

В. Н. Макагун

ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ АВТОМАТИЧЕСКИЙ ПРИБОР ДЛЯ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Выпускаемая отечественной промышленностью аппаратура для ДТА основана на фоторегистрации тепловых эффектов в координатах время — температура — разность температур ($\tau-t-\Delta t$). Неудобства фоторегистрации очевидны. Кроме того, запись в координатах $\tau-t-\Delta t$ требует обязательного фиксирования на термограмме двух кривых, так как одна дифференциальная запись не позволяет определять температуры наблюдаемых эффектов.

В литературе описан ряд схем электронного усиления токов термопар с последующей записью усиленного сигнала на самописце. Однако некоторые из этих схем чрезвычайно сложны [1] и поэтому могут быть выполнены не во всякой химической лаборатории; более простые схемы недостаточно чувствительны, и для надежной регистрации тепловых эффектов требуются большие навески образца [2]. Общим недостатком многих подобных схем является неудовлетворительная стабильность работы электронных усилителей на высоких чувствительностях.

В настоящей работе предлагается стабильно работающий высокочувствительный прибор для ДТА, позволяющий производить термографические исследования как при нормальном давлении, так и в вакууме, а также в атмосфере любых, в том числе и агрессивных, газов в области температур 20—1200°C. Запись кривой осуществляется в координатах $t-\Delta t$, что позволяет определять температуры эффектов по одной дифференциальной кривой.

Отдельные блоки, входящие в прибор, выпускаются отечественной промышленностью, и его сборка и запуск не требуют специальных знаний в области электроники. Блок-схема прибора представлена на рис. 1.

Сигнал 1 от дифференциальной термопары 1 подается на вход фотокомпенсационного усилителя Ф-359 2. Усиленный сигнал поступает на вход у двухкоординатного самопишущего потенциометра ПДС-021 3. Развертка по оси X осуществляется непосредственно от простой термопары, помещаемой в инертное вещество. Простая запись осуществляется потенциометром ЭПП-09 МЗ 4 в координатах $\tau-t$. В целях удешевления прибора этот блок без особого ущерба можно исключить. Высокая стабильность работы прибора обусловлена, с одной стороны, тем, что в ка-

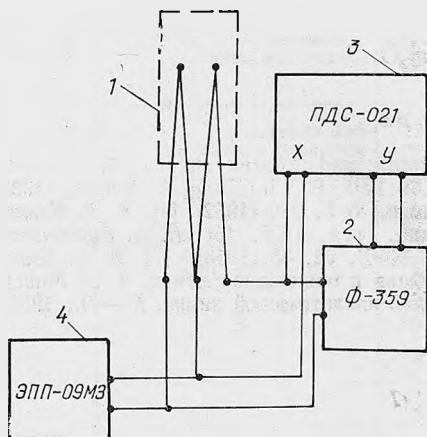


Рис. 1. Блок-схема прибора.

честве приемника сигнала в усилителе Ф-359 служит зеркальный гальванометр, с другой стороны — большое выходное напряжение усилителя позволяет работать потенциометру ПДС-021 не на предельной чувствительности.

При работе с веществами, продуктами диссоциации которых являются токсичные соединения, а также в вакууме или при различных фиксированных давлениях газов обычно применяемая конструкция печного

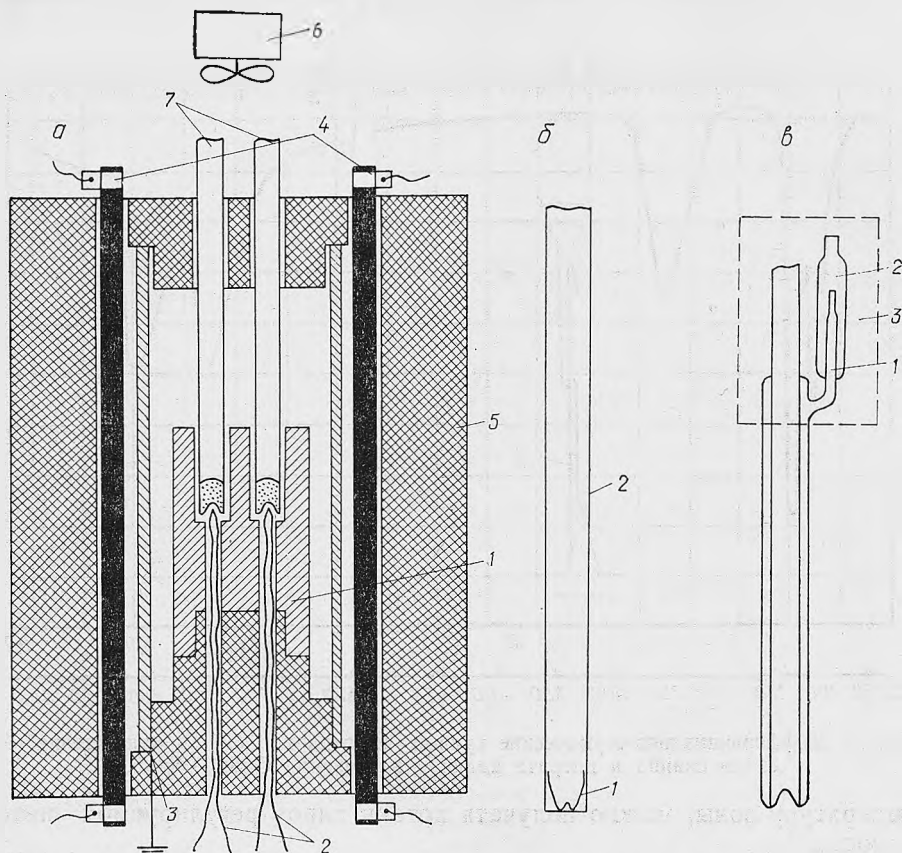


Рис. 2. Схема печного блока.

a — печь; *б, в* — типы сосудов для термографирования.

блока с верхним расположением термпар неудобна. На рис. 2 представлен эскиз предлагаемой печи прибора. Металлический блок *1* на шамотной подставке с термпарами *2* жестко укреплен на станине печи. Заземленный цилиндр из жароупорной стали *3* служит для выравнивания температуры в пространстве печи и для экранирования термпар от наводок. В качестве нагревателя используются восемь симметрично расположенных по окружности силитовых стержней *4*, соединенных последовательно. Скорость нагрева регулируется мотором постоянного тока, перемещающим подвижный контакт автотрансформатора РНО-250-5. Число оборотов мотора зависит от напряжения, что позволяет отказаться от редуктора для изменения скорости нагрева. Часть шамотной теплоизоляции *5* печи выполнена съемной для ускорения охлаждения печи после опыта вентилятором *6*. Сосуды для термографирования *7* представляют собой кварцевые пробирки диаметром 10 мм с карманом для термпар. Если вещество или продукты его превращений реагируют с кварцем, применяется сосуд, показанный на рис. 2, *б*, в котором платиновый микротигель *1*

с углублением пришлифован к кварцевой трубке 2. Сосуд, показанный на рис. 2, в, позволяет изучать превращения веществ при нагревании не только в токе постоянных газов, но и при взаимодействии с парами твердых или жидких веществ. В этом случае испаряемое вещество помещается вокруг капилляра 1, отросток 2 запаивается и зона 3 сосуда нагревается несколько выше температуры кипения или возгонки вещества. Меняя

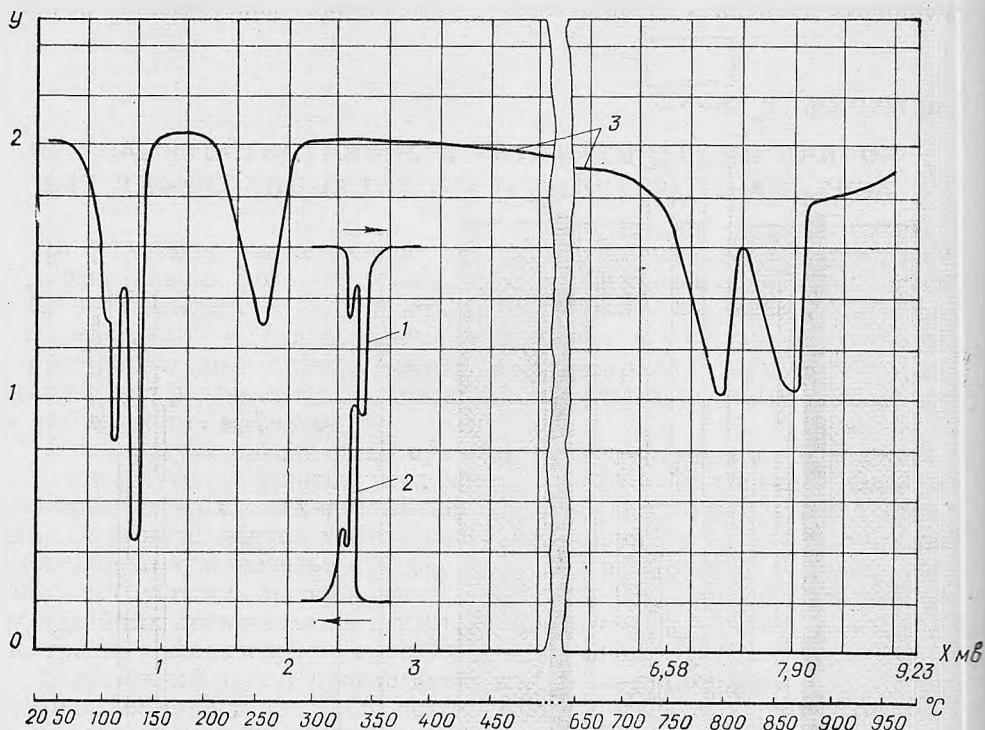


Рис. 3. Дифференциально-термические кривые нагревания (1) и охлаждения (2) смеси свинца и нитрата калия и нагревания $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

температуру зоны, можно получать потоки паров регулируемой интенсивности.

Недостатком вышеописанной конструкции печи является необходимость подбора силитовых стержней по их сопротивлениям. Поэтому, если не ожидается превращений исследуемых веществ при температуре выше 1000°C , конструкция печного блока позволяет заменять печь с силитовыми нагревателями обычной печью с нихромовым нагревателем, намотанным бифиллярно на кварцевую или керамическую трубку. В этом случае выравнивающий цилиндр 3 может быть удален.

Максимальная чувствительность данной схемы регистрации $5 \cdot 10^{-9}$ мв/дел, что при работе с платино-платинородиевой термопарой обеспечивает фиксирование разности температур в 10^{-6} градуса. Следовательно, при обеспечении достаточной равномерности температур в печном блоке на приборе можно регистрировать весьма малые тепловые эффекты. Точность измерения температуры превращений при развертке по оси X в 700° составляет 2 градуса. Скорость нагрева можно менять в пределах от 3 до 25 град/мин. Разрешающая способность прибора, определенная по кривым нагревания и охлаждения смеси веществ с близкими температурами плавления, не ниже 7°C .

На рис. 3 в качестве примера приведены записи термограммы смеси свинца и нитрата калия (температуры плавления 327 и 334° соответствен-

но) и термограмма $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, хорошо соответствующая литературным данным [3].

Обычно применяемые навески образца лежат в пределах 0,05—0,1 г при чувствительности прибора 10^{-3} мв/дел. Запас чувствительности позволяет при необходимости значительно уменьшить массу вещества, нужную для записи термограмм.

Л и т е р а т у р а

[1] Н. Г. Рябцев. Зав. лаб., 32, 116 (1966). [2] Л. Я. Марковский, Р. И. Смирнова ЖНХ, 9, 2042 (1960). [3] Л. Г. Берг. Введение в термографию. М., 1961, 174.