

СПОСІБ ТЕРМІЧНОГО АНАЛІЗУ

f

Винахід стосується області досліджень екзо- та ендотермічних ефектів, що супроводжують процеси Фазових перетворень, наприклад плавлення, кристалізації та хімічних реакцій і може бути використаний при Фізико-хімічних дослідженнях речовин, наприклад металів, напівпровідникових і полімерних матеріалів.

Є відомий спосіб термічного аналізу за авт. свід. СРСР № 596868, МКВ G 01 N 25/00, 1978 р. при якому зразки піддають циклічному нагріванню і охолодженню в пристрої, який містить випробну камеру і тепловий екран, розташований усередині камери і виконаний у вигляді пружинив кінці якої з'єднані з механізмом зворотно-поступального руху і з джерелом електричної напруги. Процес термоциклювання проводять при мінімальній тепловій інерції між зразком і екраном. В процесі досліджень реєструють температуру зразка.

Але відомий спосіб не дозволяє фіксувати всі стадії кінетики перетворень тому, що термоциклювання припроваджується при постійній верхній межі температури нагрівання і недостатній однорідності температурного поля печі.

Є відомий спосіб термічного аналізу за авт. свід. СРСР № 1081500, МКВ G 01 N 25/02, 1984 р., який містить в собі циклічне нагрівання і охолодження контрольного та досліджуваного зразків в печі, реєстрацію температури зразків та печі, реєстрацію змінювання різниці температур зразків та різниці температур печі та контрольного зразка. В ході здійснювання способу додатково вимірюють об'ємні теплоємності зразків та їх відношення, а також відношення різниці температур зразків до різниці температур печі та контрольного зразка в температурному інтервалі з, а межею температурної області виявлення теплового ефекту, а також реєструють швидкість зміни різниці температур зразків по відношенню до температури досліджуваного зразка по всій температурній області випробувань і по одержаних даних знаходять необхідну величину. Цей спосіб прийнятий за прототип і являє собою спосіб диференціального термічного аналізу (ДТА).

Але відомий спосіб не дозволяє фіксувати всі стадії кінетики перетворень, наприклад інкубаційного періоду, ступеня перегріву і перео-

охолодження, часу, швидкості і характеру плавлення і кристалізації через те, що інформація про перетворення побудована на різниці температур контрольного і досліджуваного зразків. Необхідність використання еталонних зразків (еталонів) ускладнює процес і впроваджує похибку в результати, особливо при спробах виявлення нових раніше невідомих ефектів. Нові тонкі ефекти можуть бути притаманні матеріалу контрольного зразка, а не досліджуваній речовині.

В основу винаходу поставлено задачу створити такий спосіб термічного аналізу, в якому шляхом зведення до мінімуму температурних градієнтів в системі піч - зразок досягають фіксації всіх стадій кінетики фазових перетворень під час досліджень екзо- та ендотермічних ефектів, супроводжуваних поліморфні перетворення і хімічні реакції, а також фіксації тонких структурних перетворень в конденсованих середовищах.

Поставлена задача вирішується у такий спосіб. В відомому способі термічного аналізу, який включає цикл ігнорування нагрівання і охолодження досліджуваного зразка в печі та реєстрацію температури зразка і печі, згідно з винаходом, циклічне нагрівання і охолодження здійснюють в однорідному температурному полі печі і заданому інтервалі температур при мінімальному градієнті температур між піччю і зразком, при цьому від циклу до циклу збільшують чи зменшують на $1.-2^{\circ}\text{C}$ верхню межу температури печі, а нижню межу температури печі в кожному циклі підтримують на одному рівні, креслять графічні залежності температур зразка і печі від часу, по яких судять про вияви термічних ефектів в зразку і визначають характер і параметри перетворень, наприклад процесу плавлення, кристалізації, переохолодження, інкубаційного періоду.

Крім того, час процесу плавлення визначають при нагріванні на графічній залежності температури зразка від часу по довжині її горизонтального відрізка на ділянці, де температура зразка відрізняється від температури печі.

Час процесу рівноважної кристалізації визначають при охолодженні на графічній залежності температури зразка від часу по довжині її горизонтального відрізка на ділянці, де температура зразка відрізняється від температури печі.

Ступень переохолодження визначають по різниці між температурою плавлення і температурою початку вибухової кристалізації в процесі охолодження, якщо кристалізація не почалась при досягненні зразком температури плавлення.

Інкубаційний період визначають при охолодженні по різниці між ча-

сом початку вибухової кристалізації і часом досягнення розплавом зразка температури плавлення.

Проведення термоциклювання в однорідному температурному полі печі при мінімальному градієнті температур між піччю і зразком дозволяє одержати інформацію про теплові процеси, які відбуваються в матеріалах, що досліджуються. Збільшення або зменшення на $1 - 2^\circ\text{C}$ від циклу до циклу верхньої межі температури печі з одночасним підтриманням нижньої межі температури на одному рівні і забезпеченням мінімального градієнту температур між піччю і зразком дає можливість встановити цілий ряд нових ефектів, передуючих і супроводжуваних процеси Фазових перетворень: стрибкоподібну залежність переохолодження від перегріву, інкубаційний період зародження нової фази, час і наявність вибухової кристалізації, час і характер плавлення і рідкофазної кристалізації. Збільшення або зменшення від циклу до циклу верхньої межі температур для більшості матеріалів більше ніж на $1 - 2^\circ\text{C}$ не дозволяє встановити деякі ефекти, що супроводжують фазові перетворення. Зменшення від циклу до циклу на $1 - 2^\circ\text{C}$ не впливає на результати досліджень. Для одних речовин, наприклад для води, - верхню межу збільшення температури печі від циклу до циклу доцільно не прибільшувати більш ніж на 1°C , для других - на 2°C (вісмут, телур, сурма). При цьому слід враховувати, що таке термоциклювання дозволяє одержати нові результати тільки при мінімальному градієнті температур між піччю (тепловою банею печі) і зразком.

Суть винаходу пояснюється кресленням, на Фіг.1 якого дається термограма залежності температури печі $T_c(T)$ і зразка $T_t(X)$ від часу X при нагріванні - охолодженні умовного матеріалу по результатах двох термоциклів, здійснених запропонованим способом послідовного термічного аналізу (ПТА) з одночасним зображенням для порівняння термограми, одержаної при однакових умовах відомим методом диференціального термічного аналізу (ДТА), на Фіг. 2 пристрій для здійснення запропонованого способу.

На Фіг. 1 позначені три зони (1,2,3) вертикальними довгими тонкими лініями, в яких зображені залежності, які характеризують перетворення в умовній речовині, одержані відомим способом ДТА і запропонованим способом ПТА. На Фіг. 2 пристрій для здійснення способу містить в собі безградієнтну піч опору, яка складається з корпусу 4 і встановленого в корпусі нагрівника 5. В нагрівнику 5 розміщений тигель 6 із зразком 7 і термопарою в. з'єднаною з вимірювальним записуючим прист-

роєм Φ . Нагрівник S з'єднаний з джерелом напруги 10 , керованим програмним пристроєм-//. Термопара і записуючий пристрій теплового поля печі на кресленнях не позначені. Піч забезпечує однорідне температурне поле і мінімальний градієнт температур між піччю і зразком. Циклічне нагрівання і охолодження проводять в заданому інтервалі температур. Від циклу до циклу збільшують на $1 - 2^{\circ}\text{C}$ верхню межу температури при нагріванні і зменшують при охолодженні. Нижню межу температур в кожному циклі залишають на одному рівні. В процесі нагрівання або охолодження реєструють температуру зразка і печі і креслять графічну залежність температури печі $T_{\text{of}}(t)$ і зразка $T_{\text{T}}(t)$ від часу t . ці залежності при відсутності перетворень в зразку фактично співпадають або незначно відрізняються, термічні ефекти не фіксуються. Це відбувається завдяки наявності однорідного теплового поля всередині печі і мінімальному градієнту температур в системі піч - зразок. Така ділянка кривої на Фіг. 1 позначена буквами а - Ь. Якщо в процесі нагрівання в зразку буде відбуватись перетворення, наприклад плавлення, то температура зразка $T_{\text{T}}(T)$ буде відрізнятись від температури печі $T_{\text{o}}(^{\circ})$ і криві їх залежностей будуть відрізнятись. На Фіг. 1 ділянки цих кривих позначені буквами б - сх для печі і буквами б - *d - с для зразка. Таким чином буде зафіксований термічний ефект. В процесі плавлення температура зразка $T_{\text{T}}(T)$ деякий час буде постійною (ділянка Ь - d) і буде дорівнювати температурі плавлення T^{\wedge} , . при цьому довжина горизонтального відрізка (Ь - d) ділянки (Ь - d - с) буде визначати час плавлення зразка, який можна підрахувати по різниці $T_{\text{o}} - X_{\text{o}}$. T_{o} і X_{o} визначаються з термограми на Фіг Л і становлять час початку і закінчення процесу плавлення. Після завершення процесу плавлення температура зразка зрівняється з температурою печі і деякий час ці температури не будуть змінюватись (ділянка с - е). Це буде вказувати на відсутність перетворень в зразку. Термічні ефекти не відбуваються. Після доведення температури печі до заданої величини, піч починають охолоджувати. Якщо в зразку буде відбуватись перетворення, наприклад кристалізація, то температура зразка знову буде відрізнятись від температури печі, при цьому деякий час температура зразка $T_{\text{T}}(T)$ буде постійною (ділянка (е - д) і дорівнювати температурі плавлення T_{z} . Температура печі $T_{\text{o}}(t)$ в цей період буде продовжувати зменшуватись (ділянка е - f). Після завершення процесу кристалізації температура зразка $T_{\text{T}}(T)$ наблизиться до температури печі $T_{\text{o}}(^{\circ})$ (ділянка g - f) і зрівняється з останньою. Час процесу рівноважної кристалізації визначається по довжині горизонтальної ділянки е - g

залежності температури зразка від часу аналогічно визначенню* часу процесу плавлення. Після охолодження печі до заданої величини починають знову нагрівання, верхню межу температури якого збільшують в залежності від досліджуваного матеріалу на 1 - 2° С. На Фіг. 1 крива залежності нагрівання зразка у другому циклі не позначена тому, що вона повторює Форму залежності в першому циклі. У другому циклі процес охолодження відбувається іншим чином ніж у першому. Це відбувається завдяки збільшенню верхньої межі нагрівання в порівнянні з першим циклом, іншими словами завдяки перегріву зразка. Накреслені залежності показують, що процес кристалізації у другому циклі не відбувається в зразку одразу ж після досягнення останнім температури плавлення, як це було у першому циклі, а деякий час, який носить ім'я інкубаційного періоду, температура зразка і печі не відрізняються. Інкубаційний період продовжується від моменту набуття зразком температури плавлення до початку в зразку процесу кристалізації (ділянка k - l). Процес кристалізації у другому циклі на початку має характер вибуховий (ділянка l - m), а потім рівноважний. Час інкубаційного періоду $t_{\text{л}}$ визначається на накреслених залежностях по різниці $X_a - x_3$, тобто по різниці між часом початку вибухової кристалізації і часом досягнення зразком температури плавлення, а ступень переохолодження ΔT_{\sim} визначається по різниці між температурою плавлення $T_{\text{л}}$ та температурою початку вибухової кристалізації T^* .. тобто $\Delta T_{\sim} = T_{\text{л}} - T_k$.. Після досягнення зразком в процесі вибухової кристалізації температури плавлення $T_{\text{л}}$ (ділянка l - m) починається процес рівноважної кристалізації (ділянка m - n), після завершення якої температури зразка і печі вирівнюються (ділянки n - o і l - o).

Відомим способом диференціального термічного аналізу ЛТА можна встановити тільки Факт проходження перетворень (заштриховані ділянки у верхній частині Фіг. 1). але не їх характер і параметри, визначені запропонованим способом послідовного термічного аналізу ПТА (криві в нижній частині Фіг. 1).

Достовірність результатів підтверджується багатократним повторюванням термоциклів в заданому режимі і серії експериментів на одному й тому ж зразку і на зразках різної поставки. Відсутність при дослідженнях матеріалу контрольного зразка (еталона) підвищує ефективність запропонованого способу.

