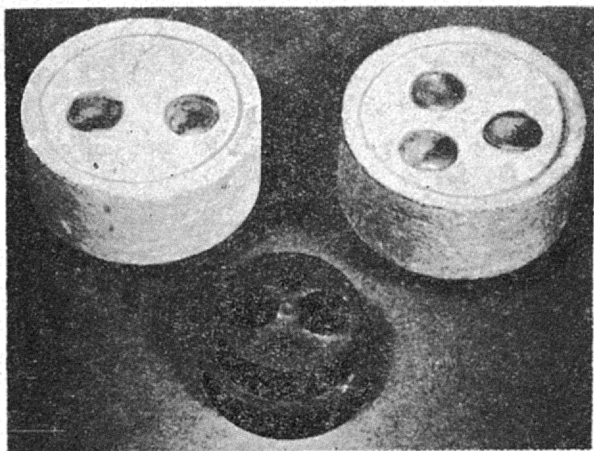


Ryc. 5. Urządzenie do programowej regulacji wzrostu temperatury stosowane w Instytucie Materiałów Ogniotrwałych:

a) rejestrator elektromechaniczny z wykreśloną linią programową, b) przełącznik elektronowy.

z próbkami lub same próbki (ryc. 6). Zaletą tych bloczków jest jednakowy dopływ ciepła do próbki ze wszystkich stron oraz wyrównywanie nieuniknionych ujemnych wpływów nierównomiernego ogrzewania czy pojemności cieplnej próbki badanej i wzorcowej. Z tych samych względów nakrywa się bloczek metalową lub ceramiczną pokrywką, która jednocześnie chroni próbkę przed szkodliwymi wpływami prądów konwekcyjnych. Bloczek taki charakteryzuje się dużą pojemnością cieplną, co jednak zdaniem jego zwolenników, nie wpływa w sposób znaczny na czułość metody. Bloczki tego typu są obecnie najczęściej używane, zwłaszcza tam, gdzie do rejestracji krzywych różnicowych stosuje się czułe galwanometri lusterkowe lub wzmacniacze elektrone.

Nie poleca się natomiast używania bloczka dwukomorowego (ryc. 7) z cienką przegrodką rozdzielającą próbkę lub tygielki na próbki. W tym przy-

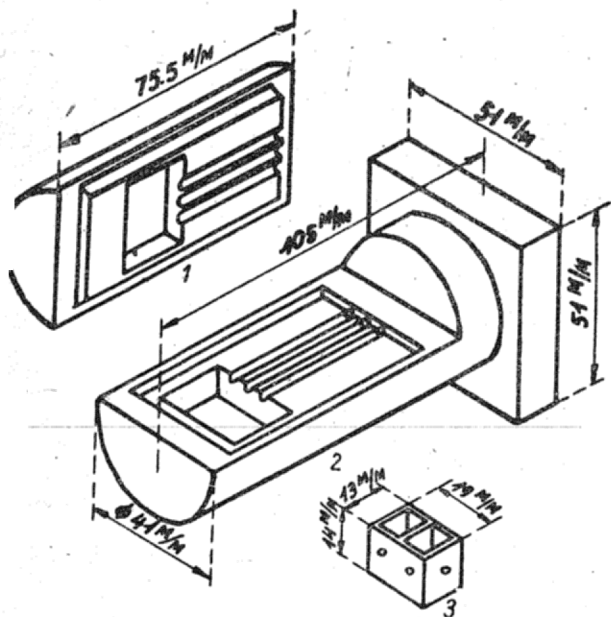


Ryc. 6. Błoczek z wgłębieniami na próbki.

padku duże efekty cieplne, które mogą zachodzić w badanej próbce, wpływać będą na ogrzewanie się substancji wzorcowej (substancji odniesienia), wywołując zmniejszenie przegięcia na zapisie krzywej różnicowej. Jest to szczególnie ważne w oznaczeniach ilościowych, gdzie z wielkości wierzchołków krzywej różnicowej wylicza się zawartość badanego składnika w próbce.

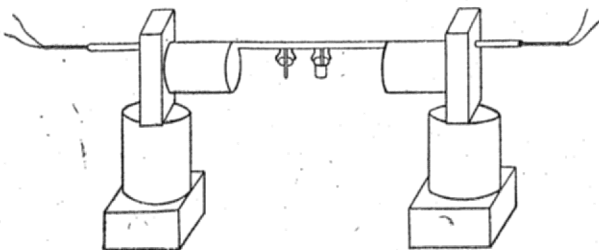
Przeciwnicy błoczków uważają jednakże ich dużą pojemność cieplną za wyraźnie szkodliwą. Według nich, duża pojemność cieplna błoczków zniekształca zapis krzywej różnicowej, obniżając temperatury występowania efektów egzotermicznych lub podwyższając je w przypadku efektów endotermicznych. Autorzy ci zalecają tygielki o małej pojemności cieplnej (najlepiej platynowe), a dużej przewodności cieplnej. Tygielki te, zawieszane w przestrzeni pieca, zwiększają czułość metody i pozwalają uzyskać większe efekty cieplne z mniejszymi próbkami. Mimo tych zalet są one mniej stosowane ze względu na kłopotliwy montaż termopar oraz trudną wymianę w przypadku ich uszkodzenia (ryc. 8).

Rozważania na temat wyboru podstawki na próbki należy uzupełnić ostatnimi badaniami, w których zastosowano sprasowane próbki umieszczone bezpośrednio w przestrzeni pieca bez błoczków i tygielków (ryc. 9).



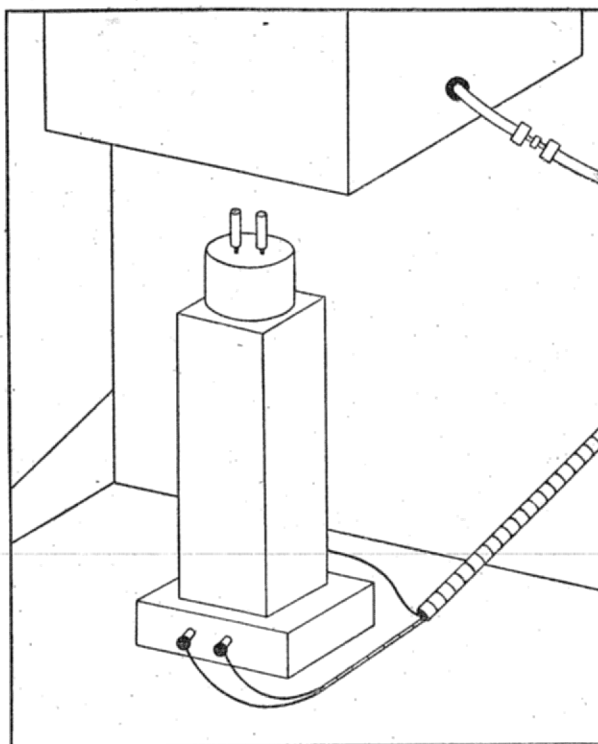
Ryc. 7. Błoczek dwukomorowy.

Należy stwierdzić, że problem uniwersalnej podstawki na próbki jest nadal nierozstrzygnięty. Wyboru ich dokonuje się na podstawie rodzaju substancji (a więc i reakcji), które mają być badane za pomocą termicznej analizy różnicowej. Część tych reakcji, jak np. przemiany polimorficzne, ma podobny przebieg we wszystkich rodzajach podstawek. Jednak niektóre reakcje zachodzą z wydzieleniem wody lub  $\text{CO}_2$ . W tym przypadku sposób umieszczenia próbki wpływa zasadniczo na wyniki pomiaru. Reakcje połączone z wydzieleniem gazów zachodzą inaczej w zamkniętym błoczku metalowym niż w porowatym błoczku ceramicznym czy też w przypadku próbek umieszczonych wprost w piecu. Pory w szamotowym błoczku ceramicznym ułatwiają ulatnianie się gazowych produktów rozkładu, obniżając stężenie gazu w masie próbki — i powodują szybsze ukończenie reakcji. Jeszcze le-



Ryc. 8. Błoczek tygielkowy o małej pojemności cieplnej.

piej proces ten przebiegać będzie w nieosłoniętych, sprasowanych próbkach, gdzie woda lub gaz wydzielać się będą na całej powierzchni. Natomiast gęste i nieprzepuszczalne błoczki metalowe czy ceramiczne będą ten proces utrudniać. Ponadto w reakcjach tych (na ogół endotermicznych) duża pojemność cieplna błoczków metalowych maskować będzie, przez zneutralizowanie efektu endotermicznego w początkowych stadiach, temperatury rozpoczęcia się reakcji. Z tego powodu reakcje endotermiczne w próbkach umieszczonych w błoczkach niklo-



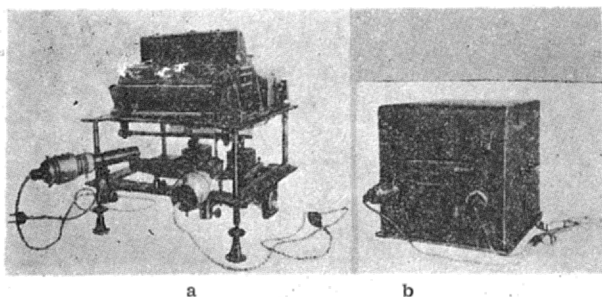
Ryc. 9. Próbki sprasowane.

wych rejestrowane są na krzywej różnicowej w temperaturach wyższych.

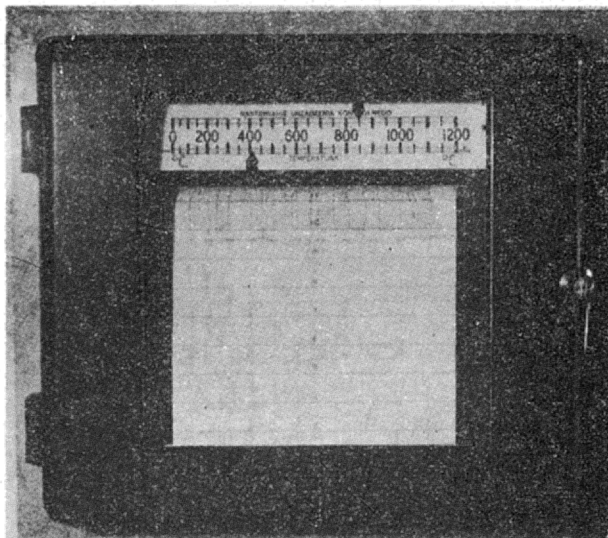
Na podstawie doświadczeń przeprowadzonych w Instytucie Materiałów Ogniotrwałych z różnymi typami bloczków (niklowy, ceramiczny szamotowy i ceramiczny z masy korundowej) stwierdzić należy, że najlepsze wyniki w przypadku badań minerałów ilastych uzyskano przy użyciu bloczka z masy korundowej. Dają one, przy większej czułości wykrywania efektów niż w bloczku niklowym a nieco mniejszej niż w przypadku bloczka szamotowego, doskonałą stałość linii zerowej, czego nie można osiągnąć w tym ostatnim przypadku. Do badań minerałów silnie uwodnionych przygotowuje się obecnie w Instytucie Materiałów Ogniotrwałych wspomnianą wyżej technikę sprasowanych próbek.

Wybór termopary do termicznej analizy różnicowej zależy również od warunków pracy, a zwłaszcza od zakresu temperatur, w których prowadzi się badania, i od czułości urządzenia rejestrującego. Należy przy tym jeszcze uwzględnić szkodliwy wpływ materiału próbek lub produktów rozkładu na termopary. Termopary używane do tych celów cechować musi dobra przewodność cieplna i jak najniższa pojemność cieplna. Dla uniknięcia poważniejszych strat cieplnych wzdłuż drutów termopary powinny być one jak najcieńsze (do 0,2 mm), a główki spoin również możliwie małe i przede wszystkim równe. Najbardziej zalecane jest użycie termopary Pt-PtRh. Ze względu na małą siłę termoelektryczną stosuje się ją zwykle w aparaturach o bardzo czułym zapisie i badaniach w wysokiej temperaturze, w których używa się również termopary molibdenowo-wolframowe. W temperaturach do 1000°C najczęściej stosowane są termopary Ni-CrNi i chromel-alumel, o dużej sile termoelektrycznej, z których ostatnia jest również odporna na wpływy chemiczne.

Zapisu krzywych różnicowych dokonuje się zwykle dwoma sposobami: fotograficznym i mechanicznym. Obydwa typy urządzeń rejestrujących mają swe zalety i wady. Wielu analityków, zwłaszcza radzieckich, stosuje zapis świetlny na papierze światłoczułym za pomocą galwanometrów lusterkowych. Jednym z rozwiązań tego sposobu rejestracji jest przyrząd zwany pirometrem Kurnakowa (ryc. 10). Pirometr Kurnakowa jest tak dalece zmodernizowany, że nie wymaga zaciemnienia pomieszczeń, w których pracuje. Równorzędnymi przyrządami są produkowane obecnie galwanometry ze skalą świetlną i nasadzonym bębniem zegarowym, na którym umieszcza się papier światłoczuły. Wadą powyższego sposobu rejestracji jest niemożność obserwowania krzywej różnicowej w toku pomiaru. Ponadto galwanometry lusterkowe muszą pracować w miejscach spokojnych i wolnych od zakłóceń elektrycznych. Prostszy i wygodniejszy w użyciu jest zapis mechaniczny za pomocą kompensatorów rejestrujących. Czułość ich jest wprawdzie mniejsza niż galwanometrów, jednak dużą ich zaletą jest prostsza obsługa i możliwość obserwacji krzywej różnicowej w toku pomiaru. Można tu dodać, że używane czasem



Ryc. 10. Pirometr Kurnakowa:  
a) część wewnętrzna pirometru,  
b) pirometr w obudowie.



Ryc. 11. Rejestrator elektromechaniczny typu „Kent”.

w tych przypadkach miliwoltomierze punktowe nie są w stanie należycie uchwycić małych i bardzo szybko przebiegających zmian w próbce, ze względu na dość długi czas (do 20 sekund) potrzebny do każdorazowego ustabilizowania się położenia wskazówki miliwoltomierza. Rycina 11 przedstawia jeden z typów kompensatorów rejestrujących, używany w Instytucie Materiałów Ogniotrwałych.

Mechaniczna rejestracja krzywych różnicowych znajduje ostatnio coraz szersze zastosowanie dzięki zwiększeniu czułości zapisu za pomocą wzmacniaczy elektronowych. Przyrządy te, produkowane w ZSRR, NRD i krajach zachodnich, mają wbudowane do mechanicznych kompensatorów rejestrujących lampowe układy wzmacniające, dzięki czemu odznaczają się dość wysoką czułością (1 do 5 mV na całym zakresie skali o szerokości około 40 cm).

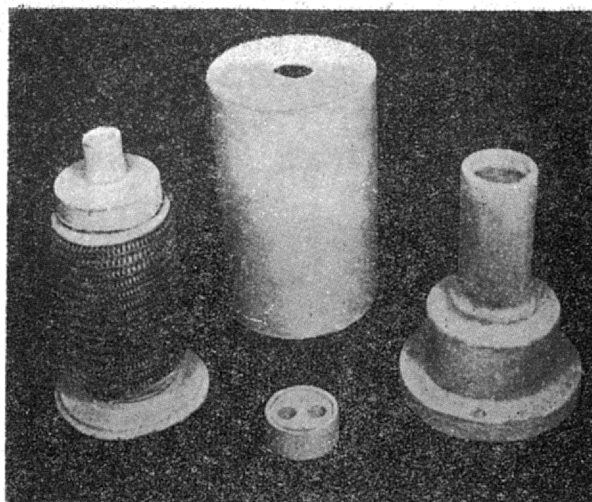
Powyższy przegląd aparatury do termicznej analizy różnicowej uwydatnia przede wszystkim ostatnie osiągnięcia i ulepszenia w tej dziedzinie. Oczywiście, pomiaru termicznego dokonać można również w sposób bardziej uproszczony, jak to nieraz jeszcze stosują niektórzy badacze ze względu na brak odpowiednich przyrządów. Nie trzeba tu chyba jednak podkreślać znaczenia nowoczesnej i całkowicie zautomatyzowanej aparatury, która eliminuje błędy subiektywne i zapewnia jednakowe warunki przy każdym pomiarze.

Zainteresowanie termiczną analizą różnicową w Polsce zaczyna silnie wzrastać. Świadczą o tym liczni zainteresowani, napływający do zakładów dysponujących dobrze już działającymi urządzeniami do termicznej analizy różnicowej (m. in. przy Katedrze Mineralogii Surowców Ceramicznych Akademii Górniczo-hutniczej oraz w Instytucie Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach). Analiza termiczna ma coraz szersze zastosowanie, otwiera nowe możliwości badań i kontroli wielu procesów cieplnych, może być również zastosowana bezpośrednio przy poszukiwaniach i eksploatacji nowych złóż surowców. Dlatego też sprawa ta dojrzała w Polsce do problemu wprowadzenia jej w jak najszerszym zakresie do pracowni badawczych i laboratoriów. Dotychczasowy brak wyposażenia stwarza wyjątkowo dogodną okazję do standaryzacji aparatury oraz ustalenia jednakowej metodyki oznaczeń na przyszłość. Standardowa aparatura i ustalona metodyka pracy są właściwą płaszczyzną porozumienia między różnymi badaczami przy porównywaniu wyników. Dane z literatury wskazują, że wyniki analizy termicznej jednej i tej samej substancji, otrzymane na aparaturach różnego typu nie zawsze są ze sobą zgodne.



Standaryzacja powinna te niezgodności wyeliminować, przy czym dalszą ceną korzyścią z niej wypływającą byłaby możliwość wykonania i wydania obszernego atlasu krzywych termicznych różnych minerałów i substancji wzorcowych. Atlas wzorców termicznych, analogicznie jak w rentgenografii, stanowiłby duże uproszczenie interpretacji wyników, co z kolei spopularyzowałoby zastosowanie termicznej analizy różnicowej w kopalniach lub w zakładach przemysłowych.

Możliwość skompletowania i ujednoczenia aparatury do termicznej analizy różnicowej w Polsce przybiera realne kształty. Źródłem zaopatrzenia w mechaniczne kompensatory rejestracyjne są Zakłady Wytwórcze Aparatów Wysokiego Napięcia w Warszawie, które uruchomiły ich produkcję w ostatnim czasie. Kształtki ceramiczne do piecyków oraz podstawki na próbki z bloczkiem ceramicznym (ryc. 12) wykonuje na zamówienie Zakład Doświadczeń i Ekspertyz przy Instytucie Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach. W instytucie można również uzyskać informacje dotyczące opisanego poprzednio regulatora programowego. Do ewentualnej ręcznej regulacji ogrzewania pieca stosować można autotransformatory regulacyjne (typu Variac) produkowane w Zakładach Aparatury Teatralnej i Sygnalizacyjnej w Kozuchowie. Druć do termopar można uzyskać bez większych trudności na rynku krajowym. Otwarta pozostaje kwestia przyrządów bardziej precyzyjnych (szczególnie elektronowych kompensatorów rejestrujących). Należałoby więc podjąć ich produkcję w kraju, tym bardziej że znalazły szerokie zastosowanie we wszystkich dziedzinach badań naukowych jak i w dokładnych pomiarach ruchowych. Należy tu podkreślić możliwości produkcyjne Zakładu Optyki i Mechaniki Precyzyjnej przy Politechnice Gliwickiej. Ostatnio skonstruowano tam i wykonano już kilka małych serii tzw. foto-kompensatorów. Przyrządy te mają dość szerokie zastosowanie, a w przypadku termicznej analizy różnicowej spełniają rolę wzmacniacza w połączeniu z mniej czułymi rejestratorami elektro-mechanicznymi.



Ryc. 12. Kształtki ceramiczne do piecyka oraz podstawka z bloczkiem na próbki produkowana w Instytucie Materiałów Ogniotrwałych.

Przykładem krajowych możliwości budowy aparatury pomiarowo-kontrolnej były 25 Międzynarodowe Targi Poznańskie. Naocznym tego potwierdzeniem była bogata wystawa w pawilonie elektro-technicznym. Tak więc skompletowanie aparatury, zwłaszcza dla prostszych oznaczeń, wydaje się być kwestią rozwiązana.

Artykuł niniejszy jest pierwszym głosem w tej sprawie, wobec czego pożądanym byłoby wypowiedzi wszystkich zainteresowanych termiczną analizą różnicową, przy czym celowy byłby udział oprócz geologów pracowników innych gałęzi nauki i przemysłu, jak: ceramiki, szklarstwa, chemii, górnictwa i metalurgii. Wydaje się, że włączenie tego tematu np. w problematykę corocznych „zjazdów geologów” przyniosłoby niewątpliwie pozytywne rozwiązanie poruszonego tematu i stanowiłoby początek szerokiego zastosowania tej szybko rozwijającej się metody.

#### L I T E R A T U R A

1. Akademia Nauk SSSR. Trudy pierwszego sowieszczania po termografii. Kazań 1953.
2. Ball J. G. i in. — A method of temperature programme control for differential thermal analysis. „J. Sc. Instrum.” 28, 1951, 47.
3. Basińska-Pampuchowa S., Szymborski W. — Badania glin ogniotrwałych rejonu strzegomskiego za pomocą termicznej analizy różnicowej. Prace Instytutów Hutnictwa, nr 5, 1955.
4. Beck C. — An amplifier for differential thermal analysis. „Amer. Mineralogist” 35, 1950, 508.
5. Berg L. G., Nikołajew A. W., Rodje E. J. — Termografija. Moskwa—Leningrad 1944.
6. Berg L. G., Rassonskaja I. S. — Dokłady AN SSSR, 73, 1950, 113.
7. Boersma S. L. — A theory of differential thermal analysis and new methods of measurement and interpretation. „J. Amer. Ceram. Soc.” 38, 1955, 281.
8. Butterworth B., Honeyborn D. B. — Bricks and clays of the Hastings Beds. Trans. Brit. Ceram. Soc., 51, 1952, 211.
9. Colegrave E. B., Rigby G. R. — The decomposition of kaolinite by heat. Trans. Brit. Ceram. Soc., 51, 1952, 355.
10. Connell D., Earley J. W. — Apparatus for differential thermal analysis. „J. Amer. Ceram. Soc.” 34, 1951, 183.
11. Gerard-Hirne J., Meneret J. — Enregistrement graphique, a haute temperature des courbes d'analyse thermique differentielle. „Bull. Soc. Franc. Ceram.” 1954, 19.
12. Głoczowski J. J. — Uproszczona analiza termiczna różnicowa łań. „Nafta” 1951, 261.
13. Greenway, Johnstone — High-temperature differential thermal analysis using the tungsten-molybden thermocouple. „J. Inst. Metals” 80, 1951, 109.
14. Grimshaw R. W., Heaton E., Roberts A. L. — Thermal analysis methods. Trans. Brit. Ceram. Soc. 44, 1945, 76.
15. Gruver R. M. — Precision method of thermal analysis. „J. Amer. Ceram. Soc.” 31, 1948, 323.
16. Hendricks S. B., Goldrich S. S., Nelson R. A. — A portable differential thermal analysis unit for bauxite exploration. „Econ. Geol.” 1946, 41, 64.
17. Herold P. G., Planje T. J. — Modified differential thermal analysis apparatus. „J. Amer. Ceram. Soc.” 31, 1948, 20.
18. Hiller J. E., Probsthain K. — Eine Apparatur für Differential Thermoanalyse von Sulfiden. „Z. Erzbergbau u. Metallk.” 1955, 257.
19. Hunzinger W. — Thermoelektrische Temperaturmesseinrichtung für hohe Genauigkeitsforderungen, insbesondere für Thermische Analyse. „Z. Erzbergbau u. Metallk.” 44, 1953, 261.
20. Kantzer M. — Bull. Soc. Franc. Cer. 1951, 50.
21. Keller W. D., Westcott J. F. — Differential thermal analysis of some Missouri fire-clays. „J. Amer. Ceram. Soc.” 31, 1948, 100.
22. Kerr P. F., Kulp J. L. — Multiple dif. thermal analysis. „Amer. Mineral.” 33, 1948, 387.

23. Kuip J. L., Kerr P. F. — Improved differential thermal apparatus. „Amer. Mineral.“ 34, 1949, 839.
24. Lehman H. — Neuere Entwicklungen auf dem Gebiete der Differential. Thermoanalyse. Ber. DKG. 32, 1955, 172.
25. Linseis M. — Thermische Analyse. Ber. DKG. 28, 1951, 277.
26. Linseis M. — Eine verbesserte Differential Thermoanalyse und ihre Anwendung. „Sprechsaal für Keramik-Glas-Email“ 85, 1952, 423.
27. Norton F. H. — Critical study of differential thermal analysis method for the identification of the clay minerals. „J. Amer. Ceram. Soc.“ 22, 1939, 54.
28. Pampuch R., Roga B. — Termograficzne badania węgli kamiennych i brunatnych. Prace Gł. Inst. Górnictwa. Seria B. Komunikat nr 183, 1956.
29. Pask J. A., Warner M. F. — Differential thermal analysis methods and techniques. „J. Amer. Ceram. Soc.“ 35, 1954, 168.
30. Patterson R. C. — Differential thermal analysis. „J. Amer. Ceram. Soc.“ 1953, 117.
31. Penther C. J., Abrams S. T., Stross F. H. — Semi-automatic thermal analysis apparatus. „Anal. Chem.“ 23, 1951, 1459.
32. Stegmüller L. — „Sprechsaal für Keramik-Glas-Email“ 86, 1953.
33. Stoch L. — Termiczna analiza różnicowa. „Przegląd Geologiczny“ 1953, nr 9.
34. Theron J. J. — Improved apparatus for differential thermal analysis of minerals. Brit. J. Appl. Phys. 3, 1952, 216.
35. Vold M. J. — Differential thermal analysis. „Anal. Chem.“ 21, 1949, 583.
36. Walton J. D. — New method of preparing clay samples for differential thermal analysis. „J. Amer. Ceram. Soc.“ 38, 1955, 438.
37. Webb T. L., Mackenzie R. C. — Comparative performance of nickel and porous alumina sample holders for differential thermal analysis. „Nature“ 174, 1954, 686.
38. Wilcox R. L., Bollard J. R. — A self-recording apparatus for thermal analysis. „Metals and Alloys“ 7, 1936, 221.
39. Wisely H. R. — Thermocouples for measurement of high-temperature. „Ceram. Age“ 1955, 14.
40. Witold T. E. — Mikrometod termicznego analiza. „Izw. AN SSSR.“ Sier. Geol., 1952, 122.
41. Wittels T. — The differential thermal analysis as a micro-calorimeter. „Amer. Mineralogist“ 36, 1951, 615.