

TERMILISE ANALÜÜSI MEETODITE RAKENDAMISE KÜSIMUSI

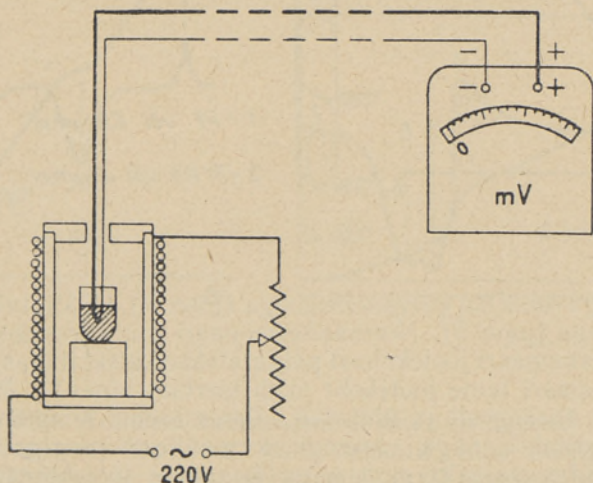
N. DILAKTORSKI,

geoloogilis-mineraloogiliste teaduste doktor

Juba läinud sajandi lõpul rakendas Tartu ülikooli professor Lemberg esmakordselt vene teaduse ajaloos silikaatühendite pürogeense sünteesi ja analüüsi meetodeid. Hiljem alustas Tartu ülikooli endine õppejõud, akadeemik Loewinson-Lessing, esimesena maailmas Peterburi Polütehnilises Instituudis töid silikaatsüsteemide termiliseks uurimiseks. Järgnevat aastail võitis termiline analüüs teiste uurimismeetodite (keemiline, optiline, röntgenograafiline) kõrval üha suurema arvu pooldajaid ja seda peetakse tänapäeval üheks kiireimaks ja kindlaimaks viisiks nii aine ehituse selgitamiseks kui ka ühendite termilise töötlemisega seotud protsesside mõistmiseks.

Meetodi olemus

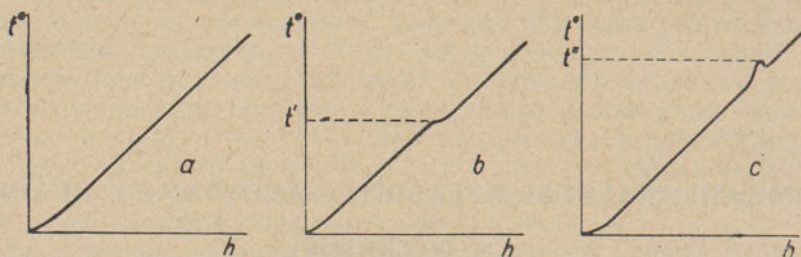
Termilise analüüsi lihtsaimaks liigiks, mis ei nõua mingisuguseid keerulisi seadiseid, on proovieseme ühetasane, püsiva kiirusega kuumutamine



Joon. 1.

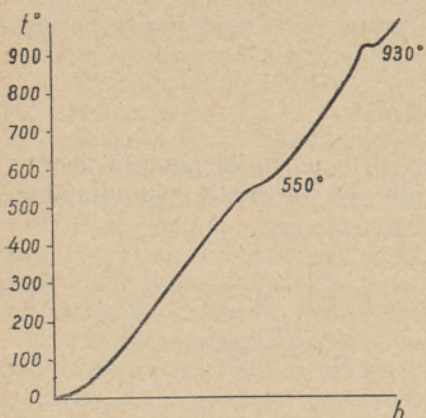
ühes kuumutamisel toimuvate aine temperatuuri muutuste samaaegse registreerimisega termopaari ja gradueeritud galvanomeetri abil (joon 1). Tehes proovieseme kuumutamise protsessi diagrammi temperatuur-aegkoordinaatides, saame kolme tüüpi soojenemiskõveraid, nagu on näidatud

joonisel 2. Esimesel juhul (a) ei esine soojenemiskõveras murdekohti, mis tunnistaksid termiliste efektide olemasolu. Teisel juhul (b) võib soojenemiskõveral märgata peatust, mis näitab katseeseme soojenemise ajutist seisakut temperatuuri t' juures. See nn. endotermiline efekt (või endotermiline peatus) on ühenduses protsessidega, mis toimuvad ühes soojuste neelami-



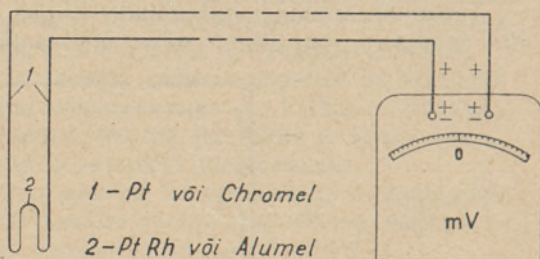
Joon. 2.

sega. Kolmandal juhul (c) paistab soojenemiskõveral silma kühm, nn. eksotermiline efekt või eksotermiline hüpe, mis on proovieseme kiire temperatuuritõusu tulemuseks protsesside kestel, mis toimuvad ühes soojuste eraldumisega. Sageli võib tähele panna mitme üksteisele järgneva, nii endo- kui ka eksotermilise iseloomuga soojusefekti esinemist, mille näitena võib tuua Tihvini boksiidi soojenemiskõverat, nagu see on kujutatud joonisel 3.



Joon. 3.

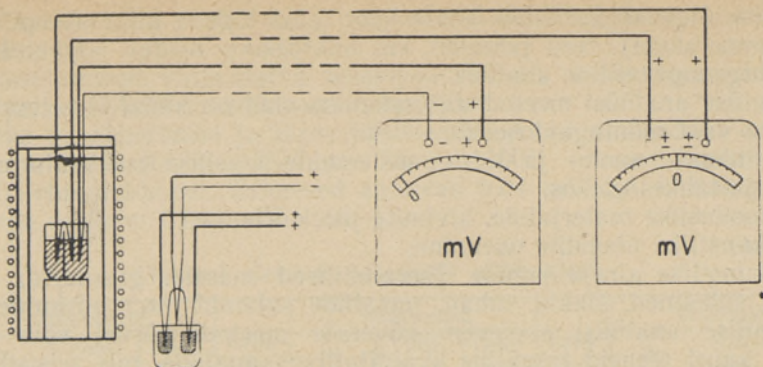
Kuid sageli on termilised efektid seda võrd nõrgad, et nad on soojenemiskõverail raskelt märgatavad ja tihti võivad jääda koguni märkamatuks. Neil juhtudel tuleb kasutada diferentsiaaltermopaari, mis on



Joon. 4.

ühendatud väga tundliku galvanomeetriga (joon. 4). Töötatakse kahe termopaariga korruga (joon. 5). Normaaltermopaari kuum jootekoht ja üks kahest diferentsiaaltermopaari jootekohast paigutatakse katsetatavasse ainesse. Diferentsiaaltermopaari teine jootekoht asub inertses aines^{*}). Mõlemaid aineid kuumutatakse üheaegselt ja ühtlaselt. Proovieseme temperatuuri muutuste käik registreeritakse nagu varemgi normaaltermopaariga ja peale selle mõõdetakse diferentsiaaltermopaariga kuumade jootekohtade temperatuuride vahe suurema täpsusega. Vaatlusandmeid graafiliselt kujutades, saame kaks kõverat (joon. 6), millest ühel on meile juba tuttav kaldjoone kuju, kuna teisel, mis kulgeb horisontaalselt, esinevad kõrvalekaldumised

^{*}) Inertse ainega kasutatakse ühendeid, mis ei anna kuumutamisel mingeid termilisi efekte ja omavad katsetatavale ainele võimalikult lähedasi soojusjuhtivuse, soojusmahtuvuse ja tiheduse väärtusi.



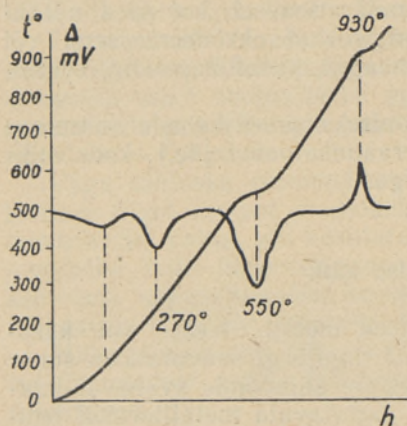
Joon. 5.

üles või alla, sõltuvalt kuumutamisel tekkivate termiliste efektide iseloomust.

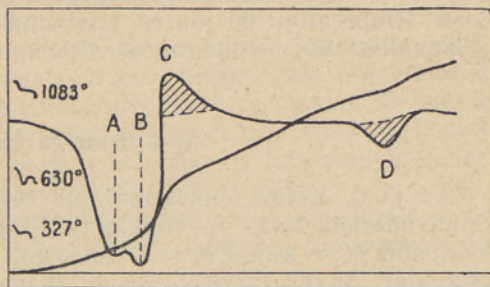
Diferentsiaaltermopaari tundlikkus võib olla nii suur (peegelgalvano-meeter), et kõveral registreeruvad selgesti efektid, mis on ühenduses temperatuuri tõusuga või langusega 1—2 kraadi piires.

Diferentsiaaltermopaari kasutamine lubab mitte ainult konstateerida termiliste efektide olemasolu, vaid võimaldab nende efektide suurusele tuginedes teostada ka kvantitatiivseid määramisi, mis on eriti vajalikud mitmesuguste ühendite segude uurimisel. Vaatleme näiteks aluselise koobalt-karbonaadi soojenemisest saadud kõveraid (joon. 7). Soojenemisprotsessi

kestel ühend laguneb koobaldi alahapendiks, kaotades CO_2 ja H_2O . Umbes 350° juures hakkab alahapend juurde võtma hapnikku (protsess kulgeb soojuste eraldumisega — efekt C) ja



Joon. 6.



Joon. 7.

muutub hapendiks. Edasisel kuumutamisel muutub hapend uuesti alahapendiks, andes ära osa hapnikku, kuid seekord juba soojuste neelamisega (efekt D). Võrreldes termiliste efektide C ja D joonisel viirutatud pindu, võib kergesti märgata, et nad on suuruselt võrdsed ja sellega on võrdne ka koobaldi soola oksüdeerimisel eralduva ja selle lagunemisel neelatava soojuste hulk. Tuleb hoiatada uurijaid soojenemiskõverate mehhaanilise, üksnes vaadeldavate efektide temperatuuridele põhjeneva käsitlemise eest. Diagrammide sellisel dešifreerimisel võib teha jämedaid vigu. Effektide

seletamise õigsuse parimaks kontrolliks tuleb lugeda mikroskoopilist meetodit (immersioon). Neil juhtudel, kui mikroskoop osutub võimatuks, tuleb teha röntgenograafiline analüüs.

Termilise analüüsi meetodi rakendamise alad on küllaltki mitmekesised. Loetleme vaid mõningaid neist:

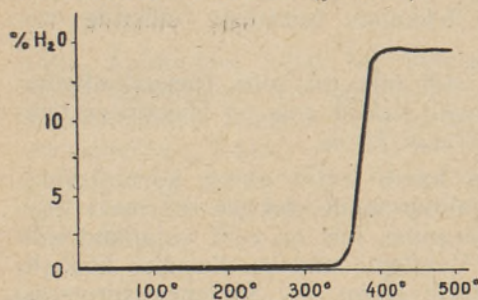
1) silikaat-, soola- ja teiste süsteemide faasilise tasakaalu uurimine vedelas ja tahkes olekus,

2) looduslike materjalide, kivimite jne. uurimine,

3) kunstlike ühendite uurimine,

4) kunstlike ainete segude (keraamilised massid, glasuurid, klaasid, emailid, sideained, šlakid, tuhad, metallide sulamid jne.) uurimine.

Termilise analüüsi soojenemiskõverate meetodi kõrval võib uurijale osutada suuri teeneid termiline kvantitatiivne analüüs, mis seisneb selles, et jälgitakse proovikeha kaalu kestvat muutumist pikkamisi tõusvate temperatuuride juures püsiva suuruseni. Näitena toome loodusliku diaspoori dehüdreerimise kõvera (joon. 8).



Joon 8.

Suurimat kasutamist leiab see meetod:

1) uurimistel, mis on seotud ühendites leiduva vee hulga ja iseloomu (tseoliitne, konstitutsionaalne) määramisega,

2) dissotsiatsiooni tingimuste kindlakstegemisel (näit. karbonaadid, nitraadid jms.) puhtal kujul ja segus teiste komponentidega,

3) õhu atmosfääris või gaasi (CO_2 , N_2) keskkonnas toimuvate nähtuste määramisel, kui need nähtused on seotud oksüdeerimisega või

hapniku eraldumisega (raua- ja mangaanimaagid, metallihapendid, orgaanilisi aineid sisaldavad ühendid).

4) faasilise koosseisu muutuste määramiseks proovikehade mitmesuguste temperatuuride juures (tsemendid, keraamikatooted jne.), koos mikroskoopilise või röntgenograafilise kontrolliga.

Aparatuur ja töötamise käik

A h j u d. Kõige sobivamad on vertikaalsed metall-, traat- või kardkuumendajaga toru- või tiigelahjud. Parimaid tagajärgi saavutatakse suure soojusinertsiga ahjudes, s. t. sellistes, kus ei ole ahjuõõnde avanevat kuumendajat. Sageli tarvitatakse ahjukanalisse asetatavaid metalltorusid temperatuuri gradiendi vähendamiseks. Ahju kuumenemiskiiruse reguleerimine toimub kas käsitsi või automaatselt, astmeliste reostaatide või sektsioneeritud transformatorite abil. Kvantitatiivse termilise analüüsi meetodiga töötamisel on kasulik tarvitada termoregulaatoreid, sest temperatuuri pidev reguleerimine käsitsi nõuab uurijalt väga palju aega ja on pealegi äärmiselt väsitav.

A n u m a d. Võib tarvitada 2—10 cm³ mahuga metallist või keraamilisi tiigleid, mis ei avalda proovikehale keemilist toimet. Väga sobivad on kahekambrilised tiiglid või puuritud süvenditega metallplokid proovikehade ja neutraalainese mahutamiseks.

T e r m o p a a r i d. Kõige kindlamaks tuleb lugeda plaatinast termopaare, kuid nad on esiteks kallid ja teiseks neil on väike elektromotoorne

jõud (1° kohta 0,006—0,012 mV) ning seetõttu nad vajavad tundlikumaid mõõteriistu.

Väärissulamitest valmistatud termopaaridel on umbes sama mõõtmis-püsivus ja veidi suurem elektromotoorne jõud.

Hoolika gradueerimise ja täpse käsitlemise puhul võib eduga kasutada termopaare mitteväärismetallidest: kuni 1100° chromel-alumel, kuni $600\text{--}700^\circ$ chromel-kopel. Esimesed annavad 0,04 mV iga 1° kohta, teised kaks korda rohkem: 0,085 mV (tab. 1).

Tabel 1

Üleminek Celsiuse kraadidelt millivoltidele

Kraa- did	Millivoldid			Kraa- did	Millivoldid			Kraa- did	Millivoldid		
	Pt- PtRh	chro- mel- alumel	chro- mel- kopel		Pt- PtRh	chro- mel- alumel	chro- mel- kopel		Pt- PtRh	chro- mel- alumel	chro- mel- kopel
0	0	0	0	550	4,707	22,77	44,54	1050	10,149	43,24	—
50	0,301	2,02	3,35	600	5,212	24,90	49,00	1100	10,741	45,14	—
100	0,640	4,10	6,95	650	5,726	27,03	53,39	1150	11,341	47,01	—
150	1,014	6,13	10,69	700	6,249	29,14	57,75	1200	11,950	—	—
200	1,421	8,13	14,65	750	6,780	31,23	62,09	1250	12,551	—	—
250	1,860	10,15	18,76	800	7,320	33,31	66,40	1300	13,153	—	—
300	2,310	12,21	22,90	850	7,868	35,35	—	1350	13,755	—	—
350	2,772	14,29	27,15	900	8,426	37,36	—	1400	14,356	—	—
400	3,243	16,39	31,48	950	8,992	39,35	—	1450	14,957	—	—
450	3,722	18,50	35,81	1000	9,556	41,31	—	1500	15,558	—	—
500	4,210	20,64	40,15								

Kui on olemas küllaldane arv termopaare, siis kõige kindlamaks igasuguste juhuste vastu on eriseade normaal- ja diferentsiaaltermopaaridele, nagu on näidatud skeemil (joon. 5). Materjali vähesuse puhul üks juhe võib olla ühine (vt. skeem joon. 9).

Termopaaride traadi jämedus peab olema selline, et ühelt poolt tal ei oleks liiga suurt takistust, s. o. et ta ei oleks liiga peen ja teiselt poolt ei omaks suurt soojusinertsit ega kutsuks esile soojuse äravoolu. 1,5—2-grammiliste proovikehade puhul on paras traadi jämedus ca 0,3 mm, suurematele — 0,5 mm.

Väga tähtsaks momendiks tuleb pidada termopaaride kuumade jootekohtade õiget asetust proovikeha tsentris ja proovikeha enda asetust ahju tsentris. Sel puhul, kui kasutatakse metallplokkke, saab termopaaride kuuma jootekoha, mille ülesandeks on ahju temperatuuri registreerimine, hõlpsasti keevitada süvendivahelise keskkoha külge (joon. 5). Ei tohi unustada termopaaride külmade jootekohtade temperatuuri kontrollimist.

Mitte küllaldaselt pika termopaarijuhtme puhul, mis võimaldaks vahetatut ühendamist mõõteriistadega, on kõige parem kasutada kompensatsioonijuhmeid.

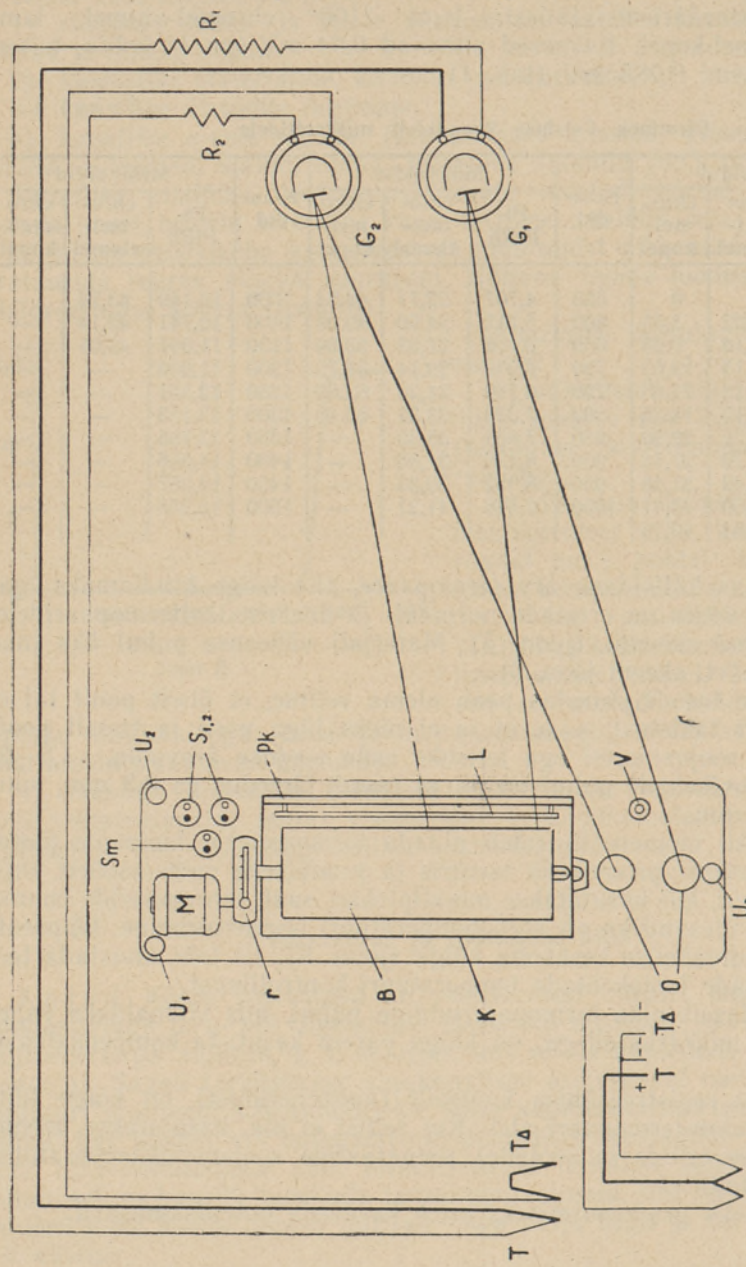
Termopaaride registreerimise kontrolli (kalibreerimist) on kõige lihtsam teostada etalon-termopaari abil. Kui sellist ei ole, kasutatakse keemiliselt puhtate (metallide ja soolade) preparaatide soojenemistemperatuuri määramise meetodit.

Seadme täpseks gradueerimiseks tuleb kasutada potentsiomeetrit.

Termopaaride andmete registreerimine

Termopaaridega saadud andmeid võib registreerida kas visuaalselt, aparadi lugemite üleskirjutamise teel kindlate ajavahemike järel või automaatselt, iseregistreerivate aparaatide abil. Temperatuuride ülesmärkimiseks esimese meetodiga on vajalikud galvanomeetrid (millivoltmeetrid)

skaaladega, mis vastaksid termopaarides tekkiva elektromotoorse jõu maksimaalväärtustele. Näitajate lugemine ja ülesmärkimine toimub iga 15–60 sekundi järel. Parimaid tulemusi saadakse kasutades peegelskaalaga aparate. On täiesti ükskõik, kas registreerime kraade või millivolte; esimeste registreerimine on hõlpsam, sest vaatlaja ei tarvitse teha ümberarvutusi.



T - normaaltermopaar. T_Δ - diferentsiaaltermopaar. R₁, R₂ - takistused; G₁, G₂ - peegelgalvanomeetrid; 0 - vaigustajad, K - kasset, PK - pilu, L - tsilindriline läätis; B - trumm; r - reduktor; M - elektrimootor; S₁, S₂ - vaiguse lülitid; Sm - mootori lüliti, V - lood; U₁, U₂ - tasakaalustused

Joon. 9.

Normaaltermopaari näitajate lugemiseks sobib mõõteriist jaotustega iga kümnendiku millivoldi järel; sajandikud mV saadakse silma järgi. Diferentsiaaltermopaarile on vaja mõõteriista 5–20 korda suurema tundlikkusega ja sümmeetrilise skaalaga (nullgalvanomeeter). Kuid tuleb silmas pidada, et sümmeetrilise skaalaga mõõteriista puudumisel võib kasutada

ka harilikku mõõteriista, kui igakordsel osuti saabumisel nullpunkti muuta mõõteriistas ümberlülija abil voolusuunda.

Sobiva tundlikkuse valikut võimaldab vastavalt kohandatud välistakistustega peegelgalvanomeeter.

Nagu juba mainitud, kantakse mõõteriistade lugemid millimeeterpaberile temperatuur-aeg-koordinaatidena (joon. 6). Suure arvu soojenemiskõverate läbitöötamisel ja võrdlemisel on kasulikum tarvitada üksnes diferentsiaalkõveraid, võttes üheks koordinaadiks temperatuuri ja teiseks temperatuuride vahe (kraadides või millivoltides). Mõned seda liiki kõverad, mis on saadud Eesti NSV Teaduste Akadeemia Geoloogia Instituudi silikaatide laboratooriumis, on näidatud joon. 10.

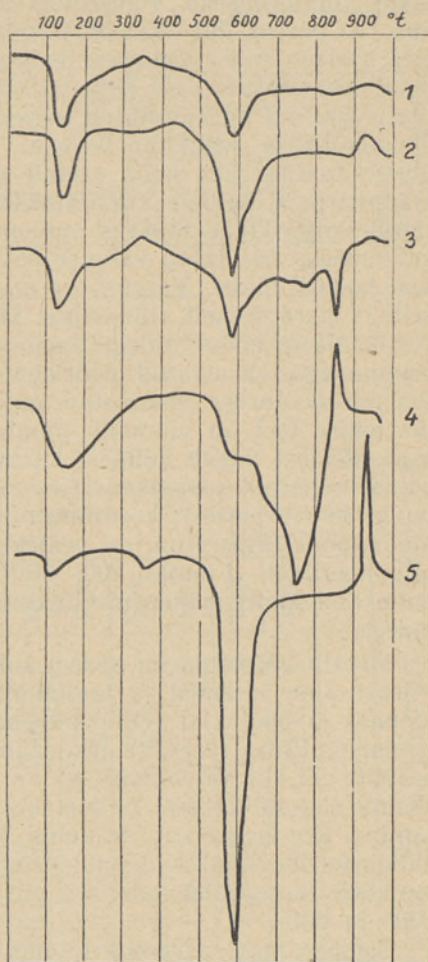
Tuleb silmas pidada, et proovide erineva kiirusega kuumutamisel võivad termiliste efektide temperatuurid nihkuda: ahju aeglasel soojenemisel madalate, kiirel soojenemisel kõrgete temperatuuride suunas. Seepärast neil juhtudel, kus on kavatsusel proovide võrdlev uurimine, peab proovide soojenemiskiirus (kraadide arv minutis) olema võimalikult ühesugune.

Palju vähem vaeva nõuab uuri- jalt automaatne registreerimisviis, graafiline või fotograafiline. Seda laadi mõõteriistadest on saavutanud parimaid tagajärgi akadeemik Kurnakovi automaatne fotoregistreeriv püromeeter. Et leiduri aparraadi esimene mudel vajab kasutamisel erilist valguskindlat ruumi, kirjeldame üht täiustatud aparraati, mis on vaba sellest puudusest ja ei erine põhimõtteliselt oma eelkäijast.

Seade koosneb peale kuumutamisahju kolmest elemendist: a) hariliku chitusega normaal- ja diferentsiaaltermopaarist; b) kahest takistustega (dekaadmagaasinidega või alaliste, selleks eriti valitud takistustega) peegelgalvanomeetrist ja c) reduktoriga mootori või kellamehhanismi jõul pöörlevast ning valgustus- ja käivitusseadmega ühele paneelile monteeritud trumlist fotogrammi jaoks.

Termopaaride ja takistuste ühendusviisi näeme selgesti skeemil. Peegelgalvanomeetrid paigutatakse 1—1,5 meetri kaugusele trumlist. Takistused peab valima selliselt, et valgustusseadmest väljuv valguskiir pärast peegeldumist galvanomeetri peeglist langeks töö alguses fotopaberile, ca 10 mm kaugusele ühest äärest ja töö lõpul, peegli kõrvalekaldumisnurga maksimaalväärtuse puhul, samale kaugusele paberi vastasäärest.

Diferentsiaaltermopaari külge ühendatud galvanomeetri peeglist peegeldunud valguskiir peab langema fotopaberi keskele. Selle galvanomeetri



Joon. 10.

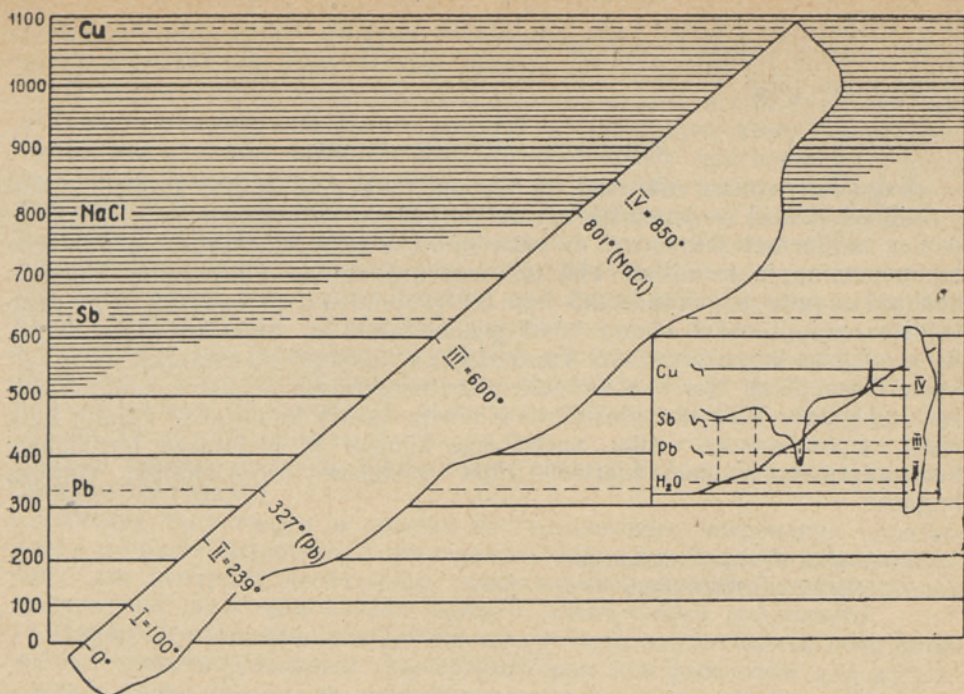
lisatakistuse suurus võetakse mitu korda väiksem, kuid selliselt, et maksi-
maalse jõuga termiliste efektide registreerimisel kiir ei kaoks fotopaberi
pinnalt. Harilikult antakse galvanomeetrite voolule selline suund, et tem-
peratuuri tõusuga pöörduksid peeglid paremale, eksotermilised efektid
annaksid sel viisil kõrvalekaldumise ülespoole ja endotermilised — alla-
poole (joon. 7). Trumli pöörlemiskiirus valitakse sõltuvalt ahju soojene-
miskiirusest, harilikult 30 minutist 3 tunnini. Trumli külgedel on külmud
fotopaberi õigeaks kinnitamiseks ja traatklamber kogu trumli pikkuses paberi
otste kinnitamiseks. Paberilehe suuruse määrab trumli läbimõõt ja pik-
kus. On parem, kui need on standardmõõdus 18×24 , 24×32 cm jne. Trum-
mel asetseb mahavõetavas, valguskindlas silindrilises metallkassetis, mis
lükatakse vastavatesse, teda vajalikus asendis hoidvatesse soontesse. Trum-
litelje üks ots on kinnitatud kasseti, teine ulatub välja ja tal on sisselõige
ühendamiseks reduktori teljega. Trumli galvanomeetritepoolisel küljel on
horisontaalne pilu kogu trumli pikkuses. See pilu suletakse väljaspoolt
klappvarjega, millele kinnitatakse valge, jaotustega skaala, mis on mää-
ratud valguskiirte täpseks suunamiseks. Pilu tehakse kitsas ja fotopaberi
kaitsmiseks hajutatud valguse eest lõigatakse ta umbes 10—15 mm paksu-
selt metalli tükist. Valguskiire paremaks fookustamiseks seatakse pilu taha
sellega paralleelselt silindriline klaaslääts. Valgustusseade koosneb kahest
vertikaalsete hõõgniitidega lambist, mis on kaetud lahtilükatavate piludia-
fragmadega varustatud pöörlevate kestadega. Trummel pöörleb kassetis
Warren-mootoriga ühendatud reduktori või kellamehhanismi abil. Ümber-
lülitamise teel on võimalik muuta trumli pöörlemise kiirust. Suuremale
osale töödest piisab kolmest kiirusest: 45 min. 1,5 tundi ja 3 tundi. Foto-
paberile kantud soojenemiskõverad peab gradueerima. See teostatakse tugi-
punktide (reeperte), keemiliselt puhtate metallide ja soolade sulamis- või
muundumistemperatuuride pealekandmise teel. On küllaldane kanda neid
fotopaberile 3—4 punkti 200 — 300° järel ja tingimata sama termopaari abil,
mille abil kanti soojenemiskõverad galvanomeetri muutmatu välistakistuse
juures.

Metalli või soola on parem sulatada väikses, kiire soojenemisega ahjus.
Pärast aine sulamist ja teatud ülekuumenemist paigutatakse sellesse ter-
mopaar ja ühel ajal voolu katkestamisega ahjus lastakse käiku püromeetri
trummel. Enne reeperite pealekandmist on tarvilik kontrollida valguskiire
asendit või kui galvanomeeter on paigast nihkunud, seada valguskiir uuesti
skaala samale kohale, millest algas soojenemise normaalkõvera üleskirju-
tamine. Korduvate katsete puhul, kui töötatakse sama termopaariga ja gal-
vanomeetrite sama välistakistusega, ei ole tingimata tarvilik kõigi tugi-
punktide uus pealekandmine; piisab kui võtta neist üks või kaks, näiteks
 100° ja 630° .

Temperatuuri arvestus toimub interpoleerimise meetodil üksikute tugi-
punktidega piiratud lõikude piirides. Selle arvestusviisi juures väheneb
märgatavalt elektromotoorse jõu ja temperatuurivahelisest mittelineaarsest
funktsionaalsest sõltuvusest tingitud viga. Töodes, mis ei nõua suuremat
lugemistäpsust kui 2 — 3° , on hõlpus kasutada* varem väljajoonestatud
skaalat, mille konstrueerimise ja kasutamise põhimõtte selgub joonisest 11.

Efektide temperatuur tehakse kindlaks pabeririba abil (A), millele kan-
takse püromeetrit võetud diagrammid: a) reeperpunktide temperatuuri kõr-
gused; b) temperatuuri kõrgused, mis tulevad määramisele soojenemis-
kõvera punktides. Nii esimene kui teine suurus kantakse igale diagram-
mile alates nulljoonest. Null- ja reeperpunktid asetatakse skaala vastava-

* Seda arvestusmeetodit kasutas autor Üleliidulise Geoloogia Uurimisinstituudi kõr-
gete temperatuuride laboratooriumis.



Joon. 11.

Tabel 2

Mineraal või ühend	Soojen. kiirus °/min.	Endotermiliste efektide temperatuur						Eksotermiliste efek- tide temperatuur				Viide lõõ- dele
		algus	lõpp	algus	lõpp	algus	lõpp	algus	lõpp	algus	lõpp	
Allofaan	—	150	250	—	—	—	—	900	1000	—	—	11
Hallusiit	6°	—	100	540	610	—	—	950	—	—	—	15
Montmorilloniit	6°	50	160	611	655	809	840	—	—	—	—	15
Hüdrargiliit	—	212	218	293	390	548	578	—	—	—	—	29
Diaspoor	—	—	—	480	525	—	—	—	—	—	—	23
Kaoliin (Axeltrop, Rootsi)	11°	—	—	520	560	—	—	—	970	—	—	31
Kaoliin (Prosjanov- ski)	14°	—	—	550	615	—	—	—	960	—	—	au tor
Kaoliin (China Clay)	—	—	—	550	710	—	—	—	1000	—	1250	30
Muskoviit	11°	—	—	820	860	1050	1100	—	—	—	—	31
"	6°	—	485	750	852	—	—	—	—	—	—	14
Krüsootilasbest	—	—	100	—	500	—	—	750	800	—	850	25
Nontroniit	—	—	120	—	525	—	—	—	890	—	1130	12
Hüdro-ferri-alumo- silikaadid	6°	40	160	412	586	—	—	830	—	1060	—	15
"	6°	107	140	189	208	—	—	900	—	1200	—	5
Kips	1,6°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6
Magnesiit	6°	—	—	590	620	—	—	—	—	—	—	6
Kaltsiumkarbonaat	11°	—	—	—	—	870	1000	—	—	—	—	31
Marmor	6,5°	—	—	—	—	840	900	—	—	—	—	6
Dolomiit	11°	—	—	750	800	—	1000	—	—	—	—	31
"	6°	—	—	700	750	850	900	—	—	—	—	6
Järvemaak	—	130	140	270	280	—	—	380	400	—	—	18
Pürolusiit	—	—	—	—	—	961	990	—	—	—	—	24
Polianiit	—	—	—	660	680	961	990	—	—	—	—	24
Manganiit	—	366	396	—	—	—	—	—	—	—	—	24
Kvarts	11°	—	—	560	575	—	—	—	—	—	—	31

tele kriipsudele. Pärast seda teostatakse vajalike temperatuuride lugemised. Sajad ja kümned kraadid loetakse otse skaalalt, üksikkraadid määratakse silma järgi.

Proovikeha ettevalmistamine

Nagu kogemused näitavad, ei ole uuritava aine suurte koguste puhul termilised efektid soojenemiskõveratel nii selged kui väikeste koguste puhul. Alates perifeersetest osadest on selle nähtuse põhjuseks proovi ebaühtlane kuumenemine ja termiliste efektide kestvuse vastav pikenemine. Enamus uurijaid soovivad töötada 0,5- kuni 2,0-grammiliste proovidega. Aine peab tiiglisel paigutamisel olema hästi peenendatud ja tugevasti tihendatud. Aine eelneva kuivatamise või kuumutamise küsimus otsustatakse sõltuvalt katse ülesandeist. Harilikult võetakse toatemperatuuris püsiva kaaluni kuivatatud proov. Töötades plastiliste ainetega (savi) kaalutakse vajalik hulk ainet, segatakse see veega, vormitakse kuuliks ja pistetakse termopaari kuuma jootekoha otsa. Inertset ainet võetakse proovikaalule võrdses koguses.

*Eesti NSV Teaduste Akadeemia
Geoloogiliste Teaduste Instituut*

К ВОПРОСУ О МЕТОДАХ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Резюме

Н. Л. ДИЛАКТОРСКИЙ,

доктор геолого-минералогических наук

Методы пирогенного синтеза и анализа силикатных соединений, впервые в истории русской науки примененные Лембергом, получили дальнейшее развитие и усовершенствование в работах академиков Курнакова, Левинсон-Лессинга и их учеников.

Термографический анализ, основанный на наблюдении процессов, связанных с поглощением или выделением тепла, происходящих при нагревании исследуемого вещества, получил особенно широкое распространение после введения академиком Курнаковым способа автоматической записи термограмм и дополнения термографической установки дифференциальной термопарой.

В простейшем случае термографическая установка (фиг. 5) состоит из двух или одной комбинированной термопар, помещенных в исследуемом веществе и инертной пробе, находящихся в маленьких тигельках или в углублениях металлического блока, нагреваемых с равномерной скоростью в трубчатой или шахтной печи. Измерительные приборы — градуированный милливольтметр и нульгальванометр — служат для визуальной записи показаний через каждые 30—60 секунд. Результаты наблюдений сводятся в диаграммы, построенные в координатах время — температура — разность температур (фиг. 6, 7) или даются в упрощенном, но более удобном для сравнения виде, в координатах температура — разность температур (фиг. 10).

Области применения термографии весьма разнообразны. В качестве примера упомянем лишь некоторые из них: 1) исследование фазовых равновесий силикатных, солевых и иных систем в жидком или твердом состоянии, 2) исследование природных образований — горных пород, минералов и руд, 3) исследование искусственных соединений, 4) иссле-

дование технических продуктов (керамические массы, глазури, эмали, вяжущие вещества, золы, шлаки, сплавы металлов и т. д.).

Большие услуги исследователю может оказать весовой термический анализ, сущность которого сводится к изотермическому нагреванию пробы исследуемого вещества до постоянного веса при постепенно повышающихся температурах. Получаемый в результате работы график имеет вид кривой, построенной в координатах температура — изменение веса, и дает представление о характере изменений вещества, связанных с процессами диссоциации, дегидрации и т. д. Этот метод находит себе широкое применение при исследованиях, связанных с определением количества и природы воды (цеолитная, конституционная и т. д.), находящейся в соединении, при установлении условий диссоциации соединений в чистом виде или в виде смесей (карбонаты, нитраты и т. д.), для установления при нагревании в атмосфере различных газов, явлений окисления или отдачи кислорода (окислы металлов, руды), для определения фазового состава смесей, экспонированных при разных температурах (реакции в твердом состоянии).

Анализ термограмм и кривых изотермического нагревания производится методом сравнения с эталонными кривыми. В сомнительных случаях для контроля необходимо прибегать к дополнительным методам диагностики (кристаллооптика, рентген, электронный микроскоп).

Наиболее удобными для работы следует считать трубчатые печи, снабженные секционированным трансформатором или реостатом для регулирования скорости нагрева печи. Автоматизация разогрева печи по заданной кривой значительно облегчает работу. Хромель-алюмелевые термопары, как более доступные и к тому же обладающие большой электродвижущей силой, можно применять до температуры 1100°. При более высоких температурах необходимы платина-платина-родиевые термопары. Толщина проволоки термопары может варьировать в пределах от 0,1 мм до 0,8 мм в зависимости от материала и величины пробы. Градуировку термопар можно производить, получая кривые нагревания заранее исследованных веществ, определяя температуры плавления или превращения химически чистых соединений.

Весьма существенным моментом в работе является правильная установка в центре пробы горячих спаев термопар и расположение тигля или блока посередине печи.

Регистрация показаний гальванометров производится визуально или записывается при помощи пирометра Курнакова (фиг. 9). В последнем случае для расчета термограмм удобно пользоваться шкалой, показанной на фиг. 11.

*Институт геологических наук
Академии Наук Эстонской ССР*