

Drs. P. H. DAL

Notities over de differentieel thermische analyse

(Publicatie van het Keramisch Instituut T.N.O.)

De techniek van de differentieel-thermische analyse, algemeen afgekort als DTA, is de laatste jaren met reuzenschreden vooruitgegaan. Toch is de apparatieve opbouw nog steeds niet gestabiliseerd, ondanks een overweldigende hoeveelheid literatuur over dit onderwerp. (1).

Men zie bijvoorbeeld de ontwikkeling vanaf de herontdekking door Norton 1939 (2) via Stegmüller 1953 (3), de Bruyn 1954 (4) naar Lehmann 1955 (5) met de daarin nog overgebleven probleemstellingen, om maar enkele der vele onderzoekers te noemen.

De enkele jaren-oude apparatuur van het Keramisch Instituut is dan ook geheel verouderd, maar het is niet zonder meer mogelijk de constructie van nieuwe apparatuur aan te geven, die ditzelfde risico niet binnen korte tijd zal lopen. Wel zijn natuurlijk de fouten van de bestaande apparatuur maar al te goed bekend, maar het verrichten van vrij speurwerk op dit gebied lijkt voorshands niet erg lonend.

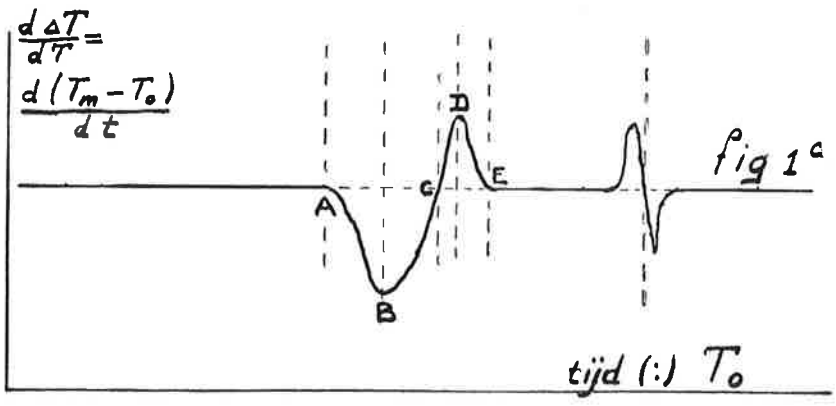
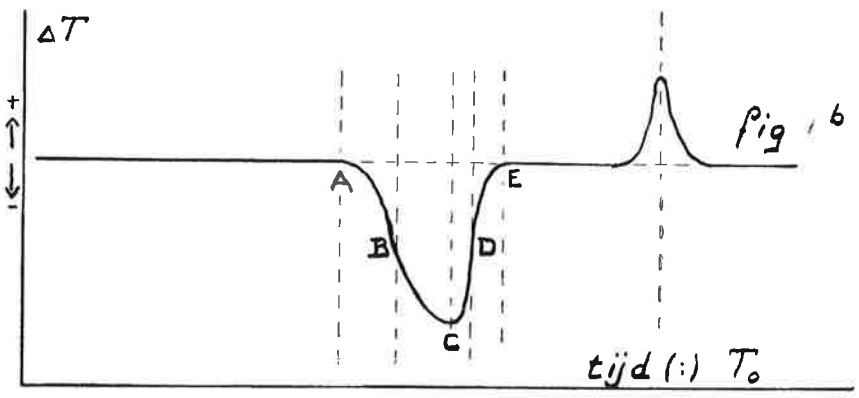
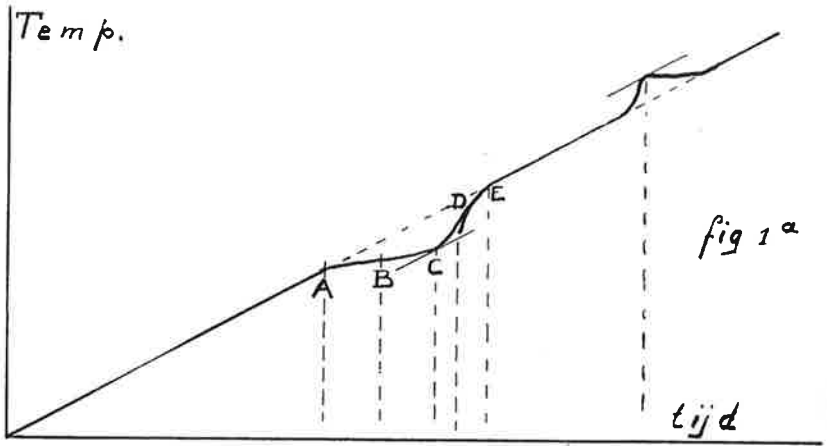
Daarom wordt met een tweetal notities beoogd, andere werkers op dit gebied behulpzaam te zijn.

De eerste is een technisch niet verder uitgewerkte opmerking van theoretische aard. Het dient beseft te worden, dat in de naam DTA de laatste twee letters van het eerste bijvoeglijke naamwoord alleen terwille van de welluidendheid zijn toegevoegd, maar in wezen onjuist zijn. Vooral de Engelse en Duitse naamgeving suggereert voor ons, dat het technische analyseresultaat, de DTA-curve, een afgeleide functie zou zijn van de thermische analyse-curve, zijnde het verband tussen de oventemperatuur T_0 , de monstertemperatuur T_m en de tijd t .

Een geïdealiseerde TA-curve van kaoliniet is geschetst in fig. 1a.

Een analoog verschijnsel treedt op bij enkele typen granulometrische analyses (Odén, Wiegner e.a.) waarbij een naamloze curve wordt verkregen, die het meetresultaat als functie van de tijd weergeeft. Door een grafische differentiatie wordt hieruit de sommatiecurve verkregen, terwijl door nogmaals differentiëren de verdelingscurve ontstaat.

De DTA-curve is echter geen differentiaal-curve, maar alleen een differentie=verschil-curve, waarbij het temperatuurverschil $T_m - T_0 = \Delta T$ is uitgezet tegen de tijd of de oventemperatuur, daar deze laatste met constante snelheid stijgt.



Uit de getekende TA-curve is in fig. 1b de eveneens geïdealiseerde DTA-curve geconstrueerd.

Bij nadere beschouwing van bijvoorbeeld een endotherme reactie, in de TA-curve (fig. 1a) tot uiting komend in het achterblijven van de monster-temperatuur T_m volgens het lijnstuk ABCDE, blijkt dat hierin een karakteristiek punt C voorkomt, waar de raaklijn aan de curve evenwijdig loopt met de constant stijgende oventemperatuur AE. In dit punt is het temperatuurverschil $T_m - T_o$ (negatief) maximaal. Verder komen in dit lijnstuk noodzakelijkerwijs twee buigpunten voor, de punten B en D.

De thermische analyse wordt nog vrij vaak gebruikt bij het metaalonderzoek en in de vetchemie. Toch heeft deze werkwijze als zodanig weinig betekenis en stelt uiterst hoge eisen aan de apparatuur, omdat kleine afwijkingen van de oventemperatuur moeilijk zichtbaar en interpreteerbaar zullen zijn.

Bepaalt men uit de TA-curve de differentie-curve als functie van de tijd of de daarmee evenredig zijnde oventemperatuur, dan krijgt men een curve (fig. 1b), die ook direct verkregen kan worden (DTA) door een bepaalde schakeling van de thermokoppels.

De differentieel-thermische-analysemethode (DTA) wordt veelvuldig toegepast voor de kwalitatieve analyse en onderkenning van mineraalcomponenten in klei- en grondsoorten en vormt een goede aanvulling van de röntgen-analyse.

Ook heeft men getracht het analyseresultaat kwantitatief te interpreteren. Er bestaat een zekere correlatie tussen de hoogte van een piek (Norton) en ook tussen het oppervlak van een piek (Speil) en de hoeveelheid van een reactieve stof. Het verband tussen hoeveelheid en piekhoogte schijnt niet geheel lineair te zijn, zodat heden algemeen het oppervlak gebruikt wordt om via een ijkcurve de aanwezige hoeveelheid van een reactieve component in een monster vast te stellen.

Indien men zowel de thermische analysecurve (fig. 1a) als de DTA-curve (fig. 1b) grafisch differentieert, dan ontstaat een differentiaalcurve, voorgesteld in fig. 1c. Het heeft zin, deze differentiaalcurve gelijktijdig op te nemen, omdat in kwalitatief opzicht de piektemperatuur nauwkeuriger vastgesteld kan worden. Ook zullen nagenoeg samenvallende, overdekt wordende reacties van geringe intensiteit beter onderscheiden kunnen worden (bijvoorbeeld kwarts bij aanwezigheid van kaoliniet).

Een analoog verschijnsel doet zich voor bij de dynamisch thermische gewichtsanalyse en de differentiaal thermische gravimetrie (⁸).

In de DTA-curve wordt een in het monster optredende reactie aangeduid door een piek, indien deze reactie gepaard gaat met een warmte-absorptie of -afgifte. De plaats, waar de reactie is afgelopen, is niet precies bekend (¹).

Waarschijnlijk is deze plaats gekarakteriseerd door het punt C, indien althans het laspunt van de thermokoppel in het monster een verwaarloosbaar kleine warmtecapaciteit bezit. Zeker kan deze plaats niet liggen op de stijgende tak C D E, zoals door Mackensie (¹) wordt aangenomen, omdat de vorm hiervan uitsluitend bepaald wordt door de temperatuurgeleidingscoëfficiënt van het reactieproduct en het temperatuurverschil met de oven. Dit blijkt ook uit de warmtetechnische beschouwing van Smyth (⁶).

Het oppervlak van de piek kan dus in twee gedeelten worden verdeeld door een lijn door de piektemperatuur \perp op de basislijn. Het rechterdeel van dit oppervlak heeft dan niets te maken met de hoeveelheid reactief materiaal in het monster. In theorie kan dus geen strenge evenredigheid tussen de hoeveelheid en het totale oppervlak verwacht worden maar wel tussen hoe-

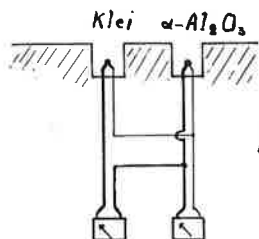


fig 2^a

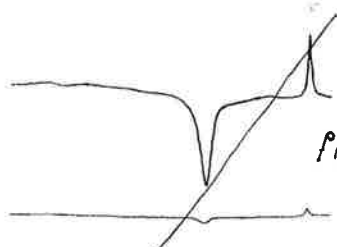


fig 3^a

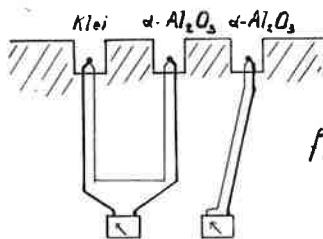


fig 2^b



fig 3^b

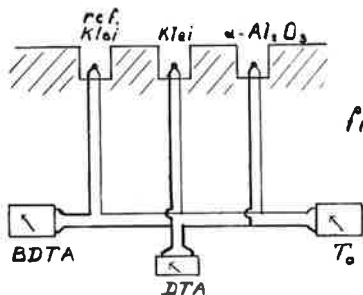


fig 2^c

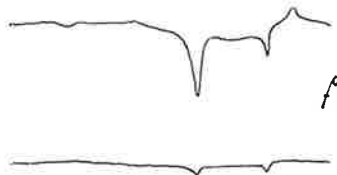


fig 3^c

veelheid en linkerhelft van het piekoppervlak. Het is dan ook veel eenvoudiger een differentiaalcurve te gebruiken, waarin het oppervlak van de piek A B C A evenredig zal zijn met de hoeveelheid.

Technisch is het een probleem van de electronica om versnellende en vertragende veranderingen in de EMK van het differentie-thermokoppel om te zetten in een nieuwe EMK. Dit is in principe mogelijk door omkering van de werkwijze van de moderne electronische temperatuur-regulatoren met proportionele regeling.

De tweede notitie betreft een eenvoudige verandering van de normale DTA-techniek, waardoor gelijktijdig eventuele verschillen tussen de te analyseren klei en een bekende, weinig of niet daarvan verschillende referentieklei opgenomen kunnen worden.

Deze werkwijze is gevonden in een uiteraard vruchteloze poging om een differentiaalcurve te krijgen door verandering van schakeling van de thermokoppels.

Onlangs is echter gebleken, dat deze werkwijze reeds in 1951 gevonden is door Herne en Lamy (1, 7) en door hen zeer juist bidifferentieel-thermische-analyse werd genoemd. Aangezien ook gebleken is, dat deze methode hier te lande niet of nauwelijks bekend is geworden, is een beschrijving nog geenszins overbodig.

In de normale DTA-apparatuur worden twee of drie vaatjes of uithollingen in een rondnikkel- of alundumblok gelijktijdig verhit. In principe kan met twee vaatjes worden volstaan, zodat de nieuwere apparatuur uit de handel veelal hiermee is uitgerust, vooral als hierbij een horizontale buisoven wordt gebruikt. De thermokoppels zijn dan geschakeld, zoals in principe is geschetst in fig. 2a.

Voor de hier voorgestelde verandering, die in sommige opzichten een aanzienlijke verbetering inhoudt, zijn drie symmetrisch geplaatste vaatjes noodzakelijk. Bij het normale gebruik blijft een der gaten gevuld met de thermisch inerte referentiestof (gebakken klei of korund). Hierin bevindt zich een thermokoppel, dat de absolute temperatuur aangeeft.

In de beide andere vaatjes is het differentieel thermokoppel geplaatst en hierin wordt de te onderzoeken klei tegen bijvoorbeeld $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ gemeten.

De schakeling is in principe voorgesteld in fig. 2b. Voor de bovenvermelde verbetering is alleen een verandering van de schakeling van de thermokoppels nodig. In principe is deze schakeling voorgesteld in figuur 2c. De drie Pt—10% Rh draden zijn buiten de oven onderling verbonden en geaard. Op deze wijze kan zowel de absolute temperatuur in het korundpoeder, als de normale DTA-curve worden opgenomen van het kleimonster tegen korund en tenslotte nog een differentie-curve van de klei tegen een bekende kleisoort. Voorzover de aanwezige apparatuur dit toelaat, is hiervan met succes gebruik gemaakt voor de contrôle van fijnkeramische massa's op constantheid van samenstelling, aangezien een verschil van 1% kleisubstantie hierin nog juist goed merkbaar is.

Als demonstratie zijn in fig. 3a en b de foto's gereproduceerd van de DTA- en de bidifferentieel thermische analyse-curven van het eenvoudige mengsel

50% Zettlitz kaolien — 50% kwartsmeel tegen de mengsels
49% (48%) Zettlitz kaolien — 51% (52%) kwartsmeel.

Aangezien de Zettlitz kaolien slechts 1,7% verontreiniging, hoofdzakelijk in de vorm van kwarts, bevat, is het verschil tussen deze mengsels praktisch 1 respectievelijk 2% kleisubstantie. Uit fig. 3a blijkt nu dat zelfs 1% verschil in kleisubstantiegehalte in de BDTA-curve duidelijk zichtbaar is. Ook een normale kalkaardewerkmassa (R 5) opgenomen tegen dezelfde massa waaraan 1% extra kwartsmeel was toegevoegd, vertoonde in de BDTA-lijn fig. 3c een klein endotherme kaolinietreactie naast een klein verschil in CaCO_3 .

Hierbij betuig ik mijn dank aan mej. A. E. H. J. van Vugt voor de hulp en de uitvoering van de proeven.

LITERATUURLIJST

- (1) *H. Lehmann*, Tonind. Ztg. 1e Beiheft 1954.
Die Differential-thermo analyse.
- (2) *F. H. Norton*, J. Am. Cer. Soc. 22. (1939) 54.
Critical study of the differential thermal method for the identification of the clay minerals.
- (3) *L. Stegmüller*, Sprechsaal 86 (1953) 1. Ein bewärtes, im Handel beziehbares Gerät für die Differential analyse im keramischen Betrieb.
- (4) *C. M. A. de Bruin-H. W. v. d. Marel*, Geologie en Mijnbouw 16 1954 69.
Mineralogical analyses of soil clays.
- (5) *H. Lehmann*, B.D.K.G. 32 (1955) 172.
- (6) *H. T. Smyth*, J. Am. Cer. Soc. 34 (1951) 221.
Temperature distribution during mineral inversion and its significance in differential thermo analysis.
- (7) *Gérard-Hirne en C. Lamy*, Bull. Soc. Franç. Céram. 1951 no. 10.26-40.
Aperçu d'ensemble sur les argiles céramique. IV Identification des argilles par l'analyse thermique différentielle. Am. Cer. Abs. 1952 93 d.
- (8) *L. Erdey, F. Paulik, L. Paulik*, Nature 174 (1954) 885.
Differential thermogravimetry.

