

*В. И. Альмяшев
В. В. Гусаров*

ТЕРМИЧЕСКИЕ
МЕТОДЫ
АНАЛИЗА



Санкт-Петербург
1999

Министерство общего и профессионального образования РФ

Санкт-Петербургский государственный электротехнический
университет (ЛЭТИ)

В. И. АЛЬМЯШЕВ В. В. ГУСАРОВ

Термические методы анализа

Учебное пособие

Санкт-Петербург

1999

ББК Г532

А57

УДК 543.226(075)

Альмяшев В. И., Гусаров В. В. Термические методы анализа: Учеб. пособие/
А 57 СПбГЭТУ (ЛЭТИ).– СПб.,1999. – 40 с.

Содержит сведения о физико-химических основах и истории развития метода термического анализа веществ и материалов. Приводится описание устройства и принципа работы дериватографа. Рассматриваются перспективы развития термического анализа как метода исследования высокотемпературных процессов и материалов.

Предназначено для студентов технических вузов, специализирующихся в области физико-химических методов анализа процессов и материалов, экологии и защиты окружающей среды. Кроме того, может быть полезно научным и инженерно-техническим работникам, связанным с физико-химическим анализом процессов и материалов.

Рецензенты: кафедра технологии электротермических и плазмохимических производств Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета);
д-р хим. наук проф. В. А. Жабреву (Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН).

Утверждено

редакционно-издательским советом университета

в качестве учебного пособия

ISBN 5-7629-0284-6

© В. И. Альмяшев, В. В. Гусаров, 1999

© СПбГЭТУ, 1999

Введение

Термоаналитические методы служат для исследования химических реакций, фазовых и других физико-химических превращений, происходящих под влиянием тепла в химических соединениях, или (в случае многокомпонентных систем) между отдельными соединениями. Термические процессы, будь то химические реакции, изменение состояния или превращение фазы, сопровождаются всегда более или менее значительным изменением внутреннего теплосодержания системы. *Превращение влечет за собой поглощение тепла - эндотермическое превращение либо выделение тепла - экзотермическое превращение.* Эти тепловые эффекты могут быть обнаружены *методами термического анализа* или *дифференциально-термического анализа* (ДТА). Превращения во многих случаях связаны также с изменением массы образца, которое может быть, в свою очередь, с большой точностью определено при помощи *термогравиметрического метода* (ТГ). Эти классические термоаналитические методы успешно применяются в науке уже более ста лет.

ИСТОРИЯ ПОЯВЛЕНИЯ И РАЗВИТИЯ МЕТОДА ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВА

Исходной точкой появления самого принципа термического анализа можно считать 1887 г. Тогда этот метод был применен Ле-Шателье для испытания глинистых минералов. Небольшое количество глины с равномерной скоростью быстро нагревалось до температуры 1300 К, в то время как Ле-Шателье с помощью вложенной в пробу термопары и подключенного к ее клеммам гальванометра наблюдал за тем, в какой степени температура пробы следует темпу нагревания. Результаты измерения были зарегистрированы фотографированием через равномерные промежутки времени узкой световой полосы, отраженной на фотопластинку от зеркала гальванометра.

Известно, что каолинит ($\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_6$) – минерал, из которого состоит белая глина, теряет воду при температуре около 900 К. Данный процесс является *эндотермическим*. Полученные при разложении аморфные продукты кристаллизуются с выделением тепла при температуре около 1200 К.

Согласно указанным превращениям, на фотопластинке Ле-Шателье (рис. 1)

в случае, когда ничто не оказывало влияния на равномерное повышение температуры пробы, были получены линии, расположенные на одинаковом расстоянии друг от друга. Однако при потере каолинитом структурной воды (поглощение тепла) линии сгустились, а при кристаллизации продукта, происходящей с выделением тепла, они появились на больших расстояниях друг от друга. По густоте линий Ле-Шателье мог сделать приближенный вывод об относительном содержании каолинита в глине.

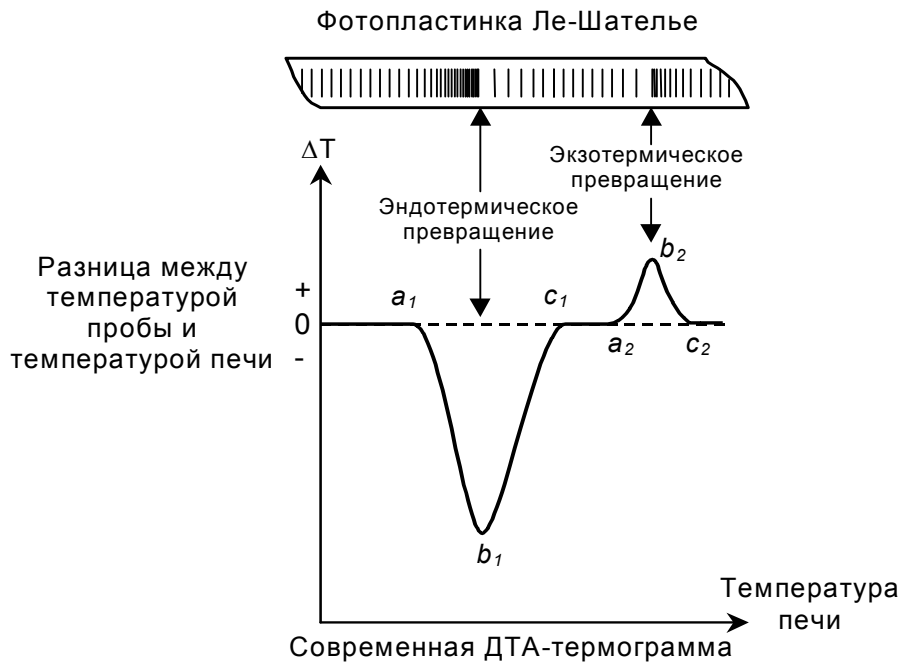


Рис. 1. Метод Ле-Шателье

Метод вначале был применен по предложению Аустена для изучения диаграмм состояния металлов и сплавов, а затем применен Валлахом для испытания глинистых минералов и пород. С 1939 г. метод термического анализа применяется для исследования наравне с рентгеновскими исследованиями.

Принцип измерения используемых в настоящее время приборов для термического анализа несколько отличается от простого метода Ле-Шателье. В современной аппаратуре измерение энтальпии пробы осуществляется по так называемой "дифференциальной схеме", предложенной Аустеном и усовершенствованной Хоулдсворсом и Каббом в 1923 г.

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Измерительная часть приборов для термического анализа по методу ДТА состоит обычно из трех термопар (рис. 2). Одной из них (термопара №3) измеряется температура печи, а остальными двумя включенными навстречу друг другу термопарами при помощи высокочувствительного гальванометра измеряется разность температур между печью и пробой. Последняя помещается в одно из трех отверстий блока держателя пробы и в нее укладывается спай первой термопары. Спаи второй и третьей термопар, измеряющих температуру печи, окружают инертным веществом, не претерпевающим никаких изменений под влиянием тепла, но создающим условия теплопередачи, почти тождественные условиям, в которых находится исследуемое вещество.

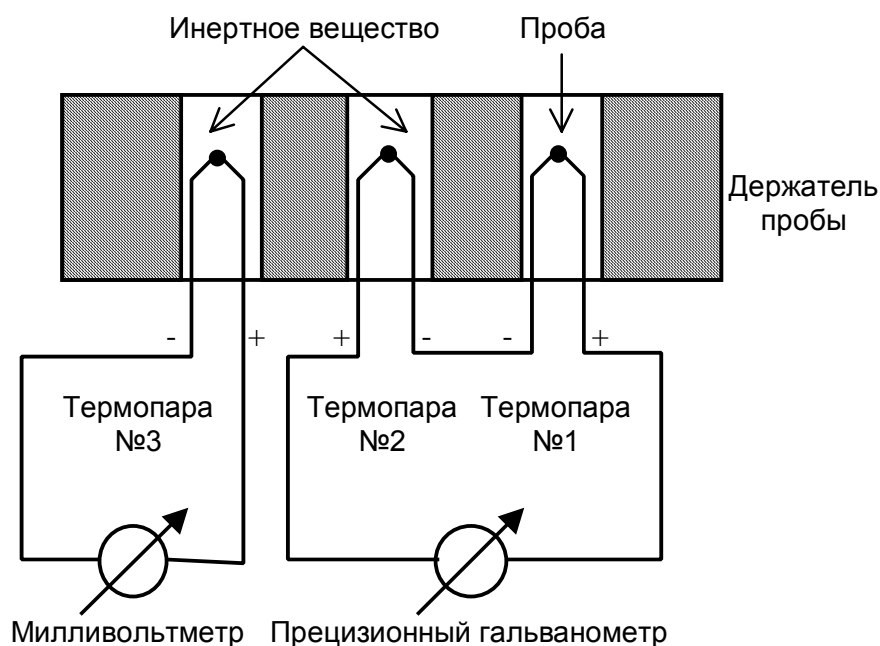


Рис. 2. Дифференциальная схема термического анализа

Держатель пробы нагревается с помощью регулируемой электрической печи. При такой схеме, если температуру держателя равномерно увеличивать, температура как пробы, так и инертного вещества равномерно повышается до тех пор, пока в исследуемом веществе не начнется химическая реакция или другое превращение с тепловым эффектом. С этого момента, в зависимости от того, является ли реакция экзотермической или эндотермической, начинается, соответственно, повышение или снижение температуры пробы.

Таким образом, разность потенциалов между полюсами первой термопары останется неизменной или же начнет повышаться быстрыми темпами. Поскольку эта разность компенсироваться равномерно увеличивающимся напряжением второй термопары не будет, гальванометр даст показания, по знаку и величине соответствующие разности температур.

Если показания гальванометра снимают в зависимости от температуры, наблюдаемой по милливольтметру (например, через каждые 5 или 10 К), и полученные таким способом данные изображают графически, то получают кривые, подобные графику, представленному на рис. 1. По оси ординат отложена разность температур (пропорциональная отклонению гальванометра), наблюдаемая между пробой и инертным веществом. По оси абсцисс отложено время, которое пропорционально температуре в печи в том случае, если температура последней увеличивалась равномерно во времени. Прямая горизонтальная часть кривой и ее дополнительный отмеченный пунктирной линией участок являются основной линией, которая была бы получена, если бы в исследуемом веществе не произошло никакого термического превращения. Кривые ДТА условно строят так, что эндотермический максимум откладывают от основной линии вниз, а экзотермический максимум – вверх. Минимумом кривой считается наиболее приближенная к основной линии точка между двумя эндотермическими или экзотермическими процессами, плотно сопровождающими или перекрывающими друг друга. В том случае, если реакции сильно перекрывают друг друга, возможно, что на кривой минимум не проявится, а появится только точка перегиба. Термические превращения характеризуют как пиковыми температурными значениями (точка *b* на рис. 1), иными словами, температурой, при которой скорость процесса достигает максимального значения, так и температурами начала (точка *a*) и конца термического (точка *c*) процесса.

Кривые ДТА на практике регистрируются автоматически. Разностный сигнал с термопар подается на какое-либо регистрирующее устройство, фиксирующее его величину через определенный временной интервал. Градуировка термограммы производится, обычно, по температурной кривой, измеренной в инертном материале и зафиксированной на том же регистраторе. Описанный выше классический вариант аппарата для ДТА наряду с другими, более современными типами, широко применяется еще и сегодня, хотя правильность принципа измерения у не-

го весьма сомнительна. Следует отметить, что пиковые значения температуры, измеряемые аппаратом данного типа, представляют собой не действительную температуру превращения, а только температуру инертного вещества в тот момент, когда скорость превращения в пробе достигает своего максимума. На указанную ошибку метода обратили внимание Берг, Смит и Баршед. Идея же измерения температуры в самом исследуемом материале долгое время оставалась нереализованной.

С самого начала создания этого метода специалисты стремились использовать кривые ДТА для определения количественных соотношений. Количественные оценки кривых ДТА научно обосновывались исследователями Шпейлом, Беркелгаммером, Паском и Дэвисом, а попытки усовершенствования метода нашли отражение в работах Керра и Купа, Баршеда, Берга, Фельдварине, Клибурски и многих других. Вначале исследователи искали надежные зависимости между высотой пика кривой ДТА и содержанием искомого компонента в пробе. Основанием количественной оценки в настоящее время является площадь, ограниченная кривыми и основной линией. Такой метод количественной оценки является правильным, но весьма неточным и затруднительным. На практике оказывается, что количественная оценка кривых ДТА этим методом может производиться лишь с точностью, не превышающей 5...10%. Повысить точность количественного определения теплового эффекта можно увеличив точность определения разности температур между пробой и инертным веществом. На практике это достигается заменой термопар №1 и №2 (см. рис. 2) на блоки термопар, которые увеличивают сигнал на регистрирующем разность температур приборе и тем самым повышают точность ее определения. Развитие метода ДТА в направлении повышения точности количественного определения тепловых эффектов привело к созданию нового метода исследования – **дифференциальной сканирующей калориметрии** (ДСК).

ТЕРМОГРАВИМЕТРИЯ

Наряду с методом дифференциально-термического анализа веществ активно развивалась и вторая ветвь термического анализа – **метод термогравиметрии**. С помощью последнего можно с высокой степенью точности проследить за изменением массы пробы при повышении температуры.

Термогравиметрия – это развитие метода исследования, заключающегося в

измерении изменения массы образцов при нагревании. Первоначальную схему метода можно представить следующим образом: пробу нагревали до определенной температуры, затем охлаждали и после охлаждения взвешивали с аналитической точностью. Процесс повторяли циклически, каждый раз увеличивая температуру. Если результаты взвешивания, относящиеся к отдельным температурным значениям, представить в координатах температура – масса образца и соединить полученные точки, то получится кривая, именуемая **термогравиметрической** (ТГ).

Описанный метод является исключительно длительным и неточным, но применяется и сегодня, например при аналитическом определении потери массы при прокаливании вещества. Значительно быстрее и точнее проводить измерения с помощью **термовесов**, непрерывно регистрирующих изменение массы пробы.

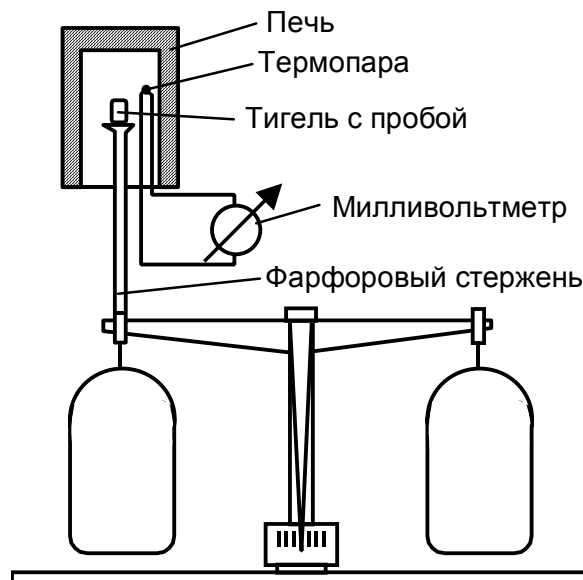


Рис. 3. Термовесы

Принцип работы термовесов следующий. Пробу помещают в тигель (рис. 3), опирающийся на коромысло весов. Затем тигель нагревают в электрической печи так, чтобы его температура равномерно повышалась. Температура печи измеряется с помощью находящейся в ней термопары, к концам которой подключен милливольтметр, и время от времени (например, каждые 5...10 К) масса образца фиксируется.

Графически изображенные результаты измерения дают термогравиметрическую кривую (рис. 4). Если изменение массы регистрируется автоматически,

кривая ТГ строится в зависимости не от температуры, а от времени, однако такая замена оси абсцисс обратима, если одновременно фиксируется и зависимость температуры в печи от времени. Наиболее просто замена оси абсцисс осуществляется в том случае, когда повышение температуры в печи происходит равномерно во времени.

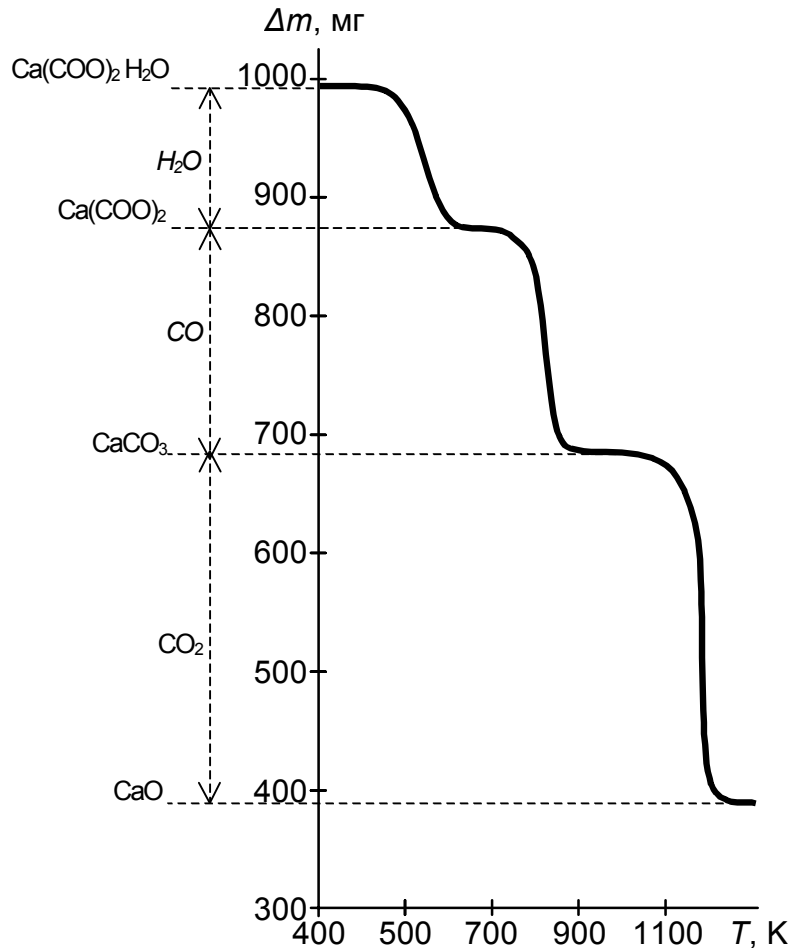


Рис. 4. Термогравиметрическая кривая

На основании кривой ТГ можно судить о том, каким образом изменялась при нагревании масса пробы, например, при каких температурах и на сколько миллиграммов менялась масса пробы осадка ацетата кальция, а следовательно, при каких температурах происходили химические превращения $\text{Ca}(\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{COO})_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO}$.

Степень изменения массы определяется в зависимости от типа термовесов с точностью, примерно, от 0.5 до 0.1%, поэтому на основании результатов измерения можно производить довольно точные стехиометрические расчеты.

Принцип измерения в методе ДТА и устройство соответствующего прибора

весьма просты. Возможно, этим объясняется то, что они в течение длительного времени применялись исследователями почти без изменений. Зато конструкция термовесов постоянно модифицировалась. В частности, были предложены конструкции, использующие различные ухищрения для подавления колебаний весов, а также конструкции, позволяющие автоматически регистрировать изменение массы. Первый экземпляр термовесов сконструировал японский исследователь Гонда в 1915 г. Впоследствии многие исследователи шли по пути совершенствования именно его конструкции. Среди используемых в настоящее время есть весы, качающиеся по призмам, весы с подвешенным коромыслом, весы с тормозящей нитью, весы пружинного типа, весы, снабженные жидкостным, воздушным или электромагнитным затуханием. Но, рассуждая объективно, ни одному из многочисленных типов нельзя отдать безусловное предпочтение.

Как изучение процессов, происходящих при нагревании глинистых минералов и пород, потребовало широкого распространения и развития метода ДТА, так и нерешенные вопросы определения постоянного состава аналитических осадков ускорили распространение метода термогравиметрии. Для исследования же иных вопросов последний метод долгое время применялся очень редко.

На проблему термической обработки аналитических осадков обратили, в свое время, внимание Винклер, а затем Шулек и Больдиджар. Они указали на то, что многочисленные осадки могут быть высушены при комнатной температуре простым просасыванием воздуха. Но эксперименты ставились с помощью простых опытных приспособлений, доступных в то время, и ученые не смогли доказать правоту своего предположения. Лишь после распространения термогравиметрии стало возможным проведение качественных исследований в этой области. Так, Дювал и его сотрудники в 1946 г. исследовали почти 1000 аналитических осадков с помощью термовесов системы Шевенара – Ваше де ла Тюллая. Ученые выбирали температурные интервалы, в пределах которых исследуемый осадок имел постоянную массу и его химический состав мог считаться стехиометрическим, т. е. диапазоны температур, при которых высушивание или прокаливание могло производиться без опасности разложения данного вещества. Иными словами, лабораторию Дювала интересовали в первую очередь горизонтальные участки термогравиметрической кривой. С точки зрения поставленной ими цели, менее важным было то, каким образом происходили отдельные процессы разло-

жения, разложился ли осадок в одной или в нескольких ступенях и каким был химический состав промежуточных продуктов в последнем случае и т. п. Недостатки термогравиметрии обнаруживаются только тогда, когда целью испытания является именно определение хода процесса разложения. Кроме того, в тех случаях, когда две реакции следуют плотно друг за другом либо перекрывают друг друга или же чередуются реакции с большими и небольшими изменениями массы, тогда метод термогравиметрии оказывается неопределенным и оценка кривой становится затруднительной и неточной.

Указанные трудности попытались устранить конструированием вакуумных термовесов. Сущность термогравиметрических испытаний в вакууме заключается в том, что выделившиеся газообразные побочные продукты немедленно удаляются из внутренней части материала, вследствие чего равновесие реакций разложения смещается в сторону разложения. Между твердой и газообразной фазами всегда устанавливается равновесие, изменяющееся в соответствии с парциальным давлением газовых продуктов. Термическое разложение в вакууме обычно происходит в узких температурных пределах и быстро, поэтому плотно следующие друг за другом реакции лучше отделяются друг от друга.

Эти же проблемы вынудили Преттре, Имелика, Бланшена, Петижана и Брефора разработать новый статический метод термогравиметрии, который был назван ими методом **ступенчатого изотермического нагревания**. Такой метод испытания несмотря на применение в нем автоматически работающих современных термовесов в действительности означал возвращение к старому **методу периодического нагревания и взвешивания**. Температуру печи при испытании не увеличивали до тех пор, пока масса пробы не становилась постоянной. Затем, незначительно увеличив температуру, опять дожидались постоянства массы. Таким способом удалось достичь того, что даже в случае медленно происходящих процессов устанавливалось равновесие, соответствующее данной температуре, и реакции, происходящие при более низкой температуре, не смешивались с реакциями, протекающими при более высокой. Полученные кривые показывают резкие и определенные переломы, значительно облегчающие оценку. Однако применение этого метода целесообразно лишь в исключительных случаях, так как процесс измерения является весьма длительным. Кроме того, при статическом способе измерения получают термограммы, отличающиеся от результатов динамиче-

ских термогравиметрических измерений. Отметим, что этот недостаток наблюдается и в случае термогравиметрических испытаний в вакууме.

Точно так же - только в определенных случаях - мог применяться и метод, предложенный Жибо и Железо. При разработке своего метода они использовали тот факт, что температуры разложения двух соединений, разлагающихся на газообразные побочные продукты тождественного качества, смещаются в сторону более высоких температур не в одинаковой степени, если в печи увеличивают концентрацию образующегося газа. Если, например, исследуется разложение двух карбонатов в атмосфере углекислого газа, то полученная этим способом термогравиметрическая кривая более селективно показывает интервалы разложения отдельных составных частей.

Таким образом, несмотря на всевозможные ухищрения, предпринимаемые для устранения трудностей оценки кривой ТГ, исследователям стало ясно, что необходим качественно новый подход к измерению.

Дифференциальная термогравиметрия

Де Кейзер искал свой, совсем иной путь для устранения трудностей оценки кривой ТГ. Им был разработан **дифференциальный метод**, во многом подобный методу ДТА. Де Кейзер укрепил на оба конца коромысла весов (рис. 5) по одному тиглю для пробы. На коромысле весов он также установил зеркальце и с помощью отраженного от последнего светового сигнала фотографически регистри-

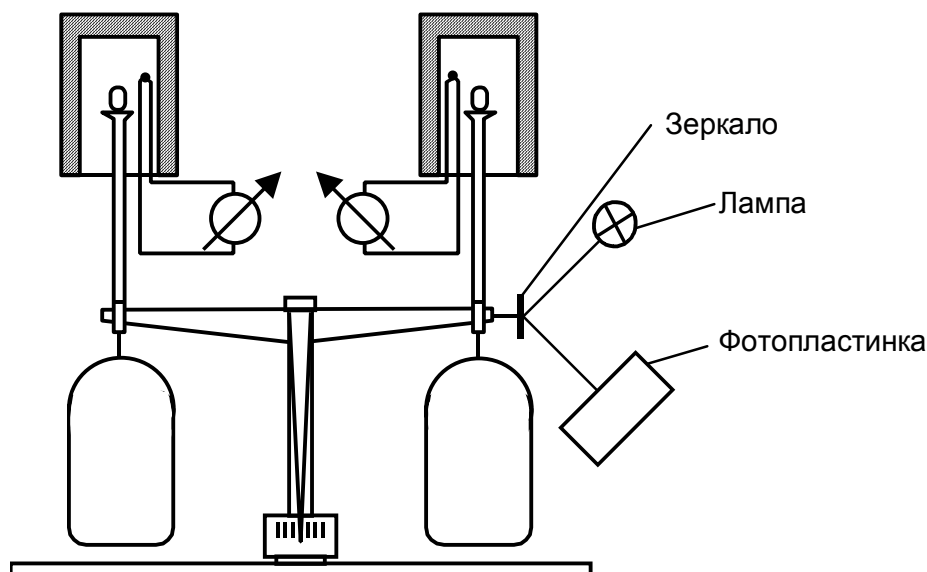


Рис. 5. Дифференциальный метод де Кейзера

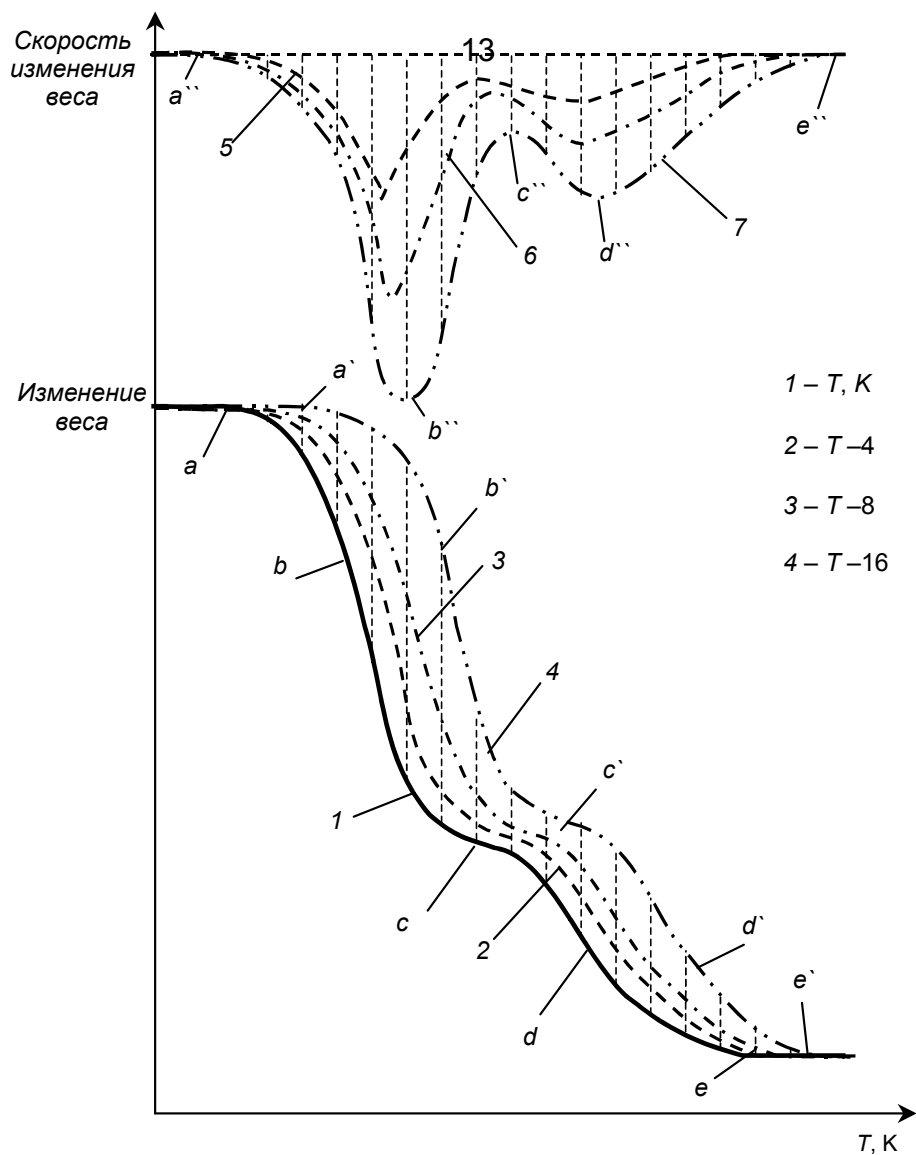


Рис. 6. Результаты исследований методом де Кейзера

ровал характерное движение весов. В оба тигля помещались одинаковые по массе пробы, которые нагревались при помощи двух точно регулируемых электрических печей так, чтобы температура нагрева одной отставала на 4 К от температуры другой. В результате этого тождественные реакции в пробах происходили смещенно друг относительно друга во времени. Весы Де Кейзера по сути дела обнаружили фазовый сдвиг (рис. 6). Если, например, масса пробы, находящейся в печи более высокой температуры (кривая 1), начала при данной температуре (точка *a*) уменьшаться, тогда в соответствии с уменьшением массы, на весах наблюдалось отклонение. После увеличения температуры на 4 К начиналось разложение и во втором тигле (точка *a* на кривой 2).

Равновесное положение весов определялось результирующей двух моментов вращения противоположного направления – непрерывно изменяющейся ве-

личной. Таким образом, вначале по мере ускорения разложения увеличивалось и отклонение весов (кривая 5). Однако с момента понижения скорости разложения пробы более высокой температуры отклонение весов становилось меньше (рис. 6). Поскольку в пробе еще до окончания разложения началась и вторая реакция разложения, весы возвращались в исходное равновесное положение e'' после отклонения сначала в увеличивающуюся $c''-d''$, а затем в уменьшающуюся $d''-e''$ стороны.

В области инструментальной аналитики конструкторы стремились улучшить возможность оценки основной кривой исследуемого изменения двумя путями: разработкой, с одной стороны, **дифференциальных методов** (*дифференциальный термоанализ, дифференциальная полярография* и т. д.), а с другой – разработкой **деривативных методов** (*деривативная полярография*). Заслугой де Кейзера является то, что разработанный им дифференциальный метод натолкнул исследователей на мысль о возможности применения вычислительных методов в области термогравиметрии.

С точки зрения математики, отраженный от зеркала весов световой сигнал записал на фотопленке примитивную разность зависимостей изменения веса, отстоящих друг от друга на температурный интервал в 4 К. Полученная кривая, несомненно, аналогична зависимости производной, но не тождественна ей, как можно судить об этом на основании рис. 6. Здесь изображены кривые изменения массы (кривые 1 и 2), относящиеся к температурным значениям T и $T-4$, а также их разность (кривая 5). Кроме того, на рисунке представлены также кривые, которые могли бы получиться при разности температур двух печей не 4 К, а 8 К (кривые 3 и 6) или же 16 К (кривые 4 и 7). Как следует из анализа данных, проиллюстрированных рис. 6, ход "разностной" кривой зависит от величины смещения температур в печах (кривые 5, 6 и 7).

Это означает, что разница температур в 4 К между обеими печами должна все время точно соблюдаться. Кроме того, при заполнении тиглей необходимо следить, чтобы оба материала были уплотнены в одинаковой мере для соблюдения неизменности смещения фаз между процессами разложения обоих образцов, и, как следствие, отсутствия перекрытия или перекрещивания процессов разложения. В предложенном методе безусловно неблагоприятным моментом является

то, что аппаратом записывается только "разностная" кривая, а соответствующая ей кривая ТГ должна определяться отдельным испытанием.

Деривативная термогравиметрия

Затруднительность выполнения оценки термогравиметрических кривых вынудила Ф. Паулика, И. Паулика и Л. Эрдеи в 1954 г. приступить к разработке метода **деривативной термогравиметрии** (ДТГ). Ученые исходили не из принципа дифференциального разрешения вопроса, а из принципа вычислительных методов измерения. Вначале они попытались выполнить графическое дифференцирование кривой ТГ. Были установлены значения изменения массы между отдельными, по возможности наиболее густо расположенными и разбитыми на строго равномерные промежутки времени точками кривой ТГ. Полученные таким образом значения изменения массы откладывались на новом графике параллельно ординате системы в соответствующих точках времени, отмеренных по абсциссе, а построенные указанным способом точки соединялись линией.

Графическое дифференцирование, однако, оказалось при том уровне развития ЭВМ исключительно затруднительным и неточным. Поэтому для инструментального определения производной кривой ТГ изобретатели сконструировали установку, работающую на принципе индукции (рис. 7).

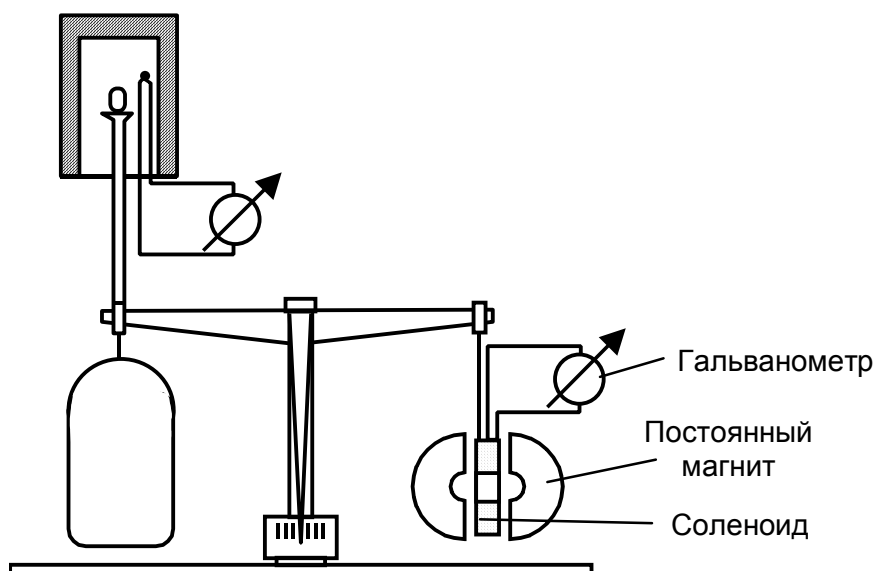


Рис. 7. Деривативная установка Паулика, Паулика и Эрдеи

С коромысла термовесов одна чашка была удалена и вместо нее подвешена катушка с большим числом витков, которая помещалась в гомогенное поле

двух подковообразных постоянных магнитов и подключалась к клеммам гальванометра высокой чувствительности.

Очевидно, что посредством указанного простого устройства можно точно определить наряду с кривой ТГ и ее производную (скорость отклонения весов). Если весы вышли из состояния равновесия, то вместе с ними движется и катушка, витки которой пересекаются силовыми линиями магнита. Как следствие, в катушке возникает ток, сила которого пропорциональна скорости движения. Изменения силы индуцированного тока фиксируются отклонением гальванометра.

Испытания этой конструкции были выполнены таким образом, что при повышении температуры, наблюдаемой посредством милливольтметра, подключенного к полюсам расположенной в зоне печи термопары, через каждые 5...10 К по шкале весов отсчитывались изменение массы пробы и одновременно отклонение гальванометра. Результаты измерения представлены на рис. 8.

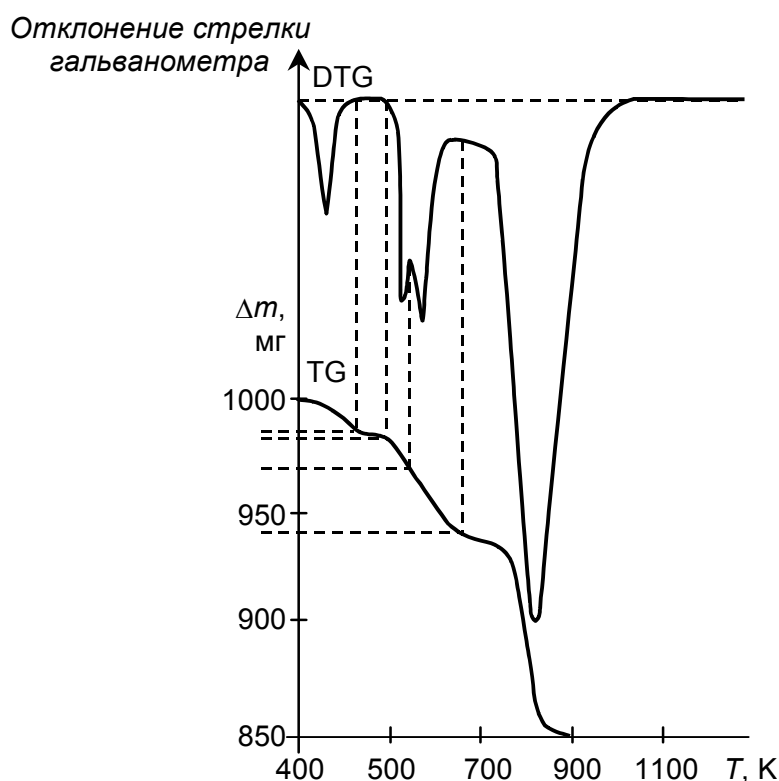


Рис. 8. Результаты проведенных на деривативной установке исследований

Проведенные испытания показали, что истолкование основной кривой значительно облегчается одновременной записью **деривативной термогравиметрической кривой** (ДТГ). Анализ последней дает более полную и правильную

картину происходящих в пробе термических превращений. Следующие почти непрерывно друг за другом процессы на кривой термогравиметрии смешиваются, на деривативной же кривой они четко разделены.

ДЕРИВАТОГРАФИЯ

При помощи метода ДТА легко установить направление и величину изменения энтальпии, связанной с химическими реакциями и другими процессами, происходящими в исследуемом веществе под влиянием тепла. С другой стороны, посредством метода ТГ можно с высокой степенью точности определить характер и величину изменения массы пробы с ростом температуры. На основании кривой ТГ можно также производить стехиометрические расчеты или вычисления процентного содержания. Исходя из перечисленных возможностей упомянутых методов возникла идея их одновременного использования для изучения превращений в веществе, происходящих под действием повышенных температур. Аппарат, в котором были совмещены различные варианты термического метода анализа – ДТА, ТГ, ДТГ, получил название *дериватографа*.

Несмотря на кажущуюся очевидность идеи совмещения методов дифференциально-термического анализа и термогравиметрии они в течение десятилетий применялись порознь. Это неслучайно. Сопоставление кривых ТГ и ДТА, означающих изменение массы и энтальпии, в силу разных причин, было весьма затруднительно. Паулик, Паулик и Эрдеи столкнулись с этим при проведении одновременно с термогравиметрическим испытанием дифференциально-термического анализа различных аналитических осадков.

Характер и ход обеих кривых существенно отличаются друг от друга, как это следует, например из анализа термограммы боксита месторождения "Нежа" (рис. 9 – пунктирные линии изображают кривые, полученные по отдельности аппаратами ДТА и ТГ, а непрерывные – кривые, полученные дериватографом). С математической точки зрения, кривая ТГ, выражая зависимость изменения массы от температуры, является интегральной кривой, а кривая ДТА, означающая зависимость частного дифференциала изменения энтальпии от температуры, является производной от интегральной зависимости изменения энтальпии с ростом температуры. Используя метод ДТГ, удалось ликвидировать связанные с этим трудности: производная кривая изменения массы (кривая ДТГ) во многом сходна с

кривой производной изменения энтальпии (кривая ДТА) вследствие математического сродства обеих зависимостей, и, таким образом, их сопоставление уже не встречает затруднений (см. рис. 9).

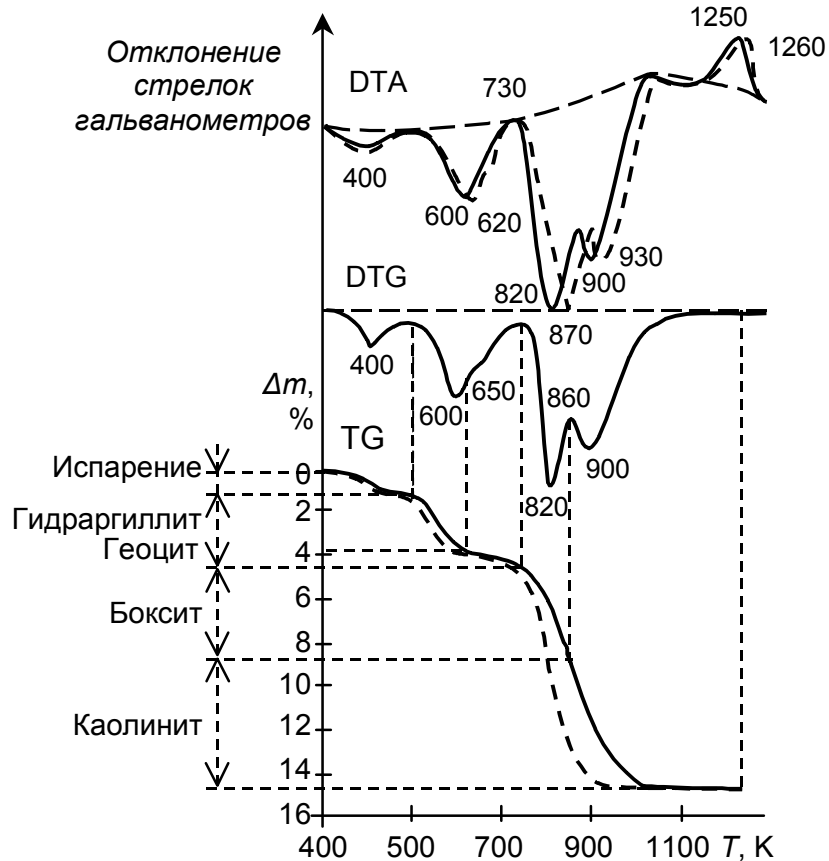


Рис. 9. Сопоставление результатов разрозненных и совмещенных исследований

Совместному применению методов ДТГ и ТГ препятствовало и то обстоятельство, что характеристические температурные значения отдельных превращений, фиксируемые при помощи дифференциально-термоаналитического аппарата, обычно на 50...100 К выше значений, полученных посредством термовесов. Причина этого явления заключается в том, что при деривативных определениях температура измеряется в инертном материале или в пробе, в то время как в методе ТГ температура измеряется во внутренней зоне печи. Кривая, построенная в зависимости от изменений температуры печи, несомненно, должна значительно отличаться от кривой, полученной измерением температуры в инертном материале или пробе, обладающих в общем случае низкими значениями теплопроводности.

Еще более значительную ошибку измерения температуры вызывает явление, заключающееся в том, что в результате различия опытных условий равновесия реакций термического разложения при использовании указанных двух методов смещены по фазе одно относительно другого (см. рис. 9). Дело в том, что в случае испытаний методом ДТА пробой заполняется с уплотнением узкий глубокий тигель. Газообразные побочные продукты, выделившиеся при реакциях разложения, вытесняют воздух из уплотненного материала. Парциальное давление этих побочных продуктов может сравняться с атмосферным, вследствие чего, естественно, задерживается реакция разложения. С другой стороны, при измерениях ТГ проба находится в неглубоком тигле в рыхлом состоянии, что противодействует образованию атмосферы из побочных газообразных продуктов, и реакция разложения протекает без задержек. Таким образом, измерения, проведенные порознь обоими методами, несовместимы друг с другом.

Как следует из приведенного анализа, сопоставление соответствующих точек кривых ДТА и ТГ, полученных в самостоятельных аппаратах, или же восстановление действительного хода термических превращений на основании обеих кривых встречают исключительно большие затруднения. Именно этим объясняется причина крайне редкого числа случаев совместного использования обоих классических методов испытания. Решить перечисленные проблемы стало возможным только после создания единого аппарата, в котором были объединены методы ДТА, ТГ, ДТГ.

ПРИНЦИП РАБОТЫ И УСТРОЙСТВО ДЕРИВАТОГРАФА

В связи с тем, что одновременное измерение изменений массы и энтальпии обещало большие преимущества, были начаты работы по созданию такого прибора. В 1955 г. Паулик, Паулик и Эрдеи предложили конструкцию аппарата для сложного термического анализа, посредством которого внутри одной пробы измерялась температура, и, одновременно, измерялись изменение массы, скорость изменения массы и изменение энтальпии исследуемого вещества. Позднее в аппарат была добавлена возможность проведения квазиизотермических и квазиизобарных ТГ исследований до температур 1300 К. Схематическое устройство нового аппарата, названного создателями *дериواتографом*, приведено на рис. 10.

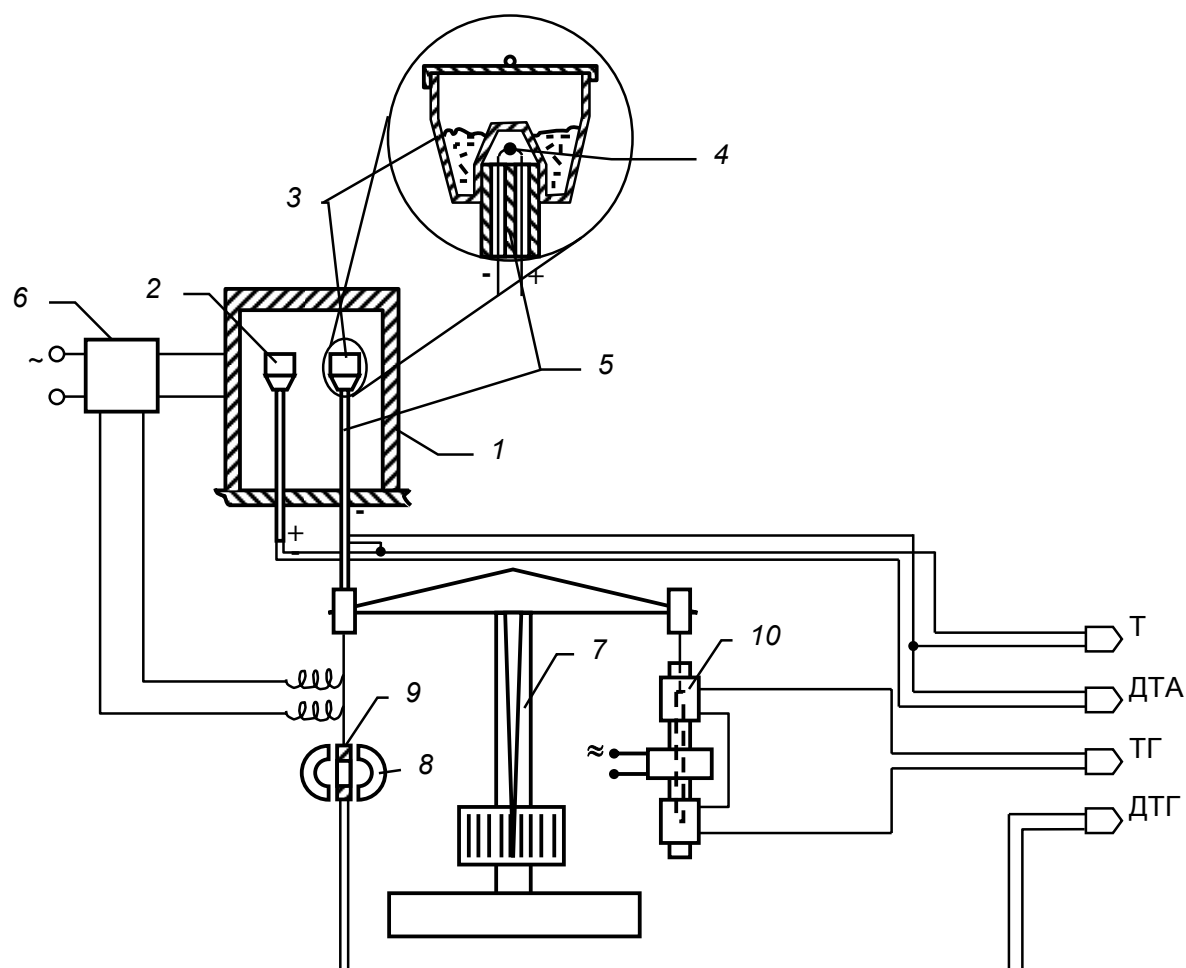


Рис. 10. Принципиальная схема дериватографа: 1 – печь; 2 – держатель для инертного вещества; 3 – держатель пробы; 4 – термопара; 5 – керамическая трубка; 6 – регулятор нагрева; 7 – весы; 8 – магнит; 9 – катушка; 10 – дифференциальный трансформатор преобразования ТГ

Установка работает автоматически. Кривые, характеризующие наблюдаемые изменения (кривые ДТГ, ТГ, ДТА), записываются универсальным микровольтовым регистратором.

Сигнал ТГ, соответствующий изменению массы образца, в предложенной схеме вырабатывается дифференциальным трансформатором, прикрепленным ко второму коромыслу весов (см. рис. 10).

Скорость изменения массы измеряется в аппарате с помощью катушки с высоким числом витков, подвешенной к коромыслу весов и движущейся в однородном поле постоянного магнита. Силовое поле магнита наводит в движущейся катушке ток, сила которого пропорциональна отклонению коромысла весов. Фиксация напряжения на клеммах катушки и дает кривую деривативной термогравиметрии (ДТГ).

Измерение тепловых эффектов, происходящих в пробе вещества при химических и физических превращениях, производится так же, как и в классической установке для дифференциально-термического анализа. Устройство тигля, содержащего пробу, изображено на рис. 10. Дно его имеет впадину, для того, чтобы спайная точка термопары, вдетая в двойное отверстие фарфорового стержня держателя тигля, могла расположиться внутри образца. Если эта термопара включена навстречу второй, расположенной в центре тигля, наполненного инертным веществом, то измерение напряжения на свободных концах термопар дает возможность построить кривую ДТА.

В ранних моделях сигналы, поступающие от измерительной системы дериватографа, регистрировались с помощью различных самописцев на бумаге, перемещающейся с постоянной скоростью.

Перечисленные кривые по самому способу их фиксации являются функциями времени. Целью испытаний, однако, является выяснение значений температуры, при которых происходят наблюдаемые превращения. Поэтому прибор устроен с таким расчетом, чтобы фиксировались и изменения температуры образца, для чего с зажимов термопары, протянутой внутри пробы, снимается сигнал, именуемый температурной кривой (Т).

Пример кривых ДТА, ДТГ, ТГ, снимаемых с помощью дериватографа, приведен на рис. 9.

Квазиизотермический режим работы дериватографа создается при помощи регулятора нагрева, подключенного к катушке термовесов (см. рис. 10). Таким образом, нагревом управляет сигнал ДТГ. Этот режим работы обеспечивает гораздо большую селективность метода. Кроме того, вид кривых при таком режиме работы дериватографа практически не зависит от условий исследования (в случае использования изобарного тигля). Квазиизотермический режим обеспечивается следующей последовательностью операций: 1) быстрое повышение температуры пробы до начала изменения массы; 2) крайне медленное увеличение температуры (с постоянной скоростью) до окончания превращения, происходящего с изменением массы пробы. Операции 1) и 2) повторяются до тех пор, пока температура в печи не достигнет максимального значения. Преимущества такого подхода проиллюстрированы на рис. 11.

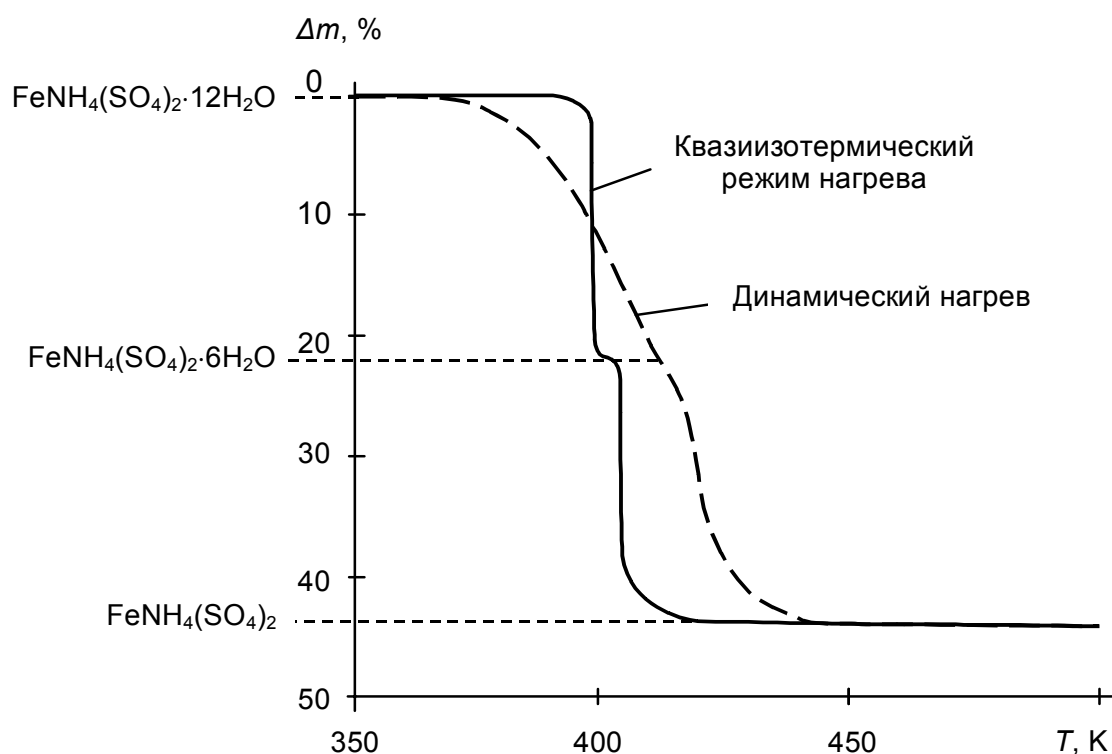


Рис. 11. Сопоставление результатов ТГ (штриховая линия) и квазиизотермического (сплошная кривая) исследований

Использование квазиизотермического режима работы позволяет определить порядок следования процессов, связанных с изменением массы вещества, и судить о кинетике и механизме этих процессов, что затруднительно сделать в случае неизотермического (равномерного) нагрева образца.

МЕТОДЫ ДОСТИЖЕНИЯ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР

Термические методы анализа веществ развиваются в нескольких направлениях. В первую очередь – это расширение температурного диапазона, в котором исследуются образцы. Обычно нагрев пробы до высоких температур осуществляется в электрических печах. Обмотки из проволоки или ленты, изготовленные из сплавов железа, хрома и алюминия (например, кантал) применимы для температур, приблизительно, до 1600 К. Использование благородных металлов позволяет поднять этот предел до 1900 К (платина), 2100 К (родий) и 2400 К (иридий). Еще более высокие температуры обеспечивают молибден (порядка 2500 К), тантал (2800 К) и вольфрам (3000 К), но нагревательные элементы из этих металлов могут работать лишь в вакууме или в атмосфере, не содержащей

кислорода. Стержни и трубки из карбида кремния или дисилицида молибдена (суперкантал MoSi_2) могут использоваться на воздухе до температур 1800...2000 К.

Температуры около 3300 К, и даже более высокие, достижимы в так называемых печах Таммана с нагревательными элементами, изготовленными в виде труб из графита или вольфрама, однако эти печи могут работать только в бескислородной атмосфере.

Другим часто применяемым способом является индукционный нагрев, при котором возможно достижение температур до 3300 К. Оригинальным методом нагрева материалов, основанном на этом принципе, является так называемая **плавка в "холодном тигле"**. Данный метод разработан в 70-х гг. Ю. Б. Петровым и сотрудниками. В дальнейшем его активно использовали для выращивания монокристаллов тугоплавких оксидов (например, академиком Осико и сотрудниками Физического института им. П. И. Лебедева АН СССР (ФИАН) этим методом были выращены монокристаллы на основе стабилизированного диоксида циркония со структурой флюорита, названные в честь института, в котором они были впервые синтезированы, фианитами и применяющиеся как искусственные драгоценные камни) и других технологических целей. Кроме того, метод плавки в "холодном тигле" активно используется для изучения фазовых равновесий в области высоких температур (например, Бешта с сотрудниками исследовали данным методом процессы плавления-кристаллизации многокомпонентных расплавов, содержащих оксиды урана).

Такие же, а при определенных условиях – и более высокие температуры, могут быть получены в электродуговых печах.

Образцы, которые являются электрическими проводниками могут нагреваться до очень высоких температур непосредственным пропусканием тока. Этот способ, описанный в 1923 г. Пирани и Олтертьюмом, имел дополнительное преимущество – возможность нагрева образцов практически без контейнеров в атмосфере любого типа. Рюди с сотрудниками спроектировали печь типа Пирани, которая применялась для исследований карбидов переходных металлов при температурах до 4300 К.

Верещагиным и Фатеевой были описаны две различные камеры высокого давления для работы при давлениях, соответственно, до 3 и до 100 кбар (300 МПа и 10 ГПа). Образцы нагревались пропусканием через них переменного

тока в течение нескольких секунд с достижением температур до 5000 К. Экспериментально определены кривые зависимостей температур плавления от давления для ряда тугоплавких металлов (вольфрама, платины, тантала, молибдена, карбида вольфрама и графита) при давлениях до 90 кбар (9 ГПа).

Близким к описанному является способ нагрева короткими импульсами, согласно которому электропроводный образец нагревается очень кратковременным импульсом электрического тока. Образец может иметь форму трубки, проволоки или ленты. Типичными условиями эксперимента являются токи от 1000 до 3000 А при мощности от 5 до 15 кВт и скорости нагрева от 3000 до 9000 К/с для эксперимента длительностью от 0.3 до 0.9 с. Ток, напряжение и температура измерялись с интервалами порядка 1 мс. Проведя расчеты, Зейдель с коллегами сообщили о скоростях нагрева до 10^9 К/с, что соответствует времени нагрева образца от комнатной температуры до нормальной температуры кипения за 1.5 мкс с переходом из твердого состояния в жидкое, приблизительно, за 50 нс.

Сопоставимые скорости нагрева (порядка 10^7 К/с) получили Можаров и Савватимский, которые применили данный метод для измерений удельной теплоты твердого и жидкого ниобия. Для измерений температур в этом случае необходимы пирометры с чрезвычайно высоким быстродействием. Данный способ может быть использован для высокотемпературных исследований при условии возможности придания образцам соответствующей формы. Его полезность была продемонстрирована путем определения температур плавления и перехода из одного твердого состояния в другое для ряда тугоплавких металлов и сплавов с погрешностями в пределах от 5 до 10 К. Вероятно, он применим и для определения температур инвариантного равновесия и интервалов плавления для многокомпонентных металлических систем. Цезарьян сообщил также об успешных экспериментах с оксидом урана (UO_2), доказавших применимость нагрева короткими импульсами для неметаллических электропроводящих твердых веществ (оксидов, нитридов, карбидов, боридов и т. д.).

Очень высокие температуры могут быть достигнуты фокусированием энергии источника света на подлежащем нагреву материале, причем источником света может быть либо солнце (солнечные печи), либо искусственный источник. Значительным преимуществом этого способа является возможность нагрева образцов практически без контейнера в атмосфере любого типа, а теоретический верхний

предел температуры определяется температурой самого источника.

Попытки достижения высоких температур фокусированием солнечного света делались еще в глубокой древности. Однако первые удачные эксперименты в 1921 г. провел Штройбель, который достиг температур порядка 4300 К. За последние десятилетия возможности солнечной печи были использованы несколькими группами ученых из СССР (Узбекистан), Франции, Японии и др. Например, Фэкс и Кутюрс с сотрудниками Музино, Ямада и Ногучи с сотрудниками при исследовании оксидных систем нагревали образцы до заданной температуры в вакуумированном или заполненном инертным газом контейнере из стекла "Пирекс", фокусируя солнечное излучение сферическими или параболическими зеркалами. Затем образец быстро охлаждали или исследовали при заданной температуре различными физико-химическими методами.

У солнечных печей есть существенный недостаток – зависимость от погодных условий. Поэтому были разработаны устройства с использованием искусственных источников излучения. Подобные печи с применением в качестве источника света, например электрической дуги, используются уже несколько десятков лет. Достижимые температуры лежат в диапазоне от 2500 до 4000 К. Примером такой печи может служить спроектированная Ницше с сотрудниками лучевая печь. Образец размещался в одном из общих фокусов сегментов двух эллипсоидальных зеркал (полированный алюминий), а источник излучения (две галогеновые лампы номинальной мощностью 400 Вт и с температурой спирали 2500 К) были размещены в двух других фокусах. В последние годы такой тип нагрева часто использовался и при термическом анализе. Киши с сотрудниками разработали устройство для термического анализа с быстрым нагревом, основанное на фокусировке инфракрасного излучения в печах с двумя или четырьмя галогеновыми лампами. Максимальная температура (при использовании четырех ламп) составляла 1700 К, скорость нагрева от 0.01 до 1000 К/мин при точности регулирования от ± 0.1 до ± 0.5 К в зависимости от скорости нагрева. Использование печей этого типа для термогравиметрии (примерно, до 1600 К) и для дилатометрии (1500 К) было описано Мэсоном и сотрудниками. Аналогично, Эммерих и другие отметили преимущества новой системы DTA с лучевым нагревом посредством одной галогенной лампы с максимальной мощностью 100 Вт в качестве источника тепла. Достигнутая максимальная температура составляла 1100 К, однако упоминалось о воз-

возможности достижения температур до 1800 К.

Относительно новый метод нагрева сделался возможным с появлением лазеров, позволяющих достичь температур свыше 5000 К. Это CO₂-лазеры и лазеры на ИАГ, работающие в импульсном режиме.

В тех случаях, когда в рабочей камере необходимо точное соблюдение заданного состава газа, часто используют электродуговые или индукционные плазменные печи.

Электронные пучки также могут быть использованы для нагрева материалов до очень высоких температур. В принципе, достижимые температуры ограничены только потерями тепла вследствие излучения, вторичной эмиссии и испарения материала.

Интересным методом точного поддержания необходимых температур с заданной длительностью и в конкретной зоне является использование печей с тепловыми трубами. Тепловая труба – это замкнутая вакуумированная камера, внутренние стенки которой облицованы капиллярной структурой (фитилем), пропитанной летучей рабочей жидкостью. Жидкость испаряется в более горячей и конденсируется в более холодной зонах камеры, чем обеспечивается очень эффективное выравнивание перепадов температур. Обзор конструкций и возможностей использования тепловых труб приведен в работах Финлея и Грина. В их же работах описаны попытки расширения диапазона использования принципа тепловых труб до температур, превышающих 2300 К. Баумюллер и другие описали конструкцию особо точной печи для температур от 873 до 1273 К на основе тепловых труб (точность поддержания температуры 0.1 К в течение 5 ч при разбросе 0.05 К в зоне протяженностью 145 мм и 0.15 К – в зоне 300 мм). Еще более точная печь такого типа (с натрием в качестве рабочей жидкости) для температур от 903 до 1337 К описана Бассани и др. (при температуре 1123 К колебания температуры в зоне длиной 300 мм составляли менее 0.005 К).

ВОПРОС ИЗМЕРЕНИЯ ТЕМПЕРАТУР

С поднятием температурного потолка встает проблема измерения высоких температур. Для точных измерений необходима тщательная стандартизация измерительных приборов, обеспечивающая оценку точности результатов и их сопоставимость с данными других авторов. Для стандартизации используют точки

плавления (замерзания), кипения и тройные точки определенных "эталонных" веществ. Первичные эталонные точки определены в Международной практической шкале температур 1968 г. (ITS-68). Выше 1273 К указана только температура плавления золота, равная 1337.58 К (1064.43 °С). Между температурами плавления сурьмы (903.905 К) и золота в качестве стандартной используется термопара - платина-платина с добавкой 10% родия, а при более высоких температурах для проверок по ITS-68 применяется закон Планка. Имеется также ряд вспомогательных эталонных температур для облегчения проверок в пределах больших интервалов между первичными эталонными температурами, а также выше точки плавления золота. В последнем интервале известны точки плавления меди (1358.03 К), никеля (1728 К), кобальта (1768 К), палладия (1827 К), платины (2042 К), родия (2236 К), оксида алюминия (2327 К), иридия (2720 К), ниобия (2750 К), молибдена (2896 К) и вольфрама (3695 К).

Критический обзор химических аспектов выбора вторичных эталонов точек плавления для интервала температур от 2300 до 3300 К сделан Элконом. Он показал, что нужны материалы, точки плавления которых постоянны при изменениях парциального давления кислорода в широких пределах. Оказывается, что металлы и оксиды не удовлетворяют этому требованию (за исключением измерений в вакууме и в инертной атмосфере). По этой и иным причинам можно ожидать, что оксиды групп IIA, IIIA, и IIIB предпочтительнее для использования в качестве эталонов по сравнению с оксидами более высоких групп. Пара таких оксидов – Al_2O_3 (2327 К) и Y_2O_3 (2712 К) – уже использовалась для этой цели, причем особым преимуществом было низкое давление их паров. Другим возможным материалом является La_2O_3 (2584 К). Для использования в качестве вторичных эталонов температуры перспективны также эвтектические смеси, например бинарные оксидные составы типов $MO \cdot XO_2$ и $2MO \cdot XO_2$. В этом случае дифференциальное испарение одного оксида по сравнению с другим не будет изменять температуру эвтектики до полного прекращения испарения.

Как уже упоминалось, термопара платина-платина с добавкой 10% родия является стандартным прибором для измерения температур в интервале между 903.905 и 1337.58 К в соответствии с ITS-68. Однако термопары, несомненно, являются весьма полезными и практичными устройствами для измерения температур в значительно более широком диапазоне. Например, использование термо-

пар на основе никеля обычно ограничено относительно низкими температурами, но Бэрли и др. разработали ряд новых сплавов (нихросил и нисил), которые могут использоваться при температурах до 1500 К. Предельные температуры для различных платинородиевых термопар составляют от 1900 до 2100 К. Например, максимальная температура для наиболее часто используемой термопары – платина–платина с добавкой 10% родия – составляет, примерно, 2050 К. Наиболее высокая температура допустима для комбинации платина с добавкой 20% родия–платина с добавкой 40% родия, но термоЭДС этой пары очень низка (около 5 мВ при 2100 К). Самая большая термоЭДС достигнута в паре платина–платина с добавкой 30% родия и составляет 24.007 мВ при 1873 К по сравнению с 16.716 мВ для термопары платина–платина с добавкой 10% родия при той же температуре.

Термопары из сплавов иридия и родия использовались для измерений в окислительной атмосфере при температурах до 2400...2500 К. Однако такие термопары дороги, имеют относительно плохие механические параметры, относительно малую ЭДС (10.995 мВ для пары иридий–иридий с добавкой 60% родия при 2273 К), низкую стабильность и малую долговечность, поэтому для точных измерений температур их оценивают как неудовлетворительные.

Для очень высоких температур (превышающих 3000 К) применяются различные сплавы вольфрама. Наиболее часто используется пара вольфрам с добавкой 3% рения–вольфрам с добавкой 25% рения с термоЭДС, близкой к 40 мВ при предельной температуре 2573 К. Комбинация молибден–тантал обеспечивает предельную температуру порядка 2800 К, а термопара вольфрам–вольфрам с добавкой 50% молибдена работоспособна до 3300 К, но имеет очень малую термоЭДС (8.24 мВ при 3273 К). Все эти термопары могут работать только в водороде, в чистых инертных газах или в вакууме.

Возможные источники погрешностей, связанные с использованием термопар различных типов, подробно рассмотрены Гильднером и Бернсом.

При очень высоких температурах оптические измерения пирометрами являются наиболее надежным, а часто и единственно возможным, методом. Данный метод применим и при температурах менее 1200 К, но основной областью его использования является измерение температур, превышающих это значение. Таблица выбора, показывающая, в каких случаях и какого типа пирометры следует применять при заданных условиях, приведена в работе Кунца.

Преимуществами пирометра являются измерения без физического контакта с объектом и с большой скоростью, недостатками – проблемы, связанные с излучением: образец должен быть или черным телом (коэффициент излучения равен 1), или находиться в тепловом равновесии с черным телом либо должен быть известен коэффициент излучения образца. Необходимо отметить, что коэффициент излучения жидких сплавов может значительно изменяться в зависимости от их состава. Методы компенсации изменений коэффициента излучения или внесения поправок на эффект излучения при пирометрии рассмотрены Руффино. Влияние излучательной способности реальных тел на результаты измерений пирометрами всех типов подробно описано в работе Баттуэлло и Рикольфи.

Пирометрия требует измерения потока излучения, что осуществимо или визуальным сравнением неизвестного потока с потоком от лампы с известными характеристиками (визуальные или субъективные пирометры), или использованием для этой цели физического приемника (фотоэлектрические или объективные пирометры).

С учетом законов излучения, пирометры можно разделить на следующие типы:

1. Спектральные пирометры, работающие в настолько узкой полосе спектра, что эффективная длина волны почти не зависит от температуры. Зная спектральную излучательную способность, можно вычислить истинную температуру. Поскольку измеренная радиация соответствует закону Планка, эти пирометры можно градуировать в одной фиксированной точке.

2. Пирометры тотальной радиации, охватывающие весь эффективный спектральный диапазон, излучаемый образцом, независимо от длины волны. Замеренная радиация подчиняется закону Стефана–Больцмана и истинная температура может быть вычислена по общему коэффициенту излучения образца.

3. Пирометры спектральной полосы, работающие в более широкой полосе спектра. Они имеют сильно зависящую от температуры эффективную длину волны. Поправки на температуру возможны только численной интеграцией экспериментальной кривой спектрального коэффициента излучения.

4. Двухцветные (цвет или соотношение) пирометры. Это пирометры спектра или спектральной полосы, использующие для определения температуры соотношение замеренной радиации в двух различных полосах спектра. При узких спек-

тральных полосах температурные поправки могут быть вычислены по отношению спектральных коэффициентов излучения для двух эффективных длин волн.

Чувствительность цветных пирометров в диапазоне от 1300 до 4000 К, по данным Хеннинга и Мозера, составляет от 2 до 10 К. Если имеется сильное поглощение излучаемой радиации, цветные пирометры превосходят пирометры всех иных типов. Однако предположение о равных коэффициентах излучения для двух различных длин волн очень часто не соответствует действительности.

При оптимальных условиях эксперимента точность, обеспечиваемая стандартным пирометром, равна 0.04 К при 1230 К и 2 К при 3800 К. Очевидно, что достижение такой точности при обычных исследованиях невозможно. Верхний предел измерения пирометров может быть поднят использованием нейтральных фильтров. Финкельштейн и Кандьба описали прецизионный прибор, допускающий измерения при температурах до 10 000 К.

Для сравнения потоков излучения от образца и от лампы вместо человеческого глаза может быть использован физический приемник (датчик). Это повышает быстродействие и точность измерений, а также расширяет их диапазон в направлении более низких температур благодаря чувствительности датчика к инфракрасному излучению. Такой фотоэлектрический пирометр успешно использовал Цезарьян для динамических измерений термофизических параметров при высоких температурах. Его спектральный пирометр позволяет выполнить 1200 измерений температуры образца в секунду. Потоки излучения от образца и от лампы с вольфрамовой лентой за точно определенные интервалы времени попеременно пропускались сквозь интерференционный фильтр в фотоусилитель, и в течение каждого интервала времени сигнал фотоусилителя интегрировался и регистрировался. Другие высокоскоростные пирометры были разработаны Щербиной с соавторами и Кослови, который достиг выполнения до 13 000 измерений температуры в секунду. Хотя скорость этого пирометра и оказалась значительно выше, простота калибровки и эксплуатации делают предпочтительным прибор Цезарьяна.

Для уменьшения погрешностей, зависящих от формы и ширины полосы интерференционных фильтров, Котс предложил формулу, применимую для фильтров всех типов. Прецизионный фотоэлектрический пирометр для осуществления измерений, согласно IPTS–68, при температурах, превышающих точку плавления золота, описали Джонс и Тэппинг. Высокоскоростная пирометрия в экспериментах

с импульсным лазерным нагревом с особенно интенсивным испарением описана Охсе и др. При этих условиях пирометрия наиболее удобна для измерения температур до 5000 К. Для более высоких температур рекомендуются спектроскопические методы.

Очень точным спектральным пирометром является разработанный Штормом и Мюллером прибор, основанный на принципе подсчета фотонов. Он обеспечивает измерения в диапазоне от 1400 до 2200 К с точностью, соответственно, от 0.5 до 1.0 К, согласно требованиям IPTS–68. В большинстве пирометров поток неизвестного (измеряемого) излучения сопоставляется с потоком излучения лампы и точность измерения зависит от характеристик лампы, причем главным источником погрешностей является смещение ее параметров излучения. В пирометре с подсчетом фотонов поток излучения образца измеряется непосредственно и для калибровки необходимы только одна фиксированная точка (температура плавления золота) и регулируемый, но не калиброванный источник излучения.

Существует также ряд нетрадиционных методов измерения, которые используются, когда применение обычных методов невозможно или погрешности слишком велики. Это использование температурной зависимости уширения линий в излучателе и в поглотителе (верхний предел температуры всего 1300 К). Это и шумовой термометр, основанный на зависимости напряжения шума электрического сопротивления от температуры (практический предел 1800 К). Термометры такого типа успешно применяются при измерениях криогенных температур. Точность измерения составляет 1%, а по данным Эдера, наилучший результат в диапазоне от 300 до 1300 К равен даже ± 0.1 К. Это также акустические или ультразвуковые термометры, использующие зависимость скорости звука от температуры.

Интересный косвенный способ измерения температур предложил Хит. Способ основан на определении кривой нагрева соответствующего термометра за определенное время без необходимости достижения конечной равновесной температуры, которая может быть недопустимой для данного термометра.

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ ТЕРМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

Итак, одним из направлений развития стандартной аппаратуры для термического анализа является разработка приборов с более высоким верхним пределом температур. Серийно выпускаемые приборы ДТА имеют сегодня верхний предел измеряемых температур до 1850 К (таким прибором являются и рассмотренный ранее дериватограф), но есть ряд моделей, применимых до температур порядка 2700 К. По мере повышения температуры выбор наилучшего материала для тиглей становится ключевой проблемой, особенно при необходимости изучения химически активных веществ или материалов, содержащих более или менее летучие компоненты. Хотя имеются данные об использовании кварцевых тиглей до температур порядка 1800 К, температура надежной их эксплуатации представляется значительно меньшей (порядка 1500 К). В большинстве случаев при более высоких температурах кварц заменяют огнеупорными оксидами или металлами для высокотемпературных измерений, а то и вовсе отказываются от тиглей.

В частности, разработан ряд способов исследований левитирующих (парящих без опоры) образцов. До начала 90-х гг. наиболее часто использовалась левитация электропроводного (в основном, металлического) образца в неоднородном магнитном поле в сочетании с индукционным нагревом. Этим обеспечивалась возможность исследования твердых и жидких материалов (в том числе с высокой химической активностью) без прямого контакта с материалом тигля. Данный способ был использован, в частности при термодинамических измерениях параметров химически активных веществ. Например, при исследованиях системы ниобий–германий Джордоем и сотрудниками было обнаружено, что при содержании германия в образцах менее 22% тигли обычных приборов ДТА, изготовленные из оксидов циркония, тория, алюминия и бериллия, а также из вольфрама, вступают в реакции с исследуемыми образцами. Поэтому был разработан способ, позволяющий определять кривые нагрева левитирующих образцов массой порядка 1 г. Аппарат обеспечивал нагрев до 3300 К со скоростью до 50 К/мин. Испарение образцов было существенно уменьшено использованием давления аргона до 4 бар ($4 \cdot 10^5$ Па). Температура измерялась двухцветным пирометром с контролем по-

средством термопары вольфрам с добавкой 3% рения–вольфрам с добавкой 25% рения. Погрешность измерения температуры составляла около 8 К при 2300 К.

Интересен несколько иной способ левитации, предложенный Хеммингером с сотрудниками: образец удерживается в заданном положении ультразвуковым полем. Сходный способ предлагался также Льерке и др. Ли и Фэнг описали акустический левитационный прибор для очень малых (доли миллиметра) образцов.

Еще один подход к левитации твердых и жидких материалов основан на аэродинамическом принципе. Такая левитация осуществлялась в сочетании с различными способами нагрева. Например, Оран и Берге описали аэродинамическую систему левитации для сыпучих образцов с размерами частиц 2–3 мм в сочетании с эллиптической печью лучевого нагрева. Нордин и Эткине сообщили об аэродинамической левитации частиц сопоставимых размеров в струях газа при лазерном нагреве до 2300 К. Оуайда и Бадье создали аэродинамический левитационный аппарат в сочетании с солнечной печью для исследования жидких образцов размерами порядка 4 мм.

Почти во всех приборах для термического анализа, предназначенных для работы при очень высоких температурах, используются, как отмечалось в предыдущем разделе, оптические методы измерений температуры. Уже в 1965 г. Хеетдеркс и др. описали прибор DTA для температур до 3900 К. Образец и инертное вещество, помещенные в соответствующие тигли, нагревались в графитовой трубке. Температура определялась электронным пирометром, который измерял излучение цилиндрических отверстий в образцах. Пирометр также использовался и для контроля температуры в печи. Разность температур измерялась одним фотодиодом, на который поочередно направлялось излучение от образца и от эталонного материала.

Во время исследования иттриево–алюминиевого граната (ИАГ) Каславский и Вехницкий обнаружили ярко выраженное явление увеличения и уменьшения яркости во время плавления. На основе этого эффекта они сконструировали устройство для **оптического дифференциального термического анализа** (ODTA), поскольку обычный DTA оказался неудовлетворительным вследствие неустойчивости ЭДС термопары вольфрам с добавкой 3% рения–вольфрам с добавкой 25% рения. Посредством этого аппарата была получена кривая ΔT по разностям сигналов двух оптических пирометров, один из которых измерял температуру полос-

ти черного тела, содержащей образец (а также служил в качестве эталонного), второй же – измерял температуру самого образца.

Высокотемпературный ДТА для измерений в диапазоне от 1200 до 2500 К описан в работе Кнотека и др. Его основой являлась высокотемпературная вакуумная печь с использованием в качестве материала для тиглей графита или диоксида циркония. Для определения температур образца и эталона использовались два пирометра. Разработанный дифференциальный усилитель напряжения сглаживал и выпрямлял выходные сигналы двух пирометров и таким образом формировал сигнал разности проградуированный температурами плавления пяти чистых металлов в диапазоне от 1683 К (кремний) до 2133 К (хром). Точность в указанном диапазоне была равной 4...8 К. В СССР об аналогичных экспериментах с использованием **высокотемпературного оптического ДТА** (ОДТА) и кварцевых фотодиодов в качестве датчиков температуры упоминал также Кочержинский. Термический анализ молибдена и его сплавов выполнялся в тиглях из диоксида гафния.

Другим направлением развития термических методов исследования является разработка приборов, в которых химические и фазовые изменения в системе при нагреве фиксируются измерением иных – нетепловых и негравиметрических – характеристик образца. Одной из групп таких методов являются акустические. Таков, например, **метод термосонометрии** – согласно которому, излучаемый веществом звук измеряется в функции от температуры, изменяемой по заданной программе. Кларк описал прибор, в котором акустический сигнал передавался волноводом к детектору системы, состоящему из пьезоэлектрического кристалла-преобразователя. В функции от температуры измерялась или частота (число циклов в секунду), или амплитуда (энергия). Кларк и Гарлик сопоставили измерения ДТА и термосонометрические измерения по различным стандартам NBC–ИСТА приблизительно до 1300 К. Однако метод должен быть применим и при более высоких температурах.

Еще одним акустическим методом является **термоакустометрия** (по терминологии Хейде – **термосонометрический анализ**), которая основана на влиянии температуры на упругость, а следовательно, и на скорость звука в материале. Лэнвик, например, использовал этот метод для исследования фазового перехода $\alpha \rightarrow \beta$ -кварц.

При **термомеханическом анализе** (ТМА) деформация образца измеряется в функции от температуры. Гомозов и др. применили этот метод для определения температуры застывания тугоплавких карбидов, например карбидов урана и ниобия, по температурному коэффициенту ползучести.

Дилатометры являются хорошо известными приборами для научных и промышленных целей. Принцип работы этих приборов основан на определении изменения размеров исследуемых образцов под действием температуры. Розе предложил специальный дилатометр для материалов малой прочности, который был испытан на железном эталоне до температуры 1470 К.

Измерения магнитных свойств в функции от температуры (**термомагнитометрия**) также часто дают полезную информацию. Многие магнитные превращения, хотя они и происходят при относительно низких температурах, могут быть выявлены только этим методом. Возможность его использования при очень высоких температурах была доказана Мюллером и Гюнтеродтом, которые разработали маятниковые весы для измерений магнитных параметров при температурах до 2000 К.

Упрощенный прибор для выявления превращений в твердом состоянии по индукции переменного тока (примерно, до 1500 К) был предложен Валенцуэла и Мюллером. Такое выявление основано на изменениях магнитной проницаемости и/или электрического сопротивления, происходящих в результате различных превращений в твердом состоянии.

Существуют методы **анализа выделяемых газов** (EGA) и **термического анализа выделения** (ETA), которые используются совместно с DTA и TG.

Фазовые превращения могут быть выявлены и всеми способами, согласно которым, термодинамические параметры (ЭДС, давление паров и т. п.) определяются как функция температуры. К этой категории должны быть отнесены все методы высокотемпературных рентгеновских исследований, если они выполняются в динамическом режиме. Последние удается совместить с методами DTA и TG, что позволяет расширить и уточнить получаемую информацию.

Таким образом, представляют значительный интерес совмещенные методы исследования. Например, уже давно известна высокотемпературная микроскопия, позволяющая визуально наблюдать фазовые превращения, в особенности, процессы плавления и кристаллизации. При умеренных температурах этот способ

признан стандартным для определения точки плавления, но он вполне применим при температурах до 2000 К и выше. Возможно совмещение высокотемпературной микроскопии и методов термического анализа. В работе Шульце рассмотрены две возможные комбинации таких установок: необычные микроскопы в сочетании с "классическими" системами нагрева и необычные держатели образцов в сочетании с "классическими" микроскопами. Исследование процессов плавления различных фосфатных систем до 1550 К описано у Каминского и у Бема как пример использования таких методов.

Размещение в одной печи сразу нескольких образцов позволяет значительно ускорить процесс исследования при необходимости проведения большого числа экспериментов.

Все методы, рассмотренные в данном разделе, относятся к группе динамических. Но для наиболее точного установления свойств исследуемых веществ и процессов, протекающих в них при определенной температуре, необходим иной подход к измерению. Так, в разделе, посвященном устройству дериватографа, был кратко рассмотрен квазиизотермический режим работы прибора, при котором становится доступной дополнительная информация об исследуемом веществе. Это так называемый квазистатический метод измерения.

В принципе, все способы, при использовании которых в образцах, содержащих различные вещества, для определения их фазового состава устанавливается равновесие при определенной температуре, могут быть названы статическими (нединамическими) способами. Образцы исследуются или при заданной температуре, что часто создает в ходе эксперимента значительные затруднения (особенно при высоких температурах), или быстро охлаждаются (режим закалки) и затем изучаются при комнатной температуре. Одним из недостатков режима закалки является опасность того, что равновесие не будет "заморожено": часто после или во время закалки происходят превращения, ведущие к образованию дополнительных, а иногда и совершенно новых фаз. Поэтому все методы, позволяющие изучать материал в состоянии равновесия, обеспечивают более достоверные результаты. Рентгеновские методы, а также оптическая и электронная микроскопия относятся к числу наиболее эффективных статических методов. Кроме того, эти методы могут быть дополнены измерениями различных иных па-

раметров, например, электрических и магнитных свойств, микротвердости, упругости и т. п.

Существует группа методов представляющих попытку разделения фаз, существующих при определенной температуре, с целью независимого определения их состава. Это высокотемпературные центрифуги для определения интервалов плавления. Другой подход основан на управляемой кристаллизации расплавленного образца, ведущей к характерной последовательности расположения фаз. Например, Шиндо исследовал систему оксид магния–диоксид титана с использованием так называемого метода медленного охлаждения. Образец в форме стержня подвергался локальному плавлению в своей средней части, и в процессе охлаждения его концы оттягивались в разные стороны при вращении в противоположных направлениях. Различные зоны, формируемые в процессе кристаллизации, анализировались электронным микроскопом.

Изящным способом выявления фаз системы является метод диффузионных пар, при котором исходные материалы взаимно диффундируют при определенной температуре. Полученные образцы могут быть исследованы методами микроанализа или образцы могут быть разрезаны для отдельного анализа частей.

Очень точно границы фаз часто определяются термодинамическими измерениями, особенно в случае определения парциальных молярных характеристик при определенной температуре в функции от состава. Этими характеристиками могут быть парциальные молярные энтальпии по данным калориметрических измерений или парциальные молярные энергии Гиббса по данным измерений ЭДС либо давления паров. В одном из специальных методов ряд образцов уравнивался по градиенту температуры с парами летучего компонента из резервуара. Границы фаз в пределах конкретного интервала температур могли определяться непосредственно по так называемым кривым равновесия (температура образца в зависимости от его состава). Данный метод был экспериментально проверен Комаревым и др. Информацию о гомогенных зонах также могут дать интегральные термодинамические параметры, но точность при этом будет значительно меньшей.

Интересный электрохимический метод предложили Вепнер и др. Одна и та же гальваническая ячейка использовалась для изменения концентрации компо-

нента кулонометрическим титрованием и определяла термодинамическую активность путем измерения ЭДС. Тем самым, при небольшом числе образцов охватывался широкий диапазон составов.

Тран и др. использовали термогравиметрию в статическом режиме. Были определены фазовые границы при определенных температурах до 1100 К в системах $V_2O_5-VO_2$ и $Na_2SO_4-Na_2S$ методом редуционной термогравиметрии (изменения наклона кривых зависимости потери веса от времени определяли расположение фазовых границ).

Следует отметить и такое направление развития термического анализа, которое связано с многократным повышением точности (прецизионности) измерения термических эффектов. Развитие данного направления привело к созданию нового метода исследования веществ и материалов – *дифференциальной сканирующей калориметрии* (ДСК). Метод ДСК позволяет не только получать количественную информацию о величине тепловых эффектов, связанных с химическими и фазовыми переходами в системе, но и с высокой точностью определять зависимость теплоемкости системы от температуры.

Однако наиболее примечательным и широким направлением развития стандартной и нестандартной аппаратуры для термического анализа за последние годы является его все более широкая автоматизация, т. е. применение микрокомпьютеров и микропроцессоров. Например, крайне неудобны при термическом анализе широко распространенные системы прямой регистрации типа самописцев. При современных революционных технологиях сбора и обработки данных такие нецифровые способы регистрации использовать не рационально. Замена систем прямой регистрации на цифровую систему сбора данных, использующую возможности современной вычислительной техники, избавит исследователя от рутинной работы приведения полученных данных к требуемому виду. Дополнив систему сбора подпрограммами обработки полученных выборок, можно добиться выдачи оптимальной информации и оставить исследователю лишь вопрос формирования выводов о проведенном эксперименте.

Сегодня во многих лабораториях развернуты работы по накоплению информации об экспериментах в соответствующих банках данных, использование которых существенно облегчает работу по получению максимально полной и дос-

товерной экспериментальной информации об интересующем исследователя веществе.

Возможность компьютерной обработки данных о термических превращениях позволила повысить точность определения температуры начала превращения, значительно облегчила проведение кинетического анализа результатов эксперимента, осуществленного в неизотермических условиях, и увеличила наглядность представления результатов за счет возможности соответствующей обработки экспериментальных результатов, сравнения наложением различных изображений, в том числе взятых из базы данных, и т. п.

Список рекомендуемой литературы

Уэндлан У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978.

Шестак Я. Теория термического анализа. М.: Мир, 1987.

Зломанов В. П., Новоселова А. В. Р-Т-х-диаграммы состояния систем металл-халькоген. М.: Наука, 1987.

Гесс Г. И. Термохимические исследования. Л.: Изд-во АН СССР, 1958.

Труды Первого совещания по термографии /Под ред. Л. Г. Берга. М.: Наука, 1953.

Аграпович Г. И., Коршунов Ю. Н., Ляликов Ю. С. Справочник по физико-химическим методам анализа веществ. Л.: Судостроение, 1979.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	3
История появления и развития метода термического анализа вещества	3
Дифференциально-термический анализ.....	5
Термогравиметрия	7
Дифференциальная термогравиметрия.....	12
Деривативная термогравиметрия	15
Дериватография	17
Принцип работы и устройство дериватографа	19
Методы достижения высоких температур.....	22
Вопрос измерения температур	26
Современные тенденции развития термических методов исследования веществ и материалов	32
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	39

Альмяшев Вячеслав Исакович, Гусаров Виктор Владимирович

Термические методы анализа

Учебное пособие

Редактор И. Б. Сенишева

ЛР № 020617 от 24.06.98 г.

Подписано к печати 31.05.99 г. Формат 60×84 1/16. Бумага офсетная.
Печать офсетная. Гарнитура Ариал. Усл. печ. л. 2,32. Уч.-изд. л. 2,5.
Тираж 100 экз. Заказ .

Издательско-полиграфический центр СПбГЭТУ (ЛЭТИ)
198376, Санкт-Петербург, ул. Проф. Попова, 5
