

УДК 665.12.002.612.541.121.536.7

UDC 665.12.002.612.541.121.536.7

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОПЕРЕХОДНЫХ
МАТЕРИАЛОВ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ
МЕТОДАМИ**

**RESEARCH OF PHASE-TRANSITIVE
MATERIALS BY THE EXPERIMENTAL
METHODS**

Доценко Сергей Павлович
д.х.н., доцент

Dotsenko Sergey Pavlovich
Dr. Sci. Chem., associate professor

*Кубанский государственный аграрный
университет, Краснодар, Россия*

Kuban State Agrarian University, Krasnodar, Russia

Арустамова Ирина Сергеевна
к.х.н., доцент

Arustamova Irina Sergeevna
Cand. Chem., Sci., associate professor

Фурсина Ангелина Борисовна
к.х.н., доцент

Fursina Angelina Borisovna
Cand. Chem., Sci., associate professor

*Краснодарский военно-воздушное авиационное
училище летчиков, Краснодар, Россия*

*Krasnodar military-air aviation school of pilots,
Krasnodar, Russia*

Статья посвящена применению метода
дифференциально-сканирующей
микрокалориметрии для исследования
фазопереходных материалов на основе
неорганических и органических веществ.

The article is devoted to the application of method of
differential-scanning microcalorimetry for research of
phase-transitive materials on the base of inorganic and
organic substances.

Ключевые слова: ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-
СКАНИРУЮЩАЯ МИКРОКАЛОРИМЕТРИЯ,
ФАЗОПЕРЕХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ,
НЕОРГАНИЧЕСКИЕ, ОРГАНИЧЕСКИЕ
ВЕЩЕСТВА.

Key words: DIFFERENTIAL-SCANNING
MICROCALORIMETRY, PHASE-TRANSITIVE
MATERIALS, INORGANIC, ORGANIC
MATERIALS.

Существует много методов экспериментального изучения фазовых переходов смесей и сплавов, например, термический анализ, метод Э.Д.С., металлографические исследования, рентгенофазный и химический анализы, изучение температурной зависимости объема, вязкости, электросопротивления.

Самым распространенным является метод дифференциально-термического анализа (ДТА), позволяющий непосредственно определять не только температуру фазовых превращений, но и количественно оценить тепловые эффекты, сопровождающие эти переходы. Высокая чувствительность и объективность, простота проведения эксперимента и надежность данных, возможность полной автоматизации записи кривых ДТА и обработка полученных результатов позволяют широко использовать

этот метод для регистрации фазовых переходов. Достоинства термического анализа позволяют выбрать дифференциально-термический анализ, а конкретно, дифференциально-сканирующую калориметрию в качестве одного из основных методов для экспериментального изучения фазовых равновесий смесей и сплавов. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) [1, 2, 3, 4] позволяет с достоверной точностью определять температуры, теплоту плавления и затвердевания и другие процессы, сопровождающиеся тепловыми эффектами без значительного изменения удельного объема системы, а также зависимость теплоемкости веществ от температуры.

Для исследования физико-химических характеристик фазопереходных смесей и сплавов рекомендуется серийный микрокалориметр ДСМ-2М из серии подобных приборов, в котором регистрируют тепловые эффекты способом компенсации теплового эффекта методом измерения мощности компенсационных нагревателей, с регистрацией компенсирующего сигнала. Используемый нами в научно – исследовательской работе микрокалориметр ДСМ-2М имеет следующие характеристики [2]:

- скорость температурного сканирования $0,5 \div 64$ град/мин;
- рабочий диапазон температур от - 150 до 500 °С;
- погрешность результатов измерения теплоемкости 1%;
- основную абсолютную погрешность измерения температуры

калориметрических камер $\pm 0,3$ К.

Результаты независимых экспериментов по калибровке калориметров теплового потока и компенсации мощности [3] приводят к выводу, что данные, полученные на разных калориметрах с компенсацией мощности, хорошо согласуются между собой. В ДСМ-2М подвод тепла к исследуемой пробе и эталону осуществляется отдельно. Температура эталона изменяется равномерно с одной и той же скоростью. Подвод тепла к исследуемой пробе изменяется так, чтобы поддерживать нулевую разность

температур между пробой и эталоном. Требуемая для этого энергия регистрируется как функция температуры пробы и опосредованная функция времени, поскольку скорость нагревания также известна. Одним из достоинств дифференциального сканирующего калориметра является постоянство скорости изменения температуры системы (сканирование).

В сканирующем микрокалориметре эталон и образец попеременно подвергаются равномерному нагреву (или охлаждению) в ячейках специального калориметрического блока. Эталонная ячейка содержит пустой контейнер, равный по своим тепловым свойствам (теплоемкости, теплопроводности) контейнеру, в котором запечатан исследуемый образец.

Регистрируемой величиной является напряжение, возникающее на калибровочных сопротивлениях при протекании через них тока компенсации. Электрический ток компенсации - это ток, возникающий в платиновых термометрах сопротивления вследствие разности мощностей тепловых потоков в эталонной и рабочей ячейках. В момент плавления образца температурный баланс камер нарушается. В следующий момент прибор восстанавливает нарушенное температурное равновесие камер, а тепло, затраченное на выполнение этого требования, записывается при помощи самописца на термограмме в виде пика.

Ценным преимуществом этих приборов является высокая чувствительность. Термограммы, полученные в стандартных условиях, являются в высшей степени характерными (опубликованы каталоги диаграмм). Этот метод особенно эффективен для выявления примесей в чистых веществах и для снятия характеристик смесей. Масса требуемой пробы измеряется в пределах от 1 до 25 миллиграмм, а для построения простой эвтектической диаграммы и для определения изменения энтальпии при фазовых переходах достаточно нескольких часов работы прибора.

Главное преимущество этого метода заключается в том, что искомая теплота с большой точностью может быть определена при помощи совре-

менных электронных приборов непосредственно как электрическая энергия, поэтому отпадает необходимость в такой тщательной градуировке прибора, как в методе ДТА. Кроме того, современные прецизионные калориметры выполняются таким образом, что рабочая и сравнительная калориметрическая ячейки являются абсолютно идентичными по своим теплофизическим свойствам (теплоемкости, теплопроводности) и симметричны по расположению, что сводит к минимуму такой источник погрешностей, как расходование электрической энергии на нагревание различных деталей калориметра и утечек на конвекцию и излучение [2].

К преимуществу данного метода можно отнести также использование малых навесок. Этим достигается низкая величина температурных градиентов и появляется возможность проводить непрерывное сканирование в условиях, максимально приближенных к равновесным. Использование малых навесок позволяет достигать большой чувствительности метода [4].

Тщательность приготовления сплавов, использование образцов малых навесок, а также сканирование с малыми скоростями (0,5 град / мин) позволяют достичь состояния близкого к равновесию протекающих процессов при нагревании или охлаждении, что дает возможность исследовать фазовые равновесия методом ДСК с большой точностью.

Рассмотрению факторов, влияющих на качество калибровки, способов устранения наиболее характерных ошибок в ДСК - измерениях, посвящено много исследований [3,4]. Калибровка аппаратуры должна проводиться по эталонным материалам. Основное требование к калибровке заключается в том, чтобы калибровочная и измерительная процедуры были аналогичны.

Используются различные процедуры калибровки по шкале тепловых эффектов, но в общем случае все они требуют поглощения или выделения точно известного количества тепла в калориметрическом блоке. Основное уравнение калибровки можно представить следующим образом:

$$\Delta H_S = K \cdot S/m,$$

1)

где ΔH_S - энтальпия исследуемого превращения; m – масса образца;

K - константа прибора; S - площадь пика под ДСК - кривой.

В приборе ДСМ-2М, где измеряется непосредственно разность тепловых мощностей, необходимая для уравнивания образцовой и эталонной ячеек, площадь пика выражается в виде интеграла

$$S = \int_{T_0}^{T_e} QdT$$

(2)

где T_0 , T_e - температуры начала и конца пика;

Q - разность тепловых мощностей между образцовой и эталонной ячейками.

Константа прибора (константа калибровки) определяется следующим образом: $K = \Delta H_r / \Delta H_m$, (3)

где: ΔH_r - паспортное значение энтальпии процесса эталонного вещества; ΔH_m - измеренное значение энтальпии процесса эталонного вещества.

Под процессом понимают фазовый переход или просто нагревание вещества. Теоретически калибровочная константа K для приборов ДСК не зависит от температуры, однако, на практике необходима проверка независимости коэффициента K от температуры. Обычно температурная зависимость выявляется по двум реперным веществам (галлий и индий) и уточняется по тепловому эффекту пальмитиновой кислоты. В результате калибровки получается линейная зависимость калибровочного коэффициента от температуры.

Для динамической калибровки по температуре в соответствии с стандартной методикой ASTM [5] применяется метод калибровки по двум точкам с использованием двух реперных веществ, имеющих температуры превращения выше и ниже температурного интервала превращений исследуемых образцов. После плавления обоих образцов в режиме сканирования рассчитывают параметры N (наклон) и I (сдвиг) :

$$T = (T_{r1} - T_{r2}) / (T_{m1} - T_{m2}) \quad (4)$$

$$I = (T_{m1}T_{r2} - T_{m2}T_{r1}) / (T_{m1} - T_{m2}) \quad (5)$$

где индексы 1 и 2 относятся к первому и второму реперным веществам. Полученные данные используются затем для введения поправок в измеренные значения температуры фазового перехода исследуемого образца

при помощи уравнения: $T = NT_{ms} + I$, (6)

где T - истинная температура перехода образца;

T_{ms} - измеренная температура перехода образца.

Калибровка шкал температур и теплот фазовых переходов по двум точкам основана на допущении о линейности этих шкал на самом приборе, что подтверждается экспериментальными исследованиями [4].

Для определения температуры фазового перехода проводят касательные к склону пика и к базовой линии на термограмме (рис. 1). Пересечение касательных соответствует температуре начала фазового перехода. Полученное значение температуры по прибору подставляют в

уравнение (6) для определения истинного значения температуры перехода.

Измерение удельной энтальпии фазового перехода проводится с использованием двух реперных веществ (калибровка по двум точкам). Для этого определяются площади пиков реперных веществ, температуры фазовых переходов которых лежат наиболее близко к температуре перехода исследуемого образца. В качестве реперных веществ используют вещества из комплекта стандартных образцов с точно известными массами, прилагаемого к прибору ДСМ-2М. Получение термограмм и определение площадей пиков, соответствующих фазовым переходам для каждого реперного вещества, выполняют в следующем порядке:

- в рабочую калориметрическую камеру прибора ДСМ-2М помещают первое реперное вещество (галлий) из теплового комплекта стандартов, а в эталонную камеру пустой контейнер, соответствующий данному реперному веществу;

- записывают температурную кривую в виде пика фазового перехода
взятого реперного вещества.

Такая же процедура повторяется для второго (индий) реперного вещества. При этом массы контейнеров должны быть в обоих случаях равны.

Калибровочные константы для каждого из веществ с температурами T_i определяли по формуле: $K_i = \Delta H_{p,bi}^{уд} m_{p,bi} / S_{p,bi}$ (7)

где K_i , $\Delta H_{p,bi}^{уд}$, $m_{p,bi}$ - калибровочный коэффициент, удельная теплота фазового перехода и масса, соответственно, i - го реперного вещества;

$S_{p,bi}$ - площадь пика на термограмме i - го реперного вещества (рис. 1).

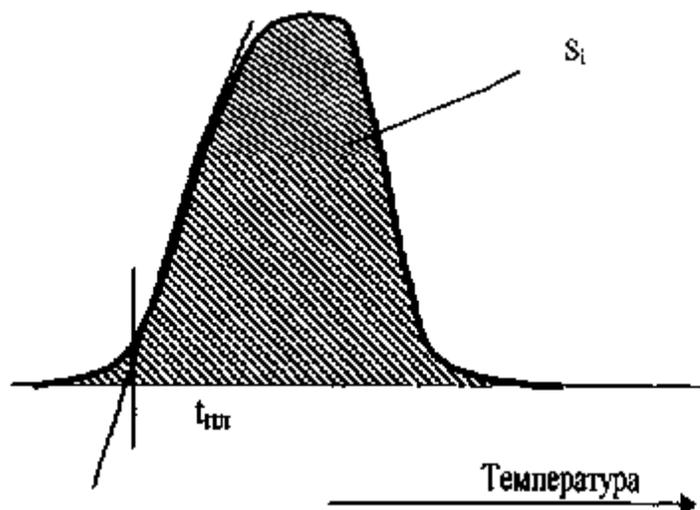


Рис. 1. Определение температуры и площади пика фазового перехода

По двум точкам определяют линейную зависимость между калибровочным коэффициентом и температурой. Калибровочный коэффициент в этом случае представляет собой количество теплоты, приходящееся на единицу площади пика при данной температуре. Полученную температурную зависимость проверяют по пальмитиновой кислоте.

Для определения площади пика S , термограмм реперных и исследуемых веществ, пики (заштрихованная область на рис. 1) вырезают и взвешивают на аналитических весах с точностью до $\pm 0,1$ мг. Зная плотность термограммной ленты, определяют площадь пика. Теплоту фазового перехода определяют по формуле:

$$\Delta H_{p.bi}^{уд} = K S_{обр} / m_{обр},$$

(8)

где $S_{обр}$ - площадь пика на термограмме исследуемого образца; $m_{обр}$ - масса исследуемого образца; K - калибровочный коэффициент.

Среди факторов, влияющих на ошибку измерений, проводимых методом ДСК, существенной является ошибка при взвешивании. Эта ошибка зависит от размера образца так же, как чувствительность калибровки,

воспроизводимость, погрешность весов. Так как в ДСК используются небольшие образцы, то ошибка взвешивания непосредственно влияет на результаты измерения энтальпии фазового перехода. При этом ошибка резко возрастает для массы образца менее 10 мг [4]. При очень малом измеряемом тепловом эффекте увеличивается ошибка воспроизводимости.

Так как площадь пика при определении энтальпии фазового перехода сильно зависит от термического сопротивления между образцом и датчиком температуры, значительные ошибки могут возникать из-за различия качества теплопереноса через порошковый, таблетированный или расплавленный образец. Для установления постоянного термического сопротивления образцы перед сканированием расплавлялись, хотя по данным работы [3] зависимость термического сопротивления от массы образца даже для органических материалов незначительна, не говоря уже о сплавах металлов.

Значительные ошибки могут возникать вследствие тепловой инерции образца при высоких скоростях сканирования. Для минимизации данной ошибки сканирование проводилось нами при минимальных скоростях 0,5 - 2 К/мин. Скорость сканирования была одинакова при калибровке и исследовании образца.

Для получения точных данных по теплотам фазовых переходов методом ДСК необходимо правильное определение площади пика, в основном зависящее от положения базовой линии. Если начало и конец пика четко определены и изменение наклона базовой линии незначительно, то определение площади пика не вызывает затруднений.

На практике часто встречаются несимметричные пики или сильно растянутые по температуре, для которых выполнить эту процедуру затруднительно. Ограничение пиков проводят согласно указаниям основополагающих работ [2, 4, 5].

Метод определения теплоемкости непрерывным сканированием, обладающий высокой производительностью, характеризуется относительно низкой точностью (ошибка до 5 %). Основная причина возникающих при измерении ошибок заключается в некорректном определении уровня базовой линии. Базовая линия проводится от начальной точки нагрева T_1 до конечной T_2 в виде прямой линии, если начальная и конечная изотермы находятся на одинаковом уровне, то такую операцию легко выполнить. В случае, когда сканирование проводят в интервале температур, составляющем несколько десятков или сотен градусов, уровни начальной и конечной изотерм будут сильно отличаться, реальная базовая линия будет отличаться от прямой. Для уменьшения погрешности сканирование проводят на участке 10 - 20 °С [2]. При таком способе отклонение базовой линии незначительно, что уменьшает ошибку эксперимента.

Выводы:

Использование серийного сканирующего микрокалориметра позволяет с большой производительностью и достаточной точностью определять одновременно температуры плавления и теплоты плавления смесей и сплавов неорганических и органических материалов.

Литература

1. Хеммингер В., Хене Г. Калориметрия. Теория и практика. – М.: Химия.- 1990. – 176 с.
2. Дифференциальный сканирующий калориметр ДСМ-2М. Техническое описание и инструкция по эксплуатации П52.825.010 ТО.- Пущино: СКББП.- 1979.- 40 с.
3. Куликов О.В., Баделин В.Г., Крестов Г.А. Дифференциальная сканирующая калориметрия. Методика и техника измерений. Иваново: Изд. Института химии неводных растворов Академии наук СССР.- 1989.- 54 с.
4. Уэндланд У. Термические методы анализа. М.: Мир.- 1978.- 526 с.
5. FSTM standard practice for temperature calibration of differential scanning calorimeters and differential thermal analysers E 967-83. Annual Book of Standards 14.02, 782.- 1984.

