

Laboratorní a výpočetní technika

KOMPLEXNÍ TERMICKÁ ANALÝZA A JEJÍ VYUŽITÍ V KERAMICE

ZDENĚK POSPÍŠIL

*Výzkumný ústav elektrotechnické keramiky,
500 64 Hradec Králové, Pospíšilova 281*

Došlo 18. 6. 1980

V článku se popisuje úprava přístroje Derivatograph OD 102 pro současné snímání kontrakčně — dilatačních (smršťovacích) křivek vedle původních funkcí přístroje. K tomu slouží zvláštní snímač se samostatným válcovým vzorkem, zavedený do prostoru pisky. Čidellem je diferenční transformátor s pohyblivým jádrem, zavěšeným na horní základně vzorku. Vzorky je možno připravovat různou technologií.

Na několika příkladech jsou ukázány možnosti použití této metody k výzkumu chování plastických surovin a k řízení režimu výpalu keramických hmot.

ÚVOD

Názvem termická analýza se dnes označuje celá řada metod zkoumání vlastností látek, jejichž společným znakem je sledování změny určité vlastnosti v závislosti na plynule se měnící teplotě. Ze sledovaných vlastností jsou to nejčastěji výkyvy teploty vzorku způsobené změnami entalpie (diferenční termická analýza, DTA) a změny hmotnosti (termogravimetrie, TG). Tyto metody se provádějí buď samostatně na zařízeních, určených pouze pro jeden druh termické analýzy (TA), nebo se kombinují tak, že se na jednom záznamu získají křivky dvou, nebo více druhů TA. Metody současného zaznamenávání více druhů TA z jednoho vzorku se podle mezinárodní usnesené nomenklatury nazývají simultánní. Nejčastěji to bývá kombinace diferenční TA a termogravimetrie. Na tomto principu je konstruován známý Derivatograph F. Paulika a J. Paulika [1], který kromě obou jmenovaných funkcí registruje ještě funkci odvozenou z TG, tj. derivaci termogravimetrické křivky (DTG).

Přístroje schopné ještě dalších funkcí, jsou již vzácnější. Pro výzkum v oboru keramiky je patrně nejvýznamnější kombinace DTA a termogravimetrie s kontrakčně dilatační termickou analýzou (nebereme-li v úvahu speciální případy, vyžadující podle povahy problému zvláštní kombinaci metod). Kontrakčně dilatační analýza produkuje tzv. smršťovací křivku, jejíž průběh je s to poskytnout v souvislosti s DTA, popř. s termogravimetrickou křivkou, často velmi cenné informace o keramických hmotách a surovinách.

Přístroj pro současné provedení diferenční, termogravimetrické a kontrakčně-dilatační termické analýzy zkonstruovali poprvé Keler a Kuzněcov [2] a nazvali tuto metodu „komplexní termická analýza“.

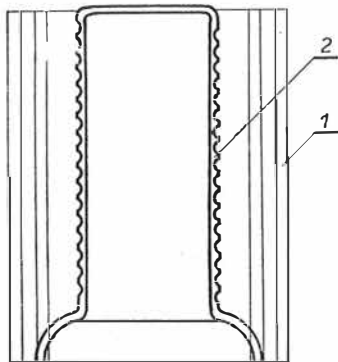
V tomto sdělení je popsána úprava komerčního přístroje Derivatograph OD 102, kterou se rozšiřuje jeho dosavadní funkce o současné snímání křivky smrštění. Pro

tuto kombinaci jsme v rámci tohoto sdělení podrželi pro jednoduchost název „komplexní termická analýza“, i když podle usnesené nomenklatury by měl znít název „simultánní TG-DTA a kontrakčnědilatační termická analýza“.

POPIS PŘÍSTROJE

Derivatograph OD 102 (rok výroby 1964) je starší typ přístroje s fotografickou registrací a s píčkami pro teplotu maximálně 1200 °C. Na záznamovém fotografickém papíru, jehož rovnoměrný posun je nastavitelný v širokém pásmu rychlostí, se registrují křivky diferenční termické analýzy (DTA), křivka hmotnostních změn (TG) a její derivace (DTG) a konečně křivka teploty vzorku, podle které je třeba časovou základnu záznamu přeznačit na teplotní osu. Aby bylo možno přistoupit k vlastní úpravě přístroje a doplnění o snímač délkových změn vzorku, bylo nutno provést nejdříve některé předběžné úpravy, které byly popsány v [3]. Šlo v podstatě hlavně o změnu způsobu zaznamenávání teploty. Zaznamenávání teplotní křivky prostřednictvím galvanometru bylo nahrazeno automatickým „abscisováním“ podle dříve publikované metody Pospíšila a Beránka [4]. Tím se uvolnil jeden galvanometr pro registraci kontrakčně dilatační křivky.

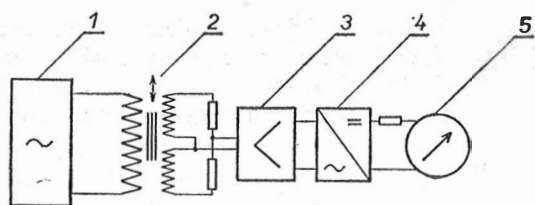
Další úprava spočívala v tom, že původní topná vložka píčky se svislými spirálovými segmenty byla nahrazena jinou o menším vyhřívaném prostoru a s odporovou spirálou uloženou ve spirálové drážce po obvodu pláště (obr. 1). Tím se podstatně zmenšily tepelné ztráty, takže při použití platinorodiového vinutí bylo možno dosáhnout teploty 1400 až 1500 °C.



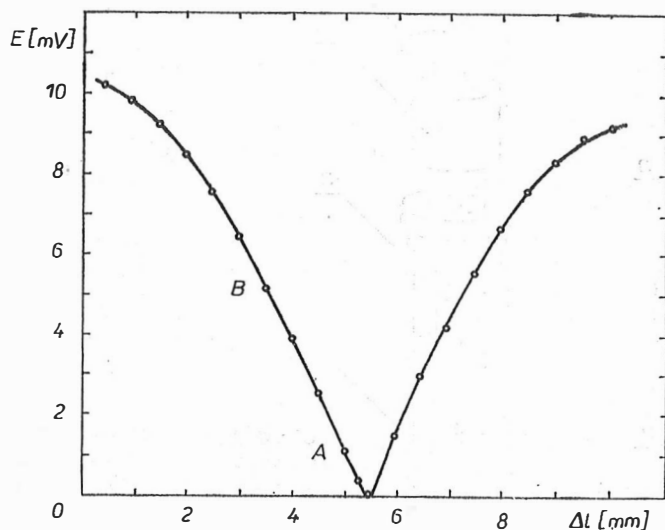
Obr. 1. Topná vložka píčky Derivatographu; 1. — původní topná vložka, 2. — topná vložka rekonstruované píčky.

Snímač délkových změn vzorku

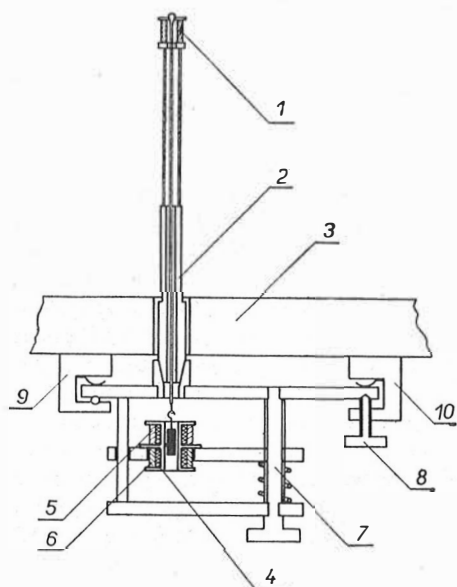
Vlastní úprava přístroje spočívala v zavedení zvláštního snímače délkových změn vzorku, jehož čidlem je diferenční transformátor s pohyblivým feritovým jádrem. Princip činnosti čidla je zřejmý ze schématu na obr. 2. Feritové jádro, jehož poloha se mění s výškou vzorku, se volně pohybuje ve vzduchové mezeře uvnitř cívek a podle své polohy zesiluje vazbu primární cívky (napájené střídavým proudem o frekvenci



Obr. 2. Schéma obvodu s diferenčním transformátorem; 1 — generátor střídavého proudu 1 kHz, 2 — diferenční transformátor s pohyblivým jádrem, 3 — zesilovač, 4 — usměrňovač, 5 — galvanometr.

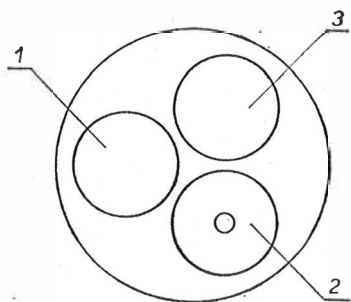


Obr. 3. Charakteristika obvodu s diferenčním transformátorem. Pracovní oblast mezi body A a B.

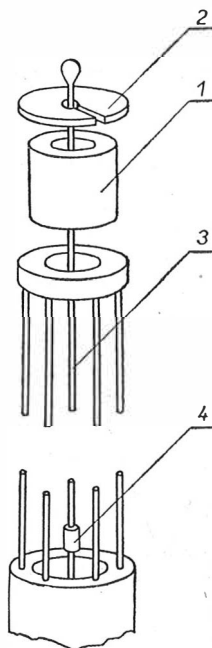


Obr. 4. Snímač délkových změn; 1 — vzorek, 2 — stojánek ze slinutého korundu, 3 — základová deska picky, 4 — primární cívka diferenčního transformátoru, 5, 6 — sekundární cívky, 7 — šroub svislého posunu cívkové soupravy, 8 — stavěcí šroub regulace polohy stojánku, 9, 10 — konzolky.

1 kHz) s jednou nebo druhou sekundární cívkou, které jsou zapojeny diferenčně. Z funkční charakteristiky na obr. 3 je zřejmé, že je nutno volit pracovní oblast na přibližně lineární části jedné z obou větví křivky mimo nulovou oblast. Výstupní střídavý signál se po případném zesílení usměrní a přivádí na galvanometr určený původně pro záznam teplotní křivky.



Obr. 5. Rozmístění vzorků v peci; 1 — vzorek pro DTA, TG a DTG, 2 — vzorek pro KDTA (smršťovací křivku), 3 — srovnávací vzorek pro DTA.



Obr. 6. Detail stojánku snímače délkových změn; 1 — vzorek, 2 — destička ze slinutého korundu, 3 — závěs feritového jádra 4 — zarážka pro upevnění závěsu při manipulaci se vzorkem.

Souprava cívek je vsazena do držáku, který je opatřen jemným vertikálním posuvem k nastavení pracovního bodu a stavěcími šrouby k vyrovnání závěsu do svislé polohy, aby bylo možno feritové jádro vyvážit přesně do středu cívek.

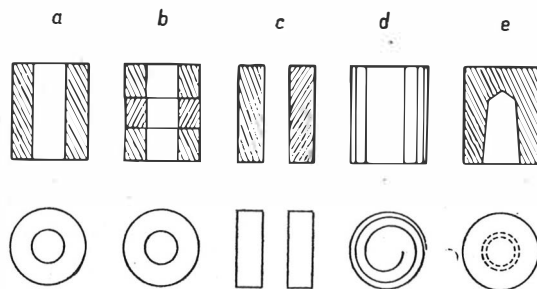
Zjednodušený výkres uspořádání držáku čidla a stojánku vzorků je na obr. 4. Stojánek vzorků je sestaven ze součástek ze slinutého korundu, volně prochází otvorem v základové desce pícky a je vsazen do kuželového lůžka v držáku čidla. Vlastní držák se zasouvá do konzolek trvale připevněných na spodní straně základové desky pícky. Toto uspořádání dovozuje demontáž celého snímače délkových změn během několika minut. Úprav, které jsou trvalou součástí základního přístroje (rozmístění vzorků v prostoru pícky, konzolky pro uchycení snímače, otvor v základní desce) je možno v případě potřeby použít pro zavedení snímače pro jiný druh termické analýzy (např. emanační termická analýza, dielektrická termická analýza apod.).

Vzorky pro DTA a TG (resp. DTG), srovnávací vzorek a vzorek pro kontrakční dilatační termickou analýzu jsou umístěny v peci symetricky (obr. 5). Proto byl stojánek srovnávacího vzorku, který je tvořen pouze keramickou čtyřkapilárou vetknutou do základové desky, přemístěn do nové polohy. Rozměry vnitřního prostoru nové topné vložky, která je menší než u původní konstrukce (ale na druhé straně nevyžaduje použití ochranného pohárku pro vyrovnání teplotního pole) dovozuje použít vzorky (resp. kelímky) do průměru 15 mm.

Vzorky pro křivku smrštění

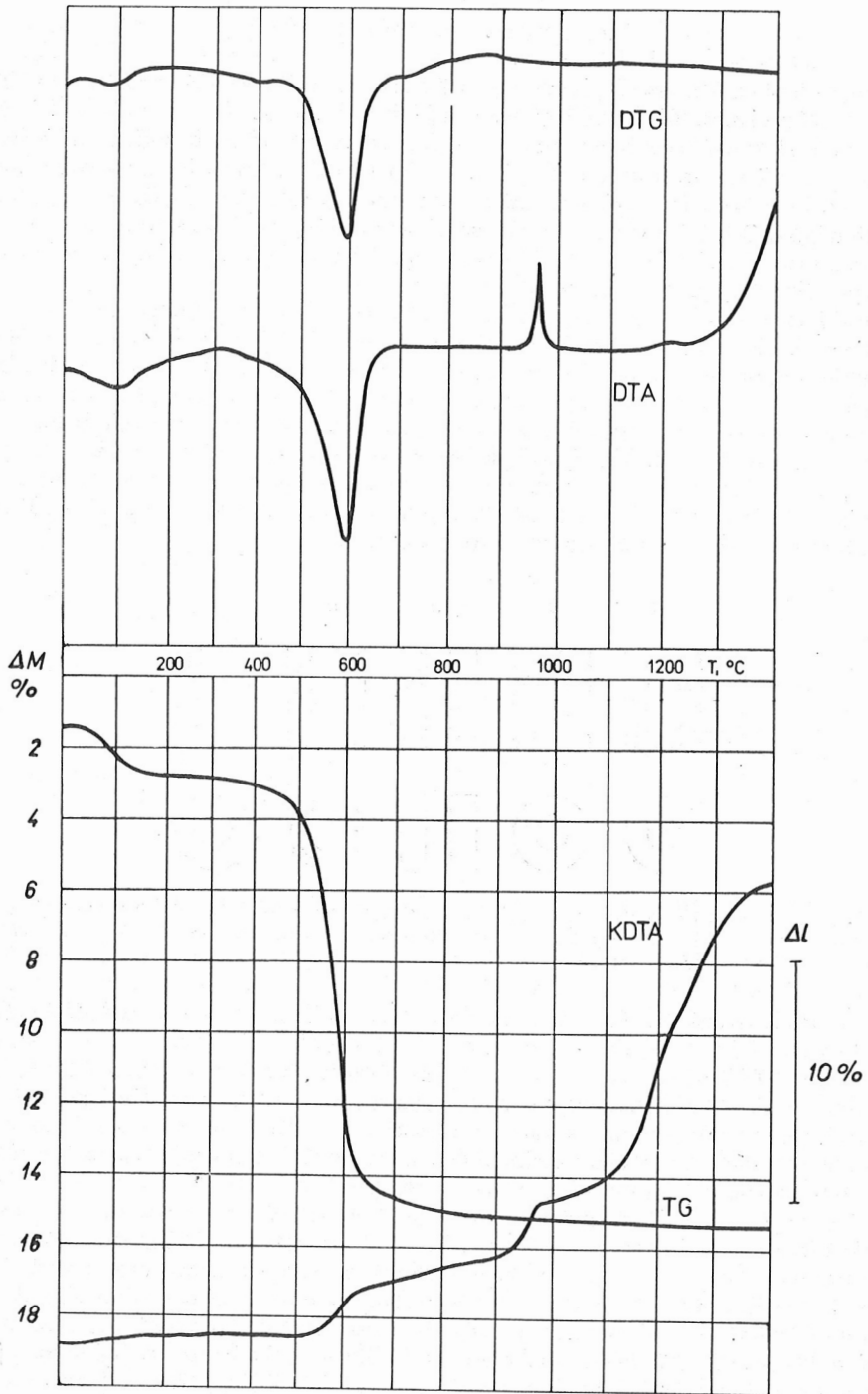
Uspořádání vzorku na stojánku a způsob zavěšení feritového jádra je možno vidět na detailním obr. 6. Základní tvar vzorku je dutý váleček. Na něj se kladě destička ze slinutého korundu se středovým kuželovým otvorem a radiálním zářezem. Feritové jádro je zavěšeno na korundové tyčince nebo trubičce, která je na horním konci opatřena hlavičkou (zhotovenou natavením směsi práškového Al_2O_3 a 10% jemně rozetřeného SiO_2). Při výměně vzorku se závěs zvedne, destička se odtáhne stranou a vzorek se zvedne. Zesílení v dolní části závěsu slouží pro přechodné upevnění závěsu ve zvýšené poloze při manipulaci se vzorkem.

Ke snímání smršťovací křivky mohou být vzorky zhotoveny libovolnou tvarovací technologií. Při zkoumání lisovaných keramických hmot je možno nahradit váleček se středovým otvorem (pokud není k dispozici příslušná forma) sestavou 2 až 4 lisovaných tablet se dodatečně vyvrtaným otvorem. Bez potíží lze připravit vzorek podobného tvaru i ze syrových keramických výtvořků zhotovených litím nebo plastickým vytvářením. V případě, že by tvarování dutého válce naráželo na překážky, lze využít vzorku ve tvaru dvou hranolků. Z litých nebo válcovaných keramických fólií je možno zhotovit vzorky svinutím po navlhčení nebo nahřátí. Různé způsoby provedení vzorků jsou uvedeny na obr. 7.

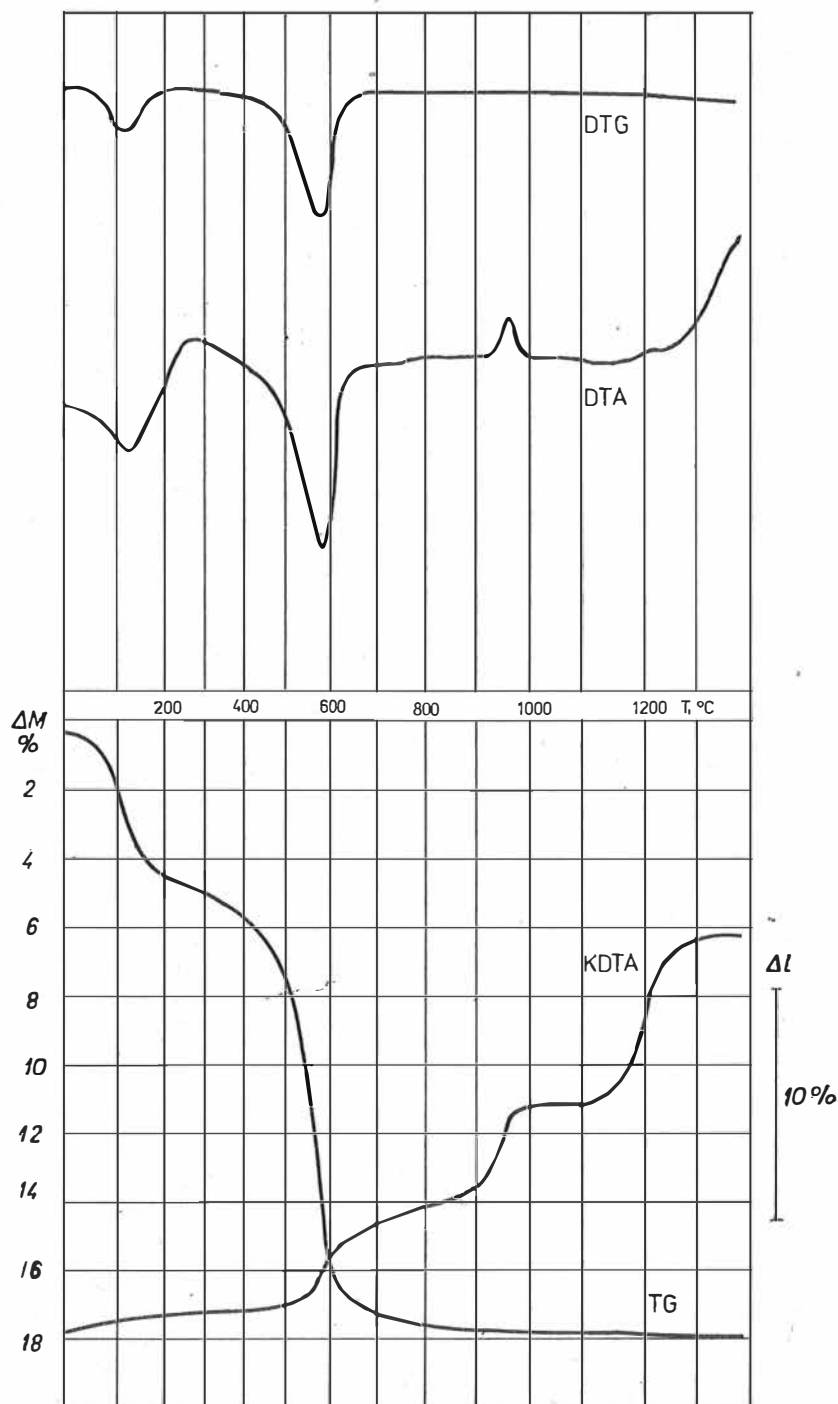


Obr. 7. Různé provedení vzorku pro snímání křivky smrštění; a — dutý váleček tvarovaný vcelku, b — vzorek sestavený z provrtaných tablet, c — vzorek sestavený ze dvou hranolků, d — vzorek stočený z keramické fólie, e — vzorek pro DTA a TG.

Z popisu zařízení vyplývá, že křivky smrštění na jedné straně a DTA, TG a DTG na straně druhé se snímají ze dvou různých vzorků. Třetím vzorkem je srovnávací vzorek pro DTA. Podmínkou spolehlivosti výsledků je, aby zejména oba nejdříve uvedené vzorky byly shodné, tj. aby byly připraveny toutéž technologií při dodržení stejných parametrů (lisovacího tlaku, vlhkosti apod.). To je možno docílit tím, že se místo obvyklého práškového vzorku, plněného do kelímku, použije v pozici pro DTA a TG rovněž kompaktní vzorek zhotovený stejným postupem jako vzorek smršťovací. Je ovšem výhodnější upravit tvar vzorku podle obr. 7e. Zkušenosti s tímto tvarem vzorku, jakož i snadný způsob jeho zhotovení jsou popsány v [4]. Pro ochranu před případným přilepením vzorku na nosič vzorků je účelné podkládat vzorek podložkou ve tvaru mezikruží z vhodné žárovzdorné keramické hmoty nebo platinového plechu. Dobře se však osvědčil i mnohem jednodušší způsob. Místo kompaktního vzorku pro DTA a TG je možno použít hrubě rozdrcený výlisek, nebo drť ze stejné hmoty jako vzorek pro smršťovací křivku (v případě keramických fólií nastříhané kousky fólie), plněné normálním způsobem do kelímku. Srovnávací vzorek není zpravidla třeba



Obr. 8. Termogram kaolínu Sedlec Ia.



Obr. 9. Termogram halloyzitu Michalovce.

přizpůsobovat. Zkušenost ukazuje, že vliv malých rozdílů látkových vlastností referenčního vzorku na průběh nulové linie je při běžně používaných citlivostech zanedbatelný proti jiným vlivům.

PŘÍKLADY POUŽITÍ KOMPLEXNÍ TERMICKÉ ANALÝZY

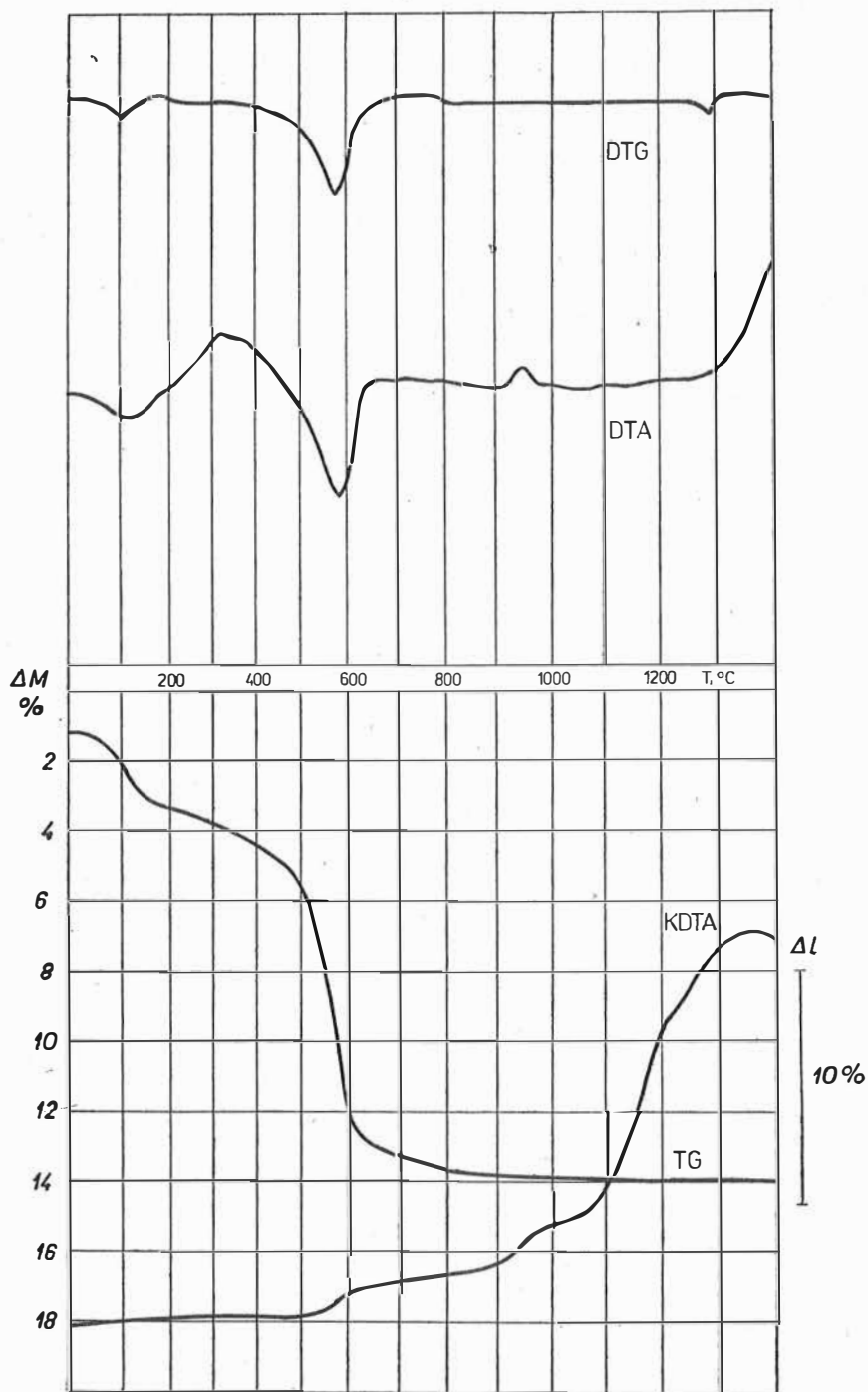
Funkce přístrojů pro termickou analýzu se zpravidla demonstruje na vzorcích kaolínu. Termogram kaolínu Sedlec Ia je uveden na obr. 8. Na snímku je pozoruhodná zejména korelace mezi termickými efekty a stupňovými efekty na křivce smrštění. Jakákoliv reakce probíhající v soustavě představuje iniciaci pro slinovací proces (obdobu Hedvallova efektu). S rostoucí teplotou se odezva na jednotlivé reakce stále zvětšuje, až při dosažení dostatečně vysoké teploty nastává spontánní slinování. Jak je patrné z termogramů dalších jílových surovin na obr. 9 až 11 působí tento jev zákonitě. Rozdíly jsou však v intenzitě odezvy na jednotlivé reakce. Např. u halloyzitu (obr. 9) dosahují dílčí objemové změny při termických reakcích velikosti srovnatelné se změnou odpovídající konečnému slinování a musejí být respektovány při stanovení režimu výpalu hmot s větším obsahem halloyzitu.

Ohyb křivky DTA, nastávající při teplotách kolem 1300 °C, je těžko odstranitelná porucha, vyskytující se v různých formách při měření vysokých teplot termočlánky. Řadou pokusů jsme vyloučili možný vliv elektromagnetické indukce z vinutí pece i vodivostního spojení topného a měřicího obvodu. Jako nejpravděpodobnější vysvětlení zůstává nabíjení termočlánekového obvodu elektrony emitovanými z rozžhavené stěny pece při špičkových hodnotách amplitud střídavého napájecího napětí. Vzniklý náboj termočlánek odtéká obvodem k místu uzemnění, čímž vzniká na odporech obvodu napěťový spád, který se sčítá s vlastním termoelektrickým napětím termočlánek. Ke stejnému názoru dospěli i další autoři [5].

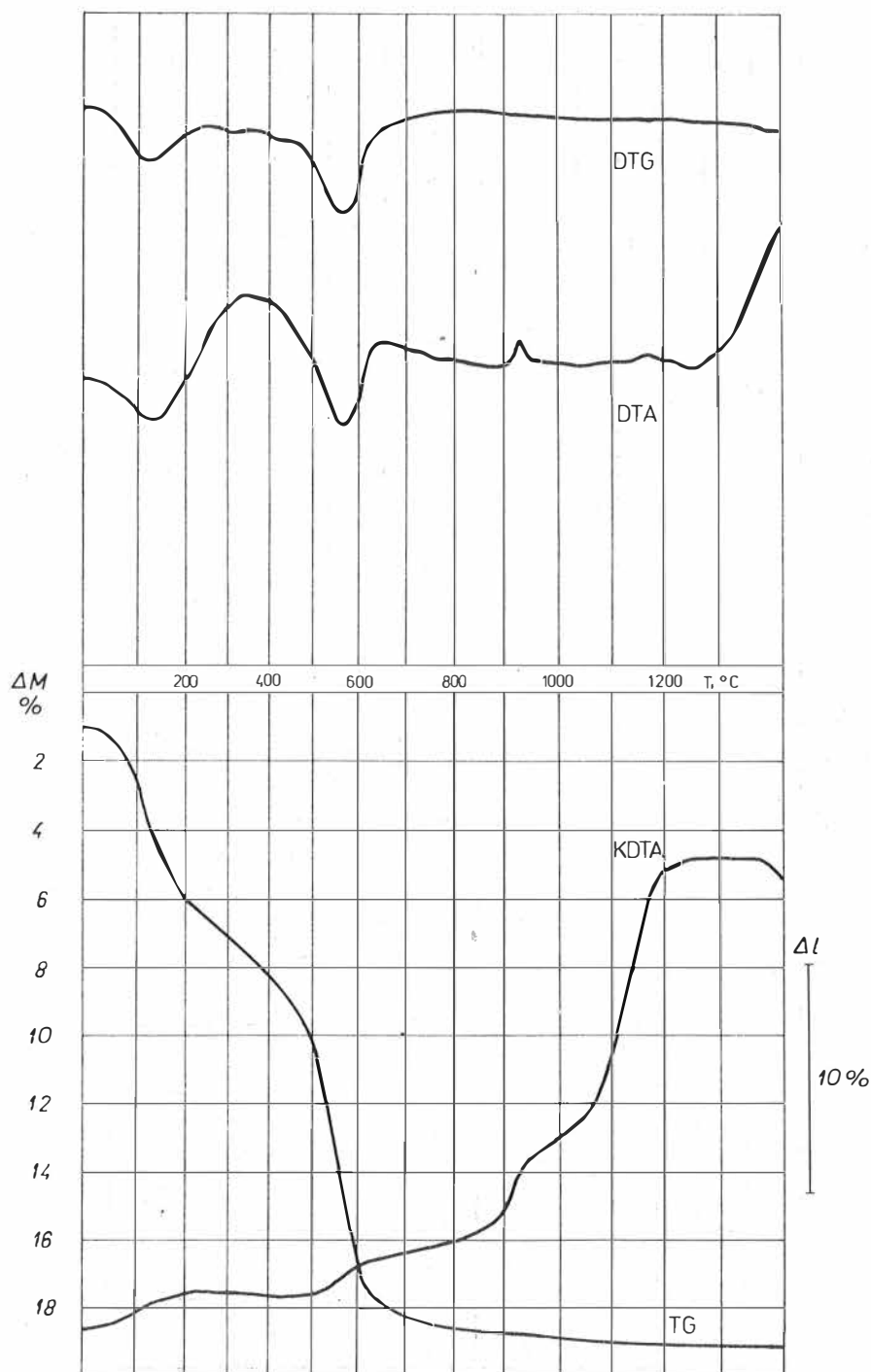
Cenné informace poskytuje samotná křivka kontrakčně termické analýzy o chování surovin v oblasti tzv. intervalu slinutí. Možnost plynulého vykreslení celého průběhu kontrakčně dilatačních změn v této oblasti je podstatnou výhodou proti diskontinuítnímu proměřování řady vzorků, vypalovaných na různé teploty. Typické příklady jílové suroviny s velmi úzkým a naopak s velmi širokým intervalem slinutí jsou na obr. 10 a 11.

Pro účelné řízení technologie výpalu má význam zejména aplikace komplexní termické analýzy na vzorky keramických hmot tvarovaných různými postupy. Příkladem je termogram válcované fólie z hmoty složené z SrTiO_3 s několika procenty anorganických přísad (pro úpravu dielektrických vlastností) a značného množství organických pojiv (obr. 12). Z křivek komplexní termické analýzy je možno vyčísti především oblast vypalování pojiv a průběh jejich rozkladných reakcí. Na kontrakčně dilatační křivce je v oblasti nejprudšího průběhu reakce zaznamenána nepatrná objemová změna, která však sama o sobě nemá technologický význam. Důležitý je však průběh křivky smrštění v oblasti slinování, který dává spolehlivé podklady pro stanovení křivky vedení výpalu, zejména s ohledem na to, že přístroj dovoluje nastavení rychlosti stoupání teploty v poměrně širokém intervalu a umožňuje tak modelování provozních podmínek.

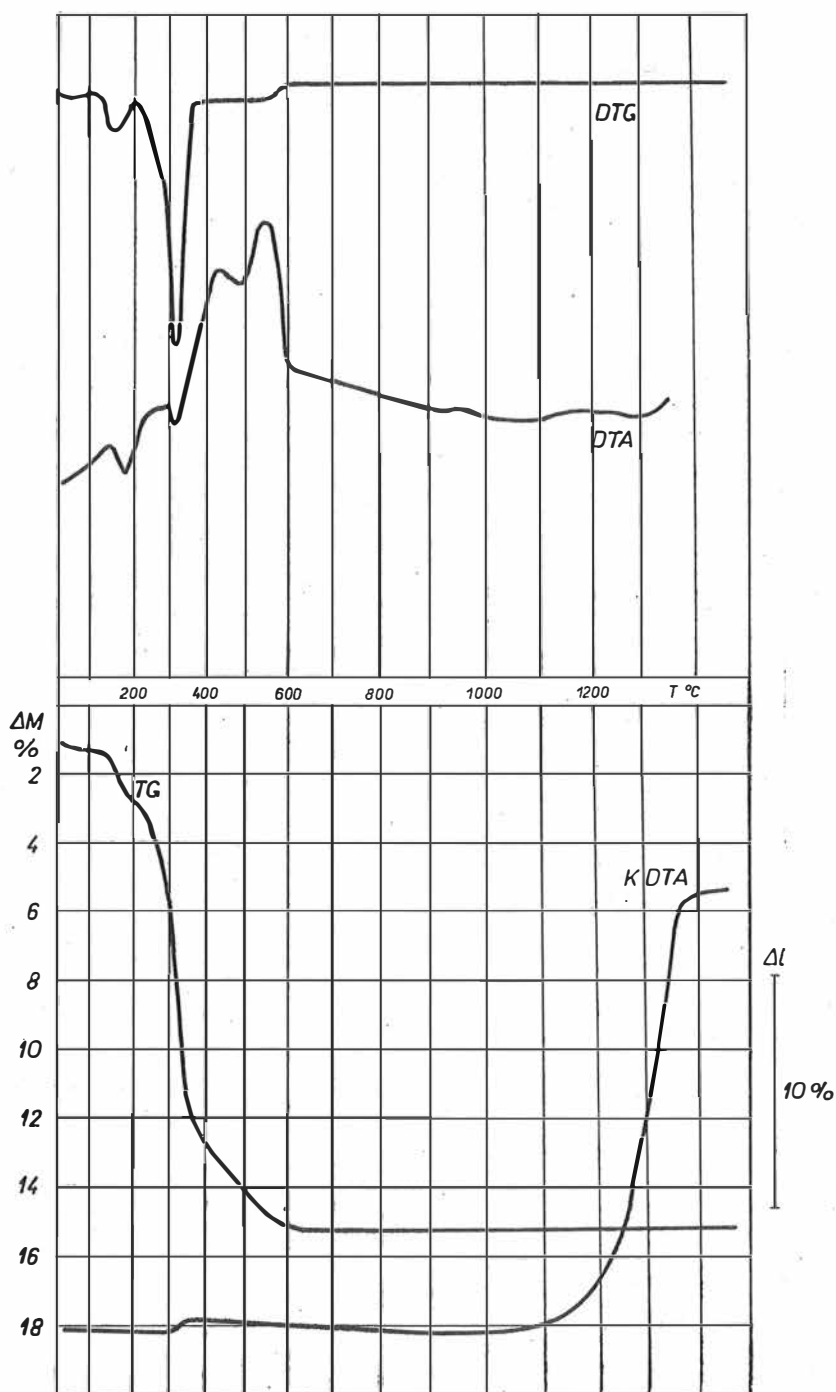
Uvedené příklady ukazují užitečnost kontrakčně dilatační termické analýzy, zejména v kombinaci s dalšími termoanalytickými metodami v keramickém výzkumu a řízení technologie. Vzhledem k tomu, že možnost snímání kontrakčně dilatačních křivek se vyskytuje u komerčních přístrojů jen velmi vzácně, bylo cílem této práce ukázat způsob, jak lze dostupnými prostředky rozšířit o tuto funkci termoanalytickou aparaturu běžného typu.



Obr. 10. Termogram žilu B-Zliv.



Obr. 11. Termogram hlíny IM.



Obr. 12. Termogram hmoty pro keramické dielektrikum na bázi SrTiO_3 .

Literatura

- [1] Paulik F., Paulik J., Erdey L.: *Z. anal. Chem.* **160**, 241 (1958).
- [2] Keler E. K., Kuzněcov A. K.: *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **88**, 1031 (1953).
- [3] Pospíšil Z.: Pracovní materiály semináře „*Přístrojová technika a standardy termické analýzy*“. Prac. skupina TA při ČVTS — Společ. průmysl. chemie. Chrudim 1977.
- [4] Pospíšil Z., Beránek M.: *Silikáty* **1**, 116 (1957).
- [5] Rasquin W.: *Elektrowärme* **22**, 78 (1964).

КОМПЛЕКСНЫЙ ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В КЕРАМИКЕ

Зденек Поспишил

Научно-исследовательский институт электротехнической керамики, Градец Кралове

В работе описывается установка для комплексного термического анализа, посредством которого можно одновременно записывать кривую дифференциального термического анализа, термогравиметрическую кривую и ее деривацию и усадочно-расширительную кривую проб керамических материалов и сырья. Установка является приспособлением прибора Derivatograph OD 102, в нагреваемое пространство которого поместили кроме первоначального держателя проб для ДТА и ТГ еще дальнейший датчик изменений длины с особой пробой (рис. 4, 5, 6). Датчиком изменений длины пробы служит дифференциальный трансформатор (рис. 2, 3), сигнал которого после выпрямления и усиления направляют на гальванометр, первоначально предназначенный для записи температурной кривой. Вместо записи температурной кривой температура выносятся в термограмму в виде автоматической записи вертикальных линий (абсцисс) посредством установки, описываемой в работе [4]. Модификацией печи (рис. 1) с применением PtRh отопительной обмотки расширилась рабочая область прибора до температуры 1400—1500 °C.

В качестве примеров (рис. 8—12) приводятся возможности использования описываемого метода комплексного термического анализа при исследовании свойств керамического сырья и для получения данных, служащих для управления режимом обжига керамических масс.

Рис. 1. Электрическое отопление печи прибора Derivatograph; 1 — первоначальное отопление, 2 — отопление приспособленной печи.

Рис. 2. Схема цепи с дифференциальным трансформатором; 1 — генератор переменного тока 1 кГц, 2 — дифференциальный трансформатор с подвижным ядром 3 — усилитель, 4 — выпрямитель, 5 — гальванометр.

Рис. 3. Характеристика цепи с дифференциальным трансформатором. Рабочая область между точками А и В.

Рис. 4. Датчик изменений длины; 1 — проба, 2 — штатив из спекшегося корунда 3 — основная плита печи, 4 — первичная катушка дифференциального трансформатора, 5, 6 — вторичные катушки, 7 — винт вертикального смещения набора катушек, 8 — установочный винт регулировки положения штатива, 9, 10 — консоли.

Рис. 5. Размещение проб в печи; 1 — проба для ДТА, ТГ и ДТГ, 2 — проба для КДТА (кривая усадки), 3 — сопоставительная проба для ДТА.

Рис. 6. Деталь штатива датчика изменений длины; 1 — проба, 2 — пластинка из спекшегося корунда, 3 — держатель феритового ядра, 4 — упор для крепления консоли при манипуляции с пробой.

Рис. 7. Разные формы пробы для записи кривой усадки; а — полый ролик, сформованный как одно целое, б — проба, состоящая из просверленных таблеток, с — проба, состоящая из двух брусков, d — проба, смонтированная из керамической фольги, e — проба для ДТА и ТГ.

Рис. 8. Термограмма каолина Седлец 1а.

Рис. 9. Термограмма галлоизита Михаловце.

Рис. 10. Термограмма ила В-Злив.

Рис. 11. Термограмма глины 1М.

Рис. 12. Термограмма массы для керамического диэлектрика на базе SrTiO₃.

COMPLEX THERMAL ANALYSIS AND ITS UTILIZATION IN THE FIELD OF CERAMICS

Zdeněk Pospíšil

Research Institute of Electrotechnical Ceramics, Hradec Králové

An apparatus is described for complex thermal analysis which is capable of recording simultaneously the differential thermal analysis curve, the thermogravimetric curve and its derivation, together with the shrinkage curve of samples of ceramics and raw materials. The apparatus has been created by an adjustment of the Derivatograph OD 102 instrument, the heated space of which has been fitted, besides the original sample carrier for DTA and TG, with a separate sensor of changes in length of a special sample (Figs. 4, 5, 6). Changes in the sample length are recorded by a differential transformer (Figs. 2 and 3) the signal of which is rectified, amplified and transmitted to the galvanometer originally intended for recording the temperature curve. Instead of recording the temperature curve, the temperature is marked in the thermogram by automatic recording of vertical lines (abscissa) using a device described in an earlier publication [4]. By providing the furnace (Fig. 1) with a Pt Rh heating coil, the working range of the apparatus has been extended to temperatures up to 1400–1500 °C.

The possibilities of the new method of complex thermal analysis in the research of the properties of ceramic clay raw materials and in the determination of data for controlling the firing of ceramics are shown on several examples (Figs. 8 to 12).

Fig. 1. Heating element of the Derivatograph furnace; 1 — Original heating element, 2 — Heating element of the reconstructed furnace.

Fig. 2. Schematic diagram of the circuit using the differential transformer; 1 — Generator of 1 kHz alternating current, 2 — Differential transformer with moving core, 3 — Amplifier, 4 — Rectifier, 5 — Galvanometer.

Fig. 3. Characteristics of the differential transformer circuit. The working area is situated between points A and B.

Fig. 4. The sensor of changes in length; 1 — Sample, 2 — Sintered corundum stand, 3 — Furnace base plate, 4 — Primary coil of differential transformer, 5, 6 — Secondary coils, 7 — Screw for vertical displacement of coil set, 8 — Setting screw for adjustment of the stand position, 9, 10 — Brackets.

Fig. 5. Arrangement of samples in the furnace; 1 — Sample for DTA, TG and DTG, 2 — Sample for SDTA (shrinkage curve) 3 — Reference sample for DTA.

Fig. 6. Detail of the dilatometric sensor stand; 1 — Sample, 2 — Sintered corundum plate, 3 — Ferrite corundum plate, 3 — Ferrite core suspension, 4 — Stop for fixing the suspension when handling the sample.

Fig. 7. Various shapes of samples for shrinkage curve measurements; a — Hollow cylinder formed in one piece, b — Sample composed of drilled pellets, c — Sample composed of two cubes, d — Sample obtained by coiling a ceramic sheet, e — Sample for DTA and TG.

Fig. 8. Thermogram of the Sedlec Ia kaolin.

Fig. 9. Thermogram of the Michalovce halloysite.

Fig. 10. Thermogram of the B-Zliv clay.

Fig. 11. Thermogram of the IM clay.

Fig. 12. Thermogram of a material for ceramic dielectrics based on SrTiO_3 .