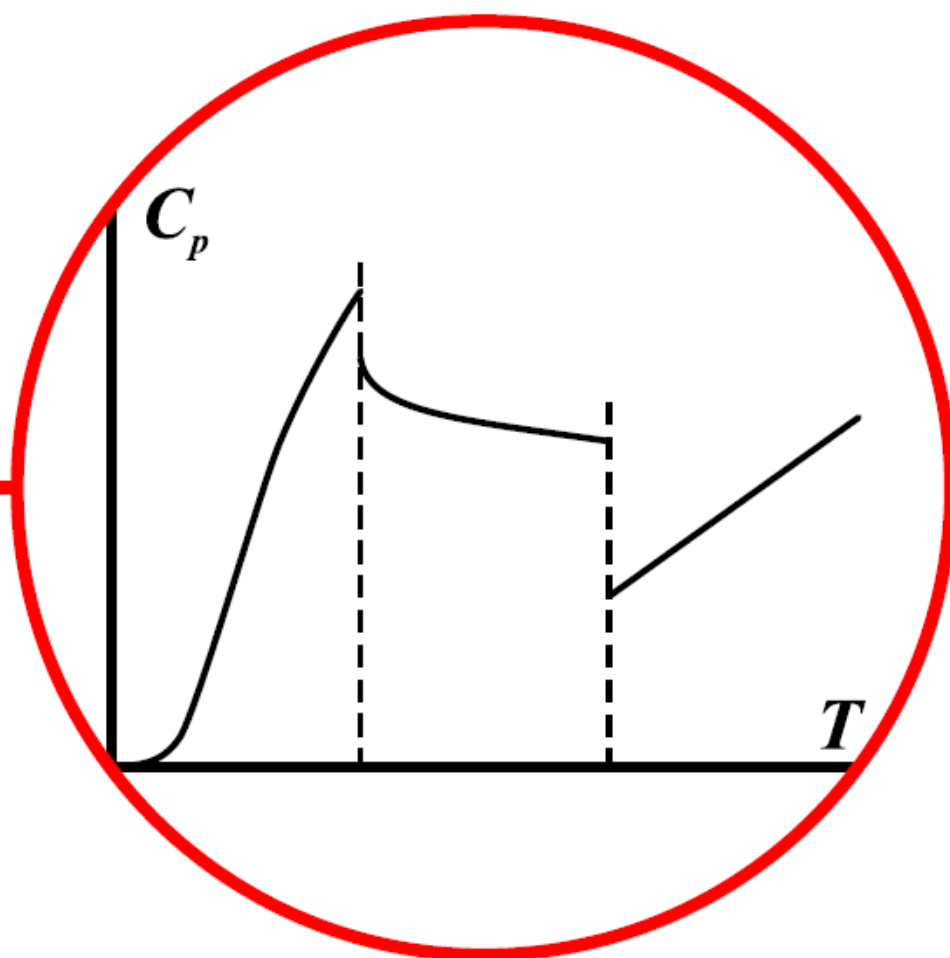


**В. И. Альмяшев, А. К. Василевская, С. А. Кириллова,**

**А. А. Красилин, О. В. Проскурина**

**Под редакцией В. В. Гусарова**

# **КОМПЛЕКСНЫЙ ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ**



**В. И. Альмяшев, А. К. Василевская, С. А. Кириллова,  
А. А. Красилин, О. В. Проскурина**

**Под редакцией В. В. Гусарова**

# **КОМПЛЕКСНЫЙ ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ**

**Учебное пособие**

**Санкт-Петербург**

**2017 г.**

УДК 543.57: 544.3

Комплексный термический анализ: учебное пособие / В.И. Альмяшев [и др.] / Под ред. В.В. Гусарова. – СПб.: Изд-во "Лема", 2017. – 193 с.

ISBN 978-5-00105-111-4

В учебном пособии рассмотрены физико-химические основы и история развития методов термического анализа объектов различной природы, но, прежде всего, веществ и материалов. Приводится описание устройства и принципа работы установок, предназначенных для проведения термических исследований. Рассматриваются перспективы развития термического анализа для изучения широкого круга объектов.

Учебное пособие предназначено для бакалавров, специалистов и магистров, обучающихся по программам профессиональной подготовки по направлениям «Физика», «Химия», «Химия, физика и механика материалов», «Приборостроение», «Биотехнические системы и технологии», «Химические технологии», «Технологии материалов», «Нанотехнологии и наноматериалы». Наиболее полезно учебное пособие может быть читателям, имеющим уже опыт в термических исследованиях и желающим расширить свои знания в этой области. В учебном пособии представлен ряд примеров, в которых рассматриваются различные направления использования термических методов исследования.

Рис. 43, табл. 1, библиогр. 143 названий

#### **Рецензенты:**

1. Санкт-Петербургская государственная химико-фармацевтическая академия. А.П. Беляев, д-р техн. наук, проф., зав. кафедрой физической и коллоидной химии

2. Е.А. Власов, д-р хим. наук, проф., зав. кафедрой общей химической технологии и катализа СПбГТИ(ТУ)

Утверждено на заседании учебно-методической комиссии факультета химии веществ и материалов СПбГТИ(ТУ) 17.11.2016.

Учебное пособие разработано в рамках государственного задания Минобрнауки России, НИР № 876 «Физическая химия наносистем – научная основа конструирования и технологии материалов».

ISBN 978-5-00105-111-4

© Коллектив авторов, 2017  
© ООО "Издательство "ЛЕМА", 2017

## СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ .....	5
ВВЕДЕНИЕ.....	9
1. ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ.....	12
1.1. Система, температура, энергия. Начала термодинамики.....	12
1.2. Основные термодинамические соотношения для закрытых систем. Фазовые переходы .....	21
1.3. Открытые системы .....	27
Заключение к главе 1 .....	30
Контрольные вопросы .....	32
2. ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ ТЕРМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА.....	33
2.1. Тепло, холод и превращения веществ .....	33
2.2. Изобретение термометра.....	37
2.3. Новые принципы измерения температуры .....	47
2.4. Важные вехи дальнейшего развития .....	53
2.4.1. Фотопластинка Ле Шателье .....	53
2.4.2. Метод дифференциальной температуры Робертс-Остина.....	54
2.4.3. Термический анализ Таммана.....	54
2.4.4. Пирометр Курнакова.....	56
2.4.5. Термовесы Хонды .....	56
2.4.6. ИЮПАК и стандартизация терминов и методов .....	58
2.4.7. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) .....	58
2.4.8. Появление специализированных журналов и конференций ...	58
2.4.9. Дериватограф Пауликов .....	58
2.4.10. Переход на микро и наноуровень.....	59
Заключение к главе 2 .....	59
Контрольные вопросы .....	60
3. АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ, ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ, ПРОЦЕДУРЫ ТЕРМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА .....	61
3.1. Дифференциально-термический анализ (ДТА).....	61
3.2. Термогравиметрия (ТГ).....	65
3.2.1. Дифференциальная термогравиметрия.....	71
3.2.2. Деривативная термогравиметрия .....	74
3.3. Дериватография .....	76
3.4. Визуально-политермический анализ (ВПА).....	83
3.4.1. ВПА в микроречи Галахова .....	85
3.4.2. ВПА в высокотемпературном микроскопе.....	88

3.4.3. ВПА при проведении индукционной плавки в холодном тигле .....	90
3.5. Методы достижения и измерения высоких температур .....	95
3.5.1. Нагревательные элементы .....	95
3.5.2. Термометрия .....	101
3.5.3. Контейнеры и методы удержания .....	110
3.6. Комплексный подход к исследованию термического поведения .....	114
3.7. Анализ газовой фазы при проведении ДТА/ТГ .....	121
3.8. Анализ твёрдой фазы при проведении ДТА/ТГ .....	125
3.9. Рентгеновская дифрактометрия при повышенной температуре .....	133
3.9.1. Источники излучения, детекторы, камеры для образцов .....	136
3.9.2. Методика проведения терморентгенографического эксперимента и интерпретации результатов .....	143
Заключение к главе 3 .....	152
Контрольные вопросы .....	153
<b>4. СПРАВОЧНАЯ ИНФОРМАЦИЯ О ТЕРМИЧЕСКОМ ПОВЕДЕНИИ ВЕЩЕСТВ.....</b>	<b>154</b>
4.1. Справочники и монографии .....	154
4.2. Журналы и конференции .....	159
4.3. Базы данных и расчётные коды.....	160
4.3.1. Программный комплекс ИВТАНТЕРМО .....	161
4.3.2. Программный комплекс АСТРА .....	163
4.3.3. Программные средства и базы данных, представленные в сети Интернет .....	165
Заключение к главе 4 .....	176
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>	<b>177</b>
<b>ЛИТЕРАТУРА .....</b>	<b>179</b>

## ПРЕДИСЛОВИЕ

*“... Разгонять свои мысли, чтобы дать место книжным, — по-моему, все равно, что продавать свою землю, чтобы повидать чужие, — в чем Шекспир упрекал туристов своего времени. Вредно даже читать о предмете прежде, чем сам не пораздумал о нем. Ибо вместе с новым материалом в голову прокрадывается чужая точка зрения на него и чужое отношение к нему, и это тем вероятнее, что человеку естественно из лени и равнодушия стараться избавиться от усилий мышления и принимать готовые мысли и давать им ход. Эта привычка затем вкореняется, и тогда мысли уж идут обычной дорожкой подобно ручейкам, отведенным в канавы: найти собственную, новую мысль тогда уже вдвойне трудно. От этого-то и встречается так редко самостоятельность мысли у ученых.*

*Шопенгауэр”*

*(Толстой Л.Н., Круг чтения (9 ЯНВАРЯ (Знание)), 1928)*

Предисловие хочется начать с обращения к читателям. Предлагаемое вашему вниманию учебное пособие предназначено не только и не столько для ликвидации или уменьшения пробелов в ваших знаниях в области термического анализа, а для того, чтобы, прежде всего, заинтересовать проблемами, стоящими перед исследователями, которые могут

быть частично решены с использованием описываемых в книге методов. Авторы были бы в большой степени удовлетворены, если бы после ознакомления с представленным в книге материалом, у читателей появилось желание не только использовать описанные методы термического анализа, но и предложить новые подходы к исследованию, усовершенствовать описанные методы и приборы, применить термический анализ к изучению принципиально других объектов исследования.

В учебном пособии даётся описание не только основных возможностей термического анализа, представляющих интерес для экспериментальных исследований в области физикохимии веществ и материалов, но и рассматриваются тенденции развития метода, которые существенно расширяют сферу его применения, как с точки зрения расширения класса объектов исследования, так и с точки зрения увеличения многообразия свойств и явлений, характеризующих эти объекты, доступных для изучения методами термического анализа. Такой подход авторов определяется ориентацией, главным образом, на читателей – магистрантов и аспирантов, специализирующихся в области физической химии, химии твёрдого тела, физики конденсированного состояния, наук о материалах, химической и биохимической технологии, приборостроения, в том числе, приборов биомедицинского назначения. Следует отметить, что это учебное пособие рассчитано на студентов, желающих получить углублённые представления о современном состоянии проблем термического поведения веществ, материалов, других объектов, а не получить некоторый минимальный набор знаний без особых умственных напряжений и с наименьшими затратами времени.

Учебное пособие может быть использовано, прежде всего, магистрантами, студентами специалитета и бакалавриата старших курсов, аспирантами при освоении основных и специальных дисциплин физико-химического и материаловедческого профиля. Приведённый в пособии

материал будет полезен при работе над курсовыми и дипломными работами, над магистерской и кандидатской диссертацией, и при проведении научно-исследовательской работы, связанной с изучением процессов формирования новых фаз, с определением условий синтеза и свойств соединений и веществ, включая наноструктурированные вещества, с характеристикой материалов, в том числе, наноматериалов.

Данное учебное пособие рекомендуется студентам, обучающимся по направлениям «Физика», «Химия», «Химия, физика и механика материалов», «Приборостроение», «Биотехнические системы и технологии», «Химические технологии», «Технологии материалов», «Нанотехнологии и наноматериалы». Пособие будет также полезно аспирантам, в первую очередь, специальностей «Физическая химия», «Химия твердого тела», «Неорганическая химия», «Технология неорганических веществ», «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов», «Материаловедение».

Прежде чем высокоуважаемый читатель начнёт читать это учебное пособие авторы предлагают ему подготовить образец или серию образцов (что значительно лучше) и попробовать получить информацию о термическом поведении исследуемого объекта с помощью одного из методов (или, лучше, комплекса методов) термического анализа. Нет сомнений, что исследователь при вдумчивом подходе столкнётся с рядом сложностей в трактовке полученных результатов. После того, как исследователь в полной мере прочувствует всю неопределённость выводов, которые он может сделать на основе полученных результатов, авторы советуют ему начать знакомиться с предлагаемым в учебном пособии материалом. В этом случае учебное пособие будет наиболее полезно, так как читатель не станет принимать на веру всё, что читает, а будет состоять с авторами в полезной и приятной дискуссионной ситуации (прият-



ность такой дискуссии для читателя и авторов состоит в их заочном характере, не требующем эмоционального отношения друг к другу).

Предисловие к учебному пособию хотелось бы закончить пояснением причин разнообразия стилей написания разных его разделов. Авторский коллектив учебного пособия большой, и каждый автор имеет свой оригинальный подход к проблеме, способ представления материала и стиль его описания, а редактор учебного пособия не считает необходимым превращать оригинальные авторские тексты в полностью усреднённые однообразия. Поэтому в стилистическом плане переход от одного раздела к другому может напоминать читателю переход от одной книги к другой. Вместе с тем, сама последовательность и общая логика изложения материала делает учебное пособие единым по замыслу и по его существенной реализации.

## **ВВЕДЕНИЕ**

*“ЗАВИСИМОСТЬ, -и, ж. 1. Связанность явлений, предопределяющая их существование или сосуществование; обусловленность. ... ”*

*(Ожегов С.И. Словарь русского языка. М.:*

*Гос. изд. иностр. и нац. словарей, 1949. 968 с.)*

Построение предлагаемого вниманию читателей учебного пособия по комплексному термическому анализу нельзя назвать обычным, т. е. таким, которое может быть знакомо читателям по известным книгам с описанием теоретических вопросов, методов и приборного оснащения термического анализа. Во-первых, авторы под понятием «термический анализ» в данном случае понимают анализ любых свойств и проявлений объектов исследования в зависимости от изменения температуры. А так как практически все химические, физические, биологические и даже экономические, социальные и т. п. свойства и явления в определённой степени зависят от температуры, то ограничений в типе фиксируемых изменений в объектах исследования с изменением температуры практически нет. Существующее многообразие подобных температурных зависимостей было бы практически необозримым, если бы в предлагаемой вниманию книге не ограничивалось возможным кругом профессиональных интересов читателей, на которых рассчитана работа. Второй особенностью предлагаемого подхода к термическому анализу является принципиально комплексный характер анализа свойств и проявлений объектов исследования, как функций температуры. Комплексный термический анализ предполагает, что выводы о поведении исследуемой системы делаются только на основе сопоставления ряда свойств и фиксируемых разными способами процессов, происходящих в системе, с

изменением температуры. Набор свойств и явлений, наблюдение за которыми при изменении температуры даст необходимую для исследователей информацию об изучаемом объекте, часто определяется не только реальными приборными возможностями, но и отсутствием у исследователей представления о необходимости, преимуществах и возможностях такого комплексного подхода к анализу термического поведения системы. В связи с этим, основными задачами, стоявшими перед авторами при написании данной книги, были: 1) показать необходимость, возможность и эффективность анализа изменений, происходящих в исследуемых объектах с изменением температуры, фиксируя одновременно изменения в их химическом составе, структуре, фазовом состоянии, физических и химических свойствах, а также 2) продемонстрировать существующее к настоящему времени состояние приборных возможностей и направления развития приборной базы, позволяющие реализовать комплексный подход к анализу термического поведения объектов исследования.

Большое внимание в учебном пособии будет уделено истории термического анализа с рассмотрением развития подходов к решению проблем термического анализа, в частности, связанных с определением температурных интервалов, характера и величины изменений в объекте исследования при изменении температуры, созданием способов нагрева (охлаждения) вещества в широком диапазоне температур, прецизионным регулированием режимов изменения температуры, созданием удобных способов измерения температуры, обладающих высокой точностью и малой инерционностью, построением схем и созданием аппаратного оформления полного термометрирования объектов исследования, претерпевающих физические и химические превращения, созданием химически инертных контейнеров (реакторов), в которых происходят термические превращения, фиксированием превращений в объектах

в процессе изменения температуры, определением моментов начала и окончания термического превращения, трактовкой характера термического превращения, сбором, нормализованным представлением и хранением данных о превращениях в объектах, происходящих в процессе его нагрева и охлаждения, приборным обеспечением синхронного комплексного термического анализа поведения объектов исследования.

В работе приводится обширная библиография, включающая работы, как ставшие уже классическими, так и совсем новые, отражающие последние достижения в области эксперимента и теории термического анализа. Такой подход выбран авторами, чтобы читатели могли критически и творчески подойти к рассмотрению приведённого в учебном пособии материала. Данная позиция авторов определяется ориентацией, главным образом, на читателей – магистрантов и аспирантов, т. е. студентов второго и третьего уровня обучения.

Учебное пособие состоит из четырёх глав. В главе 1 приводятся основные понятия термодинамики и рассматривается взаимосвязь основных свойств систем. Глава 2 посвящена рассмотрению истории становления классических термических методов анализа. Глава 3 содержит широкий взгляд на современное состояние комплексных термических методов исследования веществ, материалов и систем как, в общем случае, исследования изменения какого-либо присущего им свойства в зависимости от температуры. В главе 4 приводится различного рода справочная информация об известных монографиях, справочниках, базах данных, расчётных программах, специализированных интернет-ресурсах а также о периодических изданиях по тематике термических методов исследования.

## **1. ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ**

В данном разделе рассматриваются основные понятия термодинамики. Тематика учебного пособия лишает эту часть подробности, в поисках которой читателю следует обратиться к учебникам (см., например, [1–3]) и классическим работам в этой области [4].

### **1.1. Система, температура, энергия. Начала термодинамики**

Понятие «система» является одним из основных практически во всех областях научного знания. Без определения, выделения, обозначения системы и её границ не может начаться ни одно научное исследование, пусть сам исследователь часто об этом не задумывается. Определение системы тесно связано с созданием представления об объекте, то есть модели объекта, или нескольких объектов, или их внутреннего устройства, а также протекающих процессов. В «системе» нашего учебного пособия яркими примерами систем служат кипящая в закрытом сосуде жидкость, плавящиеся вещества, переход веществ из одной кристаллической структуры в другую и так далее.

Как любая модель, система характеризуется набором параметров, необходимых для описания её текущего состояния. Общими для широкого круга систем являются такие характеристики как энергия, температура, объём, давление, количество вещества. Этот набор расширяется в зависимости от собственно рассматриваемой системы. Так, если исследуются химические процессы, то необходимо определить концентрации компонентов, их химические и электрохимические потенциалы, а для оптических процессов (прохождение света через кристалл) важны показатель преломления и диэлектрическая проницаемость. В то же время необходимо понимать, что избыточное увеличение числа рассматриваемых свойств сделает систему плохо поддающейся исследованию.

Среди рассмотренных параметров, характеризующих систему, выделяется группа термодинамических параметров, например: температура, давление, теплоёмкость – в большей степени присущих самой системе или её частям. Напротив, существуют кинетические свойства, так или иначе связанные со временем, например: скорость реакции, вязкость, теплопроводность и так далее. Соответственно, системы, поведение которых может быть в достаточной степени описано набором термодинамических параметров – это термодинамические системы. Размер системы может быть разным. Такие свойства системы, значения которых изменяются пропорционально размерам, называются экстенсивными. Интенсивные свойства при изменении размеров системы сохраняют свою величину. Следует отметить, однако, что это является некоторым приближением, справедливым лишь в определённых границах изменения размеров системы. Для наноразмерных частиц многие интенсивные свойства начинают зависеть от размера, но мы продолжаем называть эти свойства интенсивными. Например, теплоёмкость, температура плавления, удельная поверхностная энергия наночастиц становятся функциями их размеров. То же ограничение относится и к экстенсивным свойствам.

Выделение системы, её обособление от внешней среды происходит с помощью граничной поверхности. Граница проводится как по реально существующим объектам (стенка сосуда, в котором кипит жидкость), так и без привязки к ним (в потоке жидкости мысленно выделяется куб, сфера, область другой формы определённого размера). В описании состояния системы граница играет важную роль, разрешая или запрещая системе или её частям взаимодействовать с внешней средой тем или иным образом. Если через границу возможен обмен энергией и веществом, то такая система называется открытой. В закрытой системе отсутствует поток вещества через границу, но есть поток энергии. Наконец, в изолированной системе граница считается абсолютно непроница-

емой. В открытых системах часто выделяют случаи селективной проницаемости границы для веществ определённого вида. В этом случае можно говорить о мембранных границах. То же относится и к закрытым системам, которые могут оказаться проницаемыми только для потоков энергии определённого вида. Нетрудно представить, какой тип систем, на первый взгляд, корректнее опишет происходящие изменения состояния. Однако, открытые границы могут столь же сильно усложнить модель и скрыть суть интересующего явления, как и включение в рассмотрение большого набора свойств. Искусство экспериментатора заключается в создании такой системы, которая позволила бы осуществиться интересующему явлению (произойти событию) наиболее ясным и простым способом.

Свойства, присущие системе, не только весьма разнообразны, но и находятся друг с другом в тесной связи. На установление зависимостей свойств системы от температуры направлен комплекс термических методов исследования. Исследователи по всему миру прилагают огромные усилия для проявления этих взаимосвязей. Результатами их теоретической и экспериментальной работы являются знаменитые фундаментальные уравнения, поражающие своей красотой. Уравнение состояния идеального газа:

$$pV = NRT, \quad (1.1)$$

здесь  $p$  – давление;  $V$  – объём;  $N$  – число молей газа;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура.

Формула эквивалентности массы и энергии:

$$E = mc^2, \quad (1.2)$$

здесь  $c$  – скорость света в вакууме.

Системы, в зависимости от характера изменения их свойств при переходе от одной области системы к другой, могут быть гомогенными или гетерогенными. В гомогенных системах все свойства остаются

неизменными по значению либо изменяются непрерывно от одной области системы к другой. В гетерогенных системах одно или несколько свойств изменяются скачком. Такой характер изменения тесно связан с понятием фазы как гомогенной области гетерогенной системы, имеющей определённую совокупность значений интенсивных термодинамических свойств. Другими словами, фазой часто называют область гетерогенной системы, для которой возможно определить значения термодинамических свойств, и в этих значениях обнаруживается качественное отличие от значений свойств других областей гетерогенной системы. Хотя приведённое выше определение нередко встречается в литературе, есть случаи, когда оно оказывается недостаточно точным, например, при изменении свойств системы в целом (градиенты температуры, электромагнитные поля). Поэтому правильнее фазой называть *область системы, в которой термодинамические свойства изменяются по собственному закону* (уравнению состояния), отличному от других областей системы. Наконец, когда говорится «область», опять подразумевается существование и границы раздела. В реальных системах граница является несамостоятельной (неавтономной) малой областью, неавтономной фазой, обладающей собственным уникальным набором термодинамических свойств и уравнением состояния.

Обратим наше внимание на собственно термодинамические свойства систем, важные в контексте темы учебного пособия. Поскольку комплекс термических методов занят фиксированием изменений, происходящих в исследуемой системе при изменении температуры, то попробуем сначала разобраться, что же такое температура.

Понятие температуры представляется обманчиво доступным из-за кажущейся очевидности и лёгкости отличия «горячего» от «холодного» с помощью прикосновения. Название происходит от латинского *temperatura*, что означает «нормальное состояние». Принимая во внима-



ние такой вариант перевода, можно сказать, что любое тело или любая система (например, система магнитных моментов) обладает определённой температурой (абсолютной температурой), и что температура есть мера нагретости тела. Температура недоступна для измерения непосредственно, но может быть определена по изменениям других свойств, например, объёма. Человек обладает собственным «термометром», а точнее, способен чувствовать поток тепла. Так металл покажется нам «холоднее» пластика при их одинаковой собственной температуре.

С развитием молекулярно-кинетических представлений о строении веществ [5] температура как мера нагретости тела приобрела дополнительное значение как интенсивность теплового движения молекул. В более нагретом теле средняя кинетическая энергия теплового движения молекул выше, то есть выше средняя скорость их движения. Для идеального одноатомного газа:

$$\overline{E_{\text{kin}}} = \frac{3}{2} k_{\text{B}} T, \quad (1.3)$$

здесь  $k_{\text{B}}$  – постоянная Больцмана.

Таким образом, температура оказывается формой кинетической энергии, формой проявления энергии как таковой.

Энергия имеет множество форм проявления. С какими-то из них мы сталкиваемся без применения специальных методов исследования, например, при велопоголке, принимая на свой лоб кинетическую энергию полёта жука. Мы сами при этом обладаем большей по сравнению с жуком кинетической энергией в основном благодаря своей массе. Поднявшись на велосипеде высоко в горы, мы можем справедливо утверждать, что по сравнению с нашим товарищем, оставшимся загорать на пляже, обладаем избытком потенциальной энергии, пропорциональной высоте подъёма. Энергия имеет и более скрытые формы. При кристаллизации жидкости выделяется энергия в форме теплоты. При переходе в

магнитоупорядоченное состояние также выделяется теплота. Избыточная энергия при раскалывании кристаллов сахара выделяется в виде света. Множество химических реакций требуют подвода энергии в форме теплоты (эндотермические реакции), или наоборот, в результате их протекания выделяется энергия (экзотермические реакции). Изменение энергии происходит при переносе электрических зарядов, при изменении электрических и магнитных дипольных моментов, при радиоактивном распаде и так далее.

В общем случае для изменения полной энергии  $dU_F$  некоторой системы можно записать уравнение:

$$dU_F = \delta Q + \delta W + \varphi dq - EdP - BdM + \dots, \quad (1.4)$$

здесь  $\delta Q$  – теплота;  $\delta W$  – механическая работа;  $\varphi$  – разность потенциалов;  $dq$  – заряд;  $E$  – напряжённость электрического поля;  $dP$  – электрический дипольный момент;  $B$  – индукция магнитного поля;  $dM$  – магнитный дипольный момент и так далее.

Термодинамика имеет дело с определёнными компонентами полной энергии, составляющими так называемую внутреннюю энергию системы:

$$dU = \delta Q + \delta W + dU_s, \quad (1.5)$$

то есть с перераспределением теплоты  $\delta Q$  в системе, совершением системой работы по изменению объёма  $\delta W = -pdV$  ( $p$  – давление;  $dV$  – изменение объёма), а также изменением, связанным с переносом вещества  $dU_s = \sum \mu dN$  ( $\mu$  – химический потенциал;  $dN$  – изменение количества вещества). Для закрытых систем  $\sum \mu dN = 0$ . Мы намеренно оставляем пока химический потенциал без пояснения. Внутренняя энергия является функцией состояния, то есть её изменение при переходе системы из состояния «1» в состояние «2» определяется только значениями параметров состояния в «1» и «2» и не зависит от пути перехода. Так,

вы можете заехать на вершину горы на велосипеде или попасть в то же самое место при помощи подъёмника – набранная вами потенциальная энергия, пропорциональная высоте горы, будет одинаковой. При этом работа (как и тепловыделение), которую вы совершите будет очевидным образом различаться, то есть будет зависеть от пути процесса подъёма на вершину горы.

Результаты большого количества, а точнее, всех проведённых до настоящего времени экспериментов в самых различных областях, – механика тел, химические реакции, ядерные превращения, – свидетельствуют о сохранении величины полной энергии. Закон сохранения энергии является по сути первым началом термодинамики. Можно дать различные эквивалентные формулировки первого начала. Для циклического процесса при возврате системы в начальное состояние:

$$\oint dU = 0. \quad (1.6)$$

Аналогичный вариант приведён у Макса Планка в «Лекциях по термодинамике»: *«никаким способом с помощью механических, тепловых, химических или любых других устройств невозможно осуществить вечное движение»*.

Первое начало термодинамики представляет собой яркий пример того, как из рассмотрения частной задачи, например, выделения теплоты при протекании конкретной химической реакции, появляется фундаментальный общезначимый принцип. Не менее плодотворным оказалось рассмотрение циклов тепловых двигателей, проведённое Сади Карно и обобщённое Рудольфом Клаузиусом в форме второго начала термодинамики. Результат этого рассмотрения заключается в том, что для идеализированного теплового двигателя, поглощающего теплоту  $Q_1$  некоторого горячего источника с температурой  $T_1$  и отдающего теплоту  $Q_2$  хо-

лодному приёмнику с температурой  $T_2$ , коэффициент полезного действия  $\eta_{\text{id}}$  максимален и равен:

$$\eta_{\text{id}} = \frac{W}{Q} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}, \quad (1.7)$$

что эквивалентно соотношению

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}. \quad (1.8)$$

Важно то, что в реальной ситуации, в реальном двигателе, процессе, происходит необратимая потеря, рассеяние, диссипация энергии в форме теплоты в окружающую среду. Коэффициент полезного действия тогда уменьшается

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1}, \quad (1.9)$$

$$\frac{Q_1}{T_1} < \frac{Q_2}{T_2}. \quad (1.10)$$

Клаузиус ввёл новую функцию состояния – энтропию (от греческого *τροπή* – преобразование): «Я специально подобрал слово энтропия, чтобы оно было созвучно со словом энергия, так как эти величины настолько сходны по своему физическому значению, что созвучие их кажется мне полезным». В дифференциальной форме, для обратимого процесса:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (1.11)$$

Для необратимого процесса

$$dS > \frac{\delta Q}{T}, \quad (1.12)$$

или, по аналогии с (1.6):

$$\oint dS = 0, \quad (1.13)$$

то есть энтропия, в отличие от теплоты, является функцией состояния системы. Эти выражения являются одним из вариантов формулировки второго начала термодинамики.

Энтропия производится любым протекающим в системе необратимым процессом, что связано с выделением тепла в окружающую среду. Эта положительная величина  $\Delta S$  также фигурирует в работах Клаузиуса как «некомпенсированное преобразование». Важно, что для возврата системы в исходное состояние, то есть для соблюдения условия (1.13), эта энтропия должна быть из системы удалена, передана окружающей среде в форме теплоты. Таким образом, собственная энтропия окружающей среды возрастает при протекании необратимых процессов.

Эквивалентные формулировки второго начала термодинамики звучат следующим образом:

*Невозможно построить двигатель, который работал бы по полному циклу и превращал всю теплоту, поглощаемую из резервуара <источника>, в механическую работу.*

*Теплота не может самопроизвольно переходить от более холодного тела к более нагретому.*

Положительная величина энтропии необратимого процесса представляется как будто указанием на то, что некоторое количество энергии, присутствующее в рассматриваемой системе – величина непостоянная, не в смысле противоречия закону сохранения, а в том, что энергия появилась здесь, в системе, лишь на время и должна уйти. «Увеличение энтропии отличает будущее от прошлого, поэтому существует стрела времени» [3]. Другими словами, время «имеет смысл», «длится» тогда, когда существует этот «перелив», циркуляция энергии; во Вселенной накапливаются изменения. *При абсолютном нуле температур энтропия обращается в ноль*, это постулат Нернста или третье начало термодинамики.

Мы хотели бы подчеркнуть важность постоянного внимания, к таким понятиям, как «энергия», «время», «температура», понять которые невероятно сложно, если вообще возможно, но без обращения к которым не будет достигнуто полноты, совершенства, красоты результатов научного исследования.

## **1.2. Основные термодинамические соотношения для закрытых систем. Фазовые переходы**

В данной части мы обратимся к следствиям приведенных выше начал термодинамики и покажем, как термодинамические свойства соотносятся друг с другом и каким образом можно было бы поставить эксперимент для определения их численных значений. Прежде всего следует отметить, что проведение реального эксперимента вполне возможно при сохранении постоянным (постоянным в пределах погрешности измерения) одного или нескольких свойств – их называют параметрами процесса или постоянными процесса. С постоянным количеством вещества ( $dN = 0$ ) мы уже познакомились выше для случая так называемых закрытых систем. Химические превращения в открытом сосуде в основном протекают при постоянном давлении ( $dp = 0$ ), по значению равном атмосферному. Очевидно, что число компонент энергии в первом начале термодинамики (1.5)-(1.6) будет сокращаться в зависимости от постоянных процесса, а сама внутренняя энергия  $dU$  системы будет обращаться в различные по виду характеристические функции от оставшихся термодинамических свойств (переменных).

Ещё раз обратим внимание: характеристические функции, как и внутренняя энергия, являются функциями состояния, то есть зависят только от значений переменных в состояниях «1», «2» и так далее, и не зависят от пути перехода между этими состояниями. Аналогичным этому выступает утверждение, что дифференциал функции состояния явля-

ется полным дифференциалом. Выражение для полного дифференциала некоторой функции  $Y = f(x_1, x_2, \dots, x_i)$ , где  $x_1, x_2, \dots, x_i$  – независимые переменные, можно записать в виде:

$$dY = \sum_i \left( \frac{\partial Y}{\partial x_i} \right)_{j \neq i} dx_i. \quad (1.14)$$

Производные высших порядков функции  $Y = f(x_1, x_2, \dots, x_i)$ , где  $x_1, x_2, \dots, x_i$  – независимые переменные, не зависят от порядка дифференцирования. Важным для нас является случай второй, смешанной производной:

$$\left( \frac{\partial Y}{\partial x_1 \partial x_2} \right)_{x_{i \neq 1,2}} = \left( \frac{\partial Y}{\partial x_2 \partial x_1} \right)_{x_{i \neq 1,2}}. \quad (1.15)$$

Применяя эти свойства полного дифференциала к первому и второму началам термодинамики, можно получить ряд полезных для практики соотношений. Но прежде чем перейти к получению этих соотношений уместно будет сделать замечание об условии равновесия. Комбинируя первое и второе начала термодинамики, можно получить нестрогое неравенство:

$$dZ = dU - TdS + pdV - \sum_i \mu_i dN_i \leq 0, \quad (1.16)$$

выражающее условие равновесия, обращающееся в равенство для случая обратимых процессов (см. выражение (1.11)). Состояние равновесия представляет собой отдельную тему для обсуждения, выходящую за рамки учебного пособия. Важно отметить, что равновесие не обязательно совпадает по смыслу с тем покоем, под которым понимают отсутствие всякого движения или преобразования. Равновесие системы, не изменяя в целом собственного состояния во времени, может быть подвижным, или динамическим, другими словами, в рассматриваемой системе достаточно интенсивно могут протекать процессы, в сумме урав-

новешивающие друг друга. Примерами такого равновесия в механике служит устойчивость вращающейся юлы, гироскопическая стабилизация, устойчивость орбит планет и спутников. Удерживающий равновесие на одной ноге человек запускает циклическое перераспределение нагрузки по площади стопы.

Результаты применения свойств полных дифференциалов – соотношения Максвелла – а также критерии равновесия при различных постоянных (параметрах) процесса для закрытых систем сведены в Табл. 1.1. Буквой  $H$  обозначена энтальпия, буквой  $A$  – энергия Гельмгольца, буквой  $G$  – энергия Гиббса. Как и внутренняя энергия,  $H$ ,  $A$  и  $G$  являются функциями состояния, и их значения минимальны для системы, находящейся в состоянии равновесия.

Важнейшей характеристикой поведения системы, зависящей от температуры, является её теплоёмкость. Эта фундаментальная величина устанавливает связь между количеством тепла, поглощённым или выделенным системой, и сопутствующим этому процессу изменением температуры:

$$C = \frac{\delta Q}{dT}. \quad (1.17)$$

Различают также теплоёмкость при постоянном давлении (изобарную)  $C_p$  и при постоянном объёме (изохорную)  $C_v$ , происхождение которых связано с особенностями проведения измерительного эксперимента. Необходимо отметить, что, в отличие от истинной теплоёмкости  $C$ ,  $C_p$  и  $C_v$  являются функциями состояния системы. Существует уравнение связи между этими величинами:

$$C_p - C_v = \frac{\alpha^2 VT}{\beta}, \quad (1.18)$$



где  $\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$  – коэффициент изобарного расширения;  $\beta = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$

– коэффициент изотермической сжимаемости.

Табл. 1.1 – Основные термодинамические соотношения для закрытых систем

Параметры процесса	Характеристические функции и их дифференциалы	Условия равновесия	Соотношения Максвелла
$U, V$	$S; dS = \frac{\delta Q}{T}$	$(dS)_{U,V} \geq 0;$	-
$S, V$	$U; dU = TdS - pdV$	$(dU)_{S,V} \leq 0;$	$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S =$ $= - \left( \frac{\partial p}{\partial S} \right)_V$
$S, p$	$H \equiv U + pV;$ $dH = TdS + Vdp$	$(dH)_{S,p} \leq 0;$	$\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial p} = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_S =$ $= \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_p$
$T, V$	$A \equiv U - TS;$ $dA = -SdT - pdV$	$(dA)_{T,V} \leq 0;$	$\frac{\partial^2 A}{\partial T \partial V} = - \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T =$ $= - \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$
$T, p$	$G \equiv U + pV - TS;$ $dG = -SdT + Vdp$	$(dG)_{T,p} \leq 0;$	$\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} = - \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T =$ $= \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$

Теплоёмкость системы сложным образом зависит от температуры. В относительно узком диапазоне температур выше комнатных изобарная теплоёмкость обычно описывается эмпирическим (построенным на основе опытных, экспериментальных данных) уравнением вида:

$$C_p = a + bT - cT^{-2}, \quad (1.19)$$

где  $a$ ,  $b$ ,  $c$  – константы, зависящие от веществ, составляющих систему. Приведённая эмпирическая зависимость относительно хорошо соблюдается только вдали от особых температурных областей (точек), называемых областями (точками) фазового перехода. Вместе с тем во многих справочных материалах и базах данных удельная изобарная теплоёмкость даже вдали от точек фазовых переходов нередко аппроксимируется более сложными температурными зависимостями.

После фазового перехода термодинамическое описание образовавшейся фазы будет осуществляться с помощью нового уравнения состояния. Поскольку при этом обычно (то есть при полном описании) не изменяется число термодинамических свойств, составляющих уравнение фазы, переход в новое фазовое состояние сопровождается резким или скачкообразным изменением этих свойств, каждого свойства в большей или меньшей степени. В целом фазовые переходы различают по тому, для каких свойств проявилось скачкообразное изменение. Наиболее часто в повседневной жизни мы встречаемся с фазовыми переходами со сменой агрегатного состояния вещества: это плавление льда или кипение воды в чайнике. Более экзотический сухой лёд (твёрдый  $\text{CO}_2$ ) при обычных условиях переходит сразу в газовую фазу – возгоняется, – минуя жидкое состояние. Фазовый переход происходит при включении люминесцентной или неоновой лампы. В области повышенных температуры и давления для веществ существует так называемая критическая точка, переход через которую тоже является фазовым и характеризуется

исчезновением границы раздела между жидкой фазой вещества и его насыщенным паром.

Известны разнообразные переходы без изменения агрегатного состояния вещества. Например, печально известный структурный фазовый переход «оловянная чума»  $\beta$ -формы олова в  $\alpha$ -форму, приводящий к появлению трещин и разрушению материала за счёт быстрого увеличения объёма (уменьшения плотности), привёл к утечке горючего экспедиции Роберта Скотта к Южному полюсу в 1912 году. Без изменения агрегатного состояния возникает сверхтекучесть жидкого гелия, сверхпроводимость, переход в магнитоупорядоченное состояние, а также происходит ряд других фазовых переходов. Химические реакции также часто приводят к изменению фазового состояния системы. К необычным фазовым переходам можно отнести изгиб кристаллического слоя при сворачивании в свиток [6–9], адсорбцию и десорбцию [10], изменение конформации белков.

Наблюдаемое разнообразие фазовых переходов провоцирует на занятие классификацией. Классификация фазовых переходов по родам, предложенная Паулем Эренфестом и развитая Альфредом Брайеном Пиппардом [11,12], заключается в определении порядка той производной энергии Гиббса (внутренней энергии), которая первой претерпевает разрыв в точке фазового превращения. Так, кипение жидкости характеризуется разрывом первой производной энергии Гиббса, то есть скачкообразным изменением энтропии и объёма (см. соотношения Максвелла в Табл. 1.1). Теплоёмкости начального и конечного состояния при фазовом переходе первого рода, как правило, не совпадают. Для фазовых переходов второго рода по Эренфесту характерен разрыв второй производной энергии Гиббса и скачкообразное изменение зависящих от них величин:  $C_p$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ . Помимо данного подхода, следует отметить также

феноменологическую теорию фазовых превращений, развитую Львом Ландау и Евгением Лившицем [13,14].

Для термических методов анализа определение таких особых событий, как фазовые переходы в исследуемой системе, является важнейшей задачей. Однако измерений только температуры образца или его массы при изменении внешней температуры в классическом варианте исполнения метода может оказаться недостаточно. Важным поэтому является применение комплексного подхода, направленного на определение по возможности наиболее широкого спектра свойств системы в зависимости от температуры, в ходе одного или нескольких экспериментов, протекающих в как можно более близких условиях.

### 1.3. Открытые системы

В случае если система является открытой, то она может обмениваться с внешней средой не только энергией в виде излучаемой теплоты или совершаемой работы, но также и энергией в виде потоков вещества. Запишем более конкретизированное выражение для изменения внутренней энергии в случае обратимого процесса:

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dN_i. \quad (1.20)$$

Химический потенциал  $\mu_i$   $i$ -го компонента системы впервые ввёл в своих работах Гиббс [4]. Аналогичным образом слагаемое с участием химического потенциала входит в уравнения для соответствующих характеристических функций. При постоянных температуре и давлении химический потенциал  $i$ -го компонента может быть определён как частная производная энергии Гиббса:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T, p, N_{j \neq i}}, \quad (1.21)$$

или как частная производная другой характеристической функции при соответствующих параметрах процесса (см. Табл. 1.1). Химический потенциал отражает изменение энергии Гиббса при добавлении в систему малого количества  $i$ -го компонента  $dN_i$  при сохранении постоянного числа молей других веществ.

Внутреннюю энергию, как функцию состояния открытой системы, зависящую от экстенсивных переменных  $S, V, \{N_i\}$  можно записать в интегральной форме, используя тождество Эйлера для однородных функций [15]:

$$U = TS - pV + \sum_i \mu_i N_i. \quad (1.22)$$

Продифференцируем это выражение и перегруппируем слагаемые:

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dN_i + SdT - Vdp + \sum_i N_i d\mu_i. \quad (1.23)$$

Видно, что первые три слагаемых уже составляют полный дифференциал внутренней энергии, аналогичный (1.16). Для оставшихся слагаемых тогда должно выполняться условие:

$$SdT - Vdp + \sum_i N_i d\mu_i = 0, \quad (1.24)$$

известное как уравнение Гиббса-Дюгема, которое выражает взаимозависимость интенсивных свойств системы.

Исследователи, проводящие эксперимент, в том числе термический анализ, часто имеют дело не только с однофазными однокомпонентными, но также и с гетерогенными одно- и многокомпонентными системами. При различных параметрах состояния в гетерогенной системе несколько фаз могут сосуществовать в различном количественном соотношении, как в сосуде пары химического соединения существуют в объёме над жидкостью. Если система к тому же содержит несколько компонентов, то они также будут в различных пропорциях распределяться между фазами.

В однокомпонентной гетерогенной системе, включающей, например, жидкость и пар над ней, или твёрдое тело и пар над ним, состояние равновесия характеризуется равенством интенсивных переменных. При постоянных давлении и температуре (см. Табл. 1.1) для закрытых систем в состоянии равновесия не происходит изменения энергии Гиббса. Для открытой системы (см. (1.22)) это означает, что отсутствует изменение потоков вещества:

$$\sum_i \mu_i dN_i = 0. \quad (1.25)$$

Фазу гетерогенной системы можно рассматривать как открытую систему (подсистему), для которой справедливо данное условие. Условие равновесия между двумя фазами  $\alpha$  и  $\beta$  внутри самой гетерогенной системы в случае постоянных температуры и давления запишется в виде:

$$(\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) dN_i = 0, \quad (1.26)$$

что выполняется при равенстве химических потенциалов компонента  $i$  в каждой из фаз:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta. \quad (1.27)$$

При других параметрах процесса, на основе Табл. 1.1, условия равновесия сводятся к равенству давлений (при постоянных энтропии и количестве вещества) и к равенству температур (при постоянных объёме и количестве вещества). В многокомпонентной гетерогенной системе химический потенциал (давление, температура) каждого компонента в каждой из фаз должен быть одинаковым.

При росте числа компонентов или изменении числа фаз изменяется также и число независимых интенсивных переменных системы, или её степеней свободы. Общее соотношение между числом степеней свободы  $f$ , числом фаз  $P$  и компонентов  $C$  составляет суть правила фаз Гиббса:

$$f = C - P + 2. \quad (1.28)$$

Например, в рассматриваемом выше случае гомогенной однокомпонентной системы число степеней свободы равно 2. В качестве этих переменных могут выступать давление и температура, давление и объем, температура и объем, и так далее.

При этом весьма удобным способом представления равновесного состояния физико-химической системы является его графическое отображение в виде диаграмм состояния. Наибольшее распространение получили диаграммы состояния двухкомпонентных систем, отображаемые в координатах «состав-свойство», в качестве свойства в которых чаще всего выступает температура, однако практически любое физическое свойство является функцией состава. Совокупность методов, позволяющая рассматривать физико-химические системы путём построения и геометрического анализа диаграмм состояния разработана на рубеже XIX-XX вв. школой Николая Курнакова и, в настоящее время, является неотъемлемым разделом физической химии, носящим название «физико-химический анализ» [16,17].

## **Заключение к главе 1**

В данном разделе мы хотели обратить особое внимание на сильную взаимосвязь свойств самых различных по сложности (количеству фаз и числу компонентов) систем. Понятие о термических методах анализа, предназначенных для изучения свойств систем в зависимости от температуры, по нашим представлениям, должно быть существенно расширено. «Классических» термических методов, направленных на измерение изменения массы системы или тепловых эффектов, часто оказывается недостаточно для построения целостной картины физических и химических изменений, происходящих в системе. Важным поэтому становится создание и использование комплексного подхода в термических

исследованиях. Суть его заключается в по возможности одновременном (синхронном) исследовании поведения определённого набора (комплекса) свойств (по возможности как можно более широкого и разнообразного) системы в зависимости от температуры. Примерами успешной реализации такого подхода являются, например, дифференциальный термический анализ и термогравиметрия, сопряжённые с анализом химического состава газовой фазы, со спектроскопией или рентгеновской дифрактометрией твёрдого тела, с магнитными измерениями и спектроскопией Мёссбауэра. В данном учебном пособии рассматриваются исторические аспекты и особенности реализации подобных методов исследования.



## Контрольные вопросы

1. В Табл. 1.1 приведены уравнения для различных характеристических функций. Почему они имеют именно такой вид? Выведите эти уравнения, в дифференциальной и интегральной формах.
2. Почему равновесие в большом количестве систем удобно описывать с помощью термодинамического потенциала Гиббса? Приведите примеры случаев, где для описания равновесия необходимо использовать другие потенциалы.
3. Покажите, как получается уравнение (1.18) связи изобарной и изохорной теплоёмкостей.
4. Какое максимальное количество фаз одного компонента может существовать при постоянном давлении и температуре? Приведите практические примеры таких равновесий, а также их использования.
5. Для каких процессов справедливо уравнение Гиббса-Дюгема: для всех, только для обратимых, только для необратимых? Почему?

## **2. ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ ТЕРМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА**

В данной главе кратко рассмотрена история термических методов анализа. Читателю следует обратить особое внимание на то обстоятельство, что, прогресс в развитии этой области знания шёл нелинейно. Качественные изменения были связаны как с открытиями отдельных исследователей, так и с кропотливой работой небольших коллективов и крупных школ. Анализ новых явлений и законов позволял предлагать и внедрять новые принципы и методы измерения различным исследователям и школам практически независимо друг от друга. Это хорошо видно при рассмотрении исторической ретроспективы и сохранившихся документов об оспаривании приоритета. Если не принимать во внимание случаи недобросовестного приписывания своего имени чужим заслугам, то факты независимого открытия и использования новых законов, принципов, инструментов и методов являются яркой демонстрацией силы научного метода познания окружающего нас мира. Исторический обзор наглядно показывает, что темпы увеличения объёма и повышения качества накапливаемых знаний сильно зависят от развития как частной области – термических методов анализа, так и от развития науки в целом. Лишних знаний и неинтересных тем исследования не существует. Вопрос лишь в том насколько качественно проведено исследование и где максимально эффективно можно применить полученные результаты.

### **2.1. Тепло, холод и превращения веществ**

Тепловые ощущения так же естественно воспринимаемы и интерпретируемы живыми существами как запах, вкус, цвет. Умея сопоставлять и ранжировать тела по признаку тёплое/холодное, люди ещё в доисторические времена научились пользоваться особенностями передачи и сохранения тепла с помощью окружающих их объектов и явлений. Из наблюдений также было очевидно, что в зависимости от того, насколько

вокруг жарко или холодно, не только живые существа, но и неодушевлённые предметы меняют своё поведение и свойства. Так, некоторые животные впадают в спячку, а вода становится твёрдой при охлаждении окружающей среды ниже определённого уровня, воздух расширяется под действием тепла. Одним из самых удивительных был факт поддержания некоторыми живыми существами, в том числе и человеком, состояния постоянно поддерживаемого перегрева относительно окружающей среды и отсутствие такого состояния для неодушевлённых предметов. Самое раннее описание проблем тепла и холода можно встретить в работах и трудах Филона Византийского и Герона Александрийского (III-II века до н. э.). В те же времена в Греции появились и первые простые устройства, качественно показывающие изменение теплоты тел и воздуха (например, принцип действия термоскопа приводится в трактате Эмпедокла «О природе»), а сама теплота рассматривалась Аристотелевской школой как фундаментальное качество универсума.

Древние медики заметили, что самочувствие человека тесно связано с теплотой его тела и что некоторые вещества позволяют регулировать это свойство. Для практического использования им понадобилось разработать сравнительную характеристику теплоты тела. Так появилось понятие градуса теплоты (лат. *gradus* – «ступень», «шаг», «уровень»), определяющее степень охлаждающего или согревающего действия лекарственного вещества на человеческий организм. Во II веке н. э. школой Галена в развитие Аристотелевских представлений была предложена первая в истории цифровая классификация градусов – 12-ти градусная шкала теплового действия лекарства (градус тепла, градус холода, градус влажности, градус сухости и по три их градации) и показано, что градус можно менять, смешивая лекарственные вещества друг с другом [18]. Для оценки градуса лекарственного средства было введено новое понятие – «температура» (от лат. *tempero* – «умерять», «смягчать», «по-

догревать», «охлаждать», «увлажнять», «смешивать»). Однако далее вопросы о природе теплоты и методах количественной оценки температуры оставались без сколь-нибудь существенного анализа вплоть до середины XVI века, когда вышел трактат «О природе вещей согласно её собственным началам» итальянского философа Бернардино Телезио, возродивший дискуссию о природе тепла и холода, поддержанную и развитую далее Франческо Патрици и Джордано Бруно. А уже в начале следующего века Рене Декарт одним из первых высказал предположение, что природа теплоты и теплопередачи заключена в движении мелких частиц вещества [19]. Позднее, в 30-60-е годы XVII в. Ян Амос Коменский публикует серию работ, посвящённую природе тепла и холода [20].

Различие между температурой и теплом стало понятным после того, как Джозеф Блэк в 1757 году обнаружил, что при замерзании переохлаждённой жидкости скачком поднимается температура. То же явление происходит и при конденсации пара. Так была открыта теплота плавления и парообразования и появилось понятие скрытой теплоты. В период с 1759 по 1763 годы Блэк экспериментально показал, что для нагревания равного объёма или массы различных жидкостей на один градус, требуется неодинаковое количество тепла. Это свойство веществ было названо им теплоёмкостью. Блэк разработал первые методы измерения количества тепла (в 1789 году для этой группы методов Лавуазье предложил термин «калориметрия») и первым сделал тепловые свойства центральными при исследовании природы превращений веществ. После его работ стало очевидно, что температура является интенсивной (качественной) величиной, а теплота – экстенсивная (количественная) величина, которую можно складывать и вычитать.

В 1783 году Пьер-Симон де Лаплас представил Королевской академии наук доклад о результатах развития техники тепловых измерений Блэка, проведённых совместно с Антуаном Лораном Лавуазье. Эти из-

мерения были выполнены с помощью сконструированного ими ледяного калориметра (Рис. 2.1).

Позднее Лавуазье и Лаплас пришли к выводу, что количество тепла, необходимое для разложения какого-либо соединения на его составные части, в точности равно количеству тепла, выделяющемуся при образовании того же соединения из составных частей. Лаплас и Лавуазье провели также первые калориметрические измерения живых существ (морских свинок) и установили эквивалентность процессов горения и дыхания. Так было основано новое направление исследований – физиологическая калориметрия, очень важное и перспективное, в частности, для освоения человеком космического пространства [21].

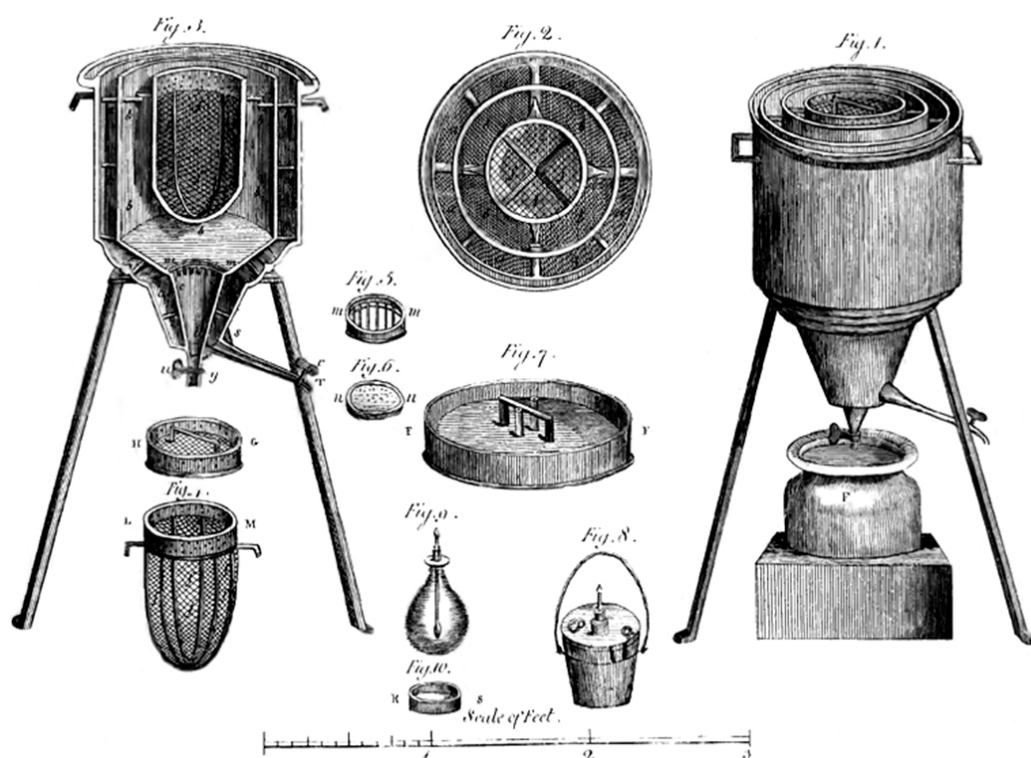


Рис. 2.1 – Ледяной калориметр Лапласа-Лавуазье [21].

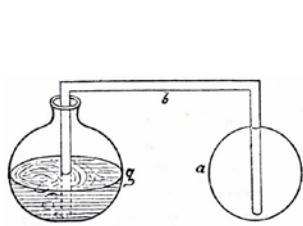
В 1824 году Николая Леонар Сади Карно в работе «Размышление о движущей силе огня и о машинах, способных развивать эту силу» ввёл понятия количества тепла и «идеального тела», которое «изменяется».

Появилось понятие термического коэффициента полезного действия, выражающего отношение совершаемой работы к количеству подведённой теплоты. В 1845 году Джеймс Прескотт Джоуль после многолетних экспериментов определил механический эквивалент тепла. Таким образом, тепло нашло своё место в ряду различных видов энергии.

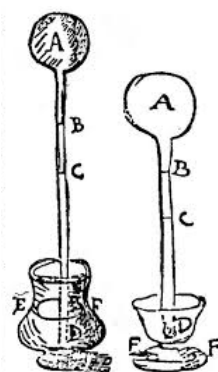
Все упомянутые открытия и исследования стали возможными только благодаря тому, что тепло из качественного понятия превратилось в измеряемую величину, т. е. появились соответствующие средства измерения температуры – термометры.

## **2.2. Изобретение термометра**

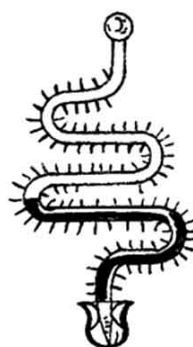
Несмотря на то, что принцип действия термоскопа был известен со времён Древней Греции (термоскоп конструкции Филона Византийского, Рис. 2.2), качественный скачок и изобретательский бум в области создания средств измерения температуры пришёлся на конец XVI – начало XVII века. Наибольшую известность приобрёл воздушный термоскоп, изобретённый в 1592-1594 годах Галилео Галилеем и описанный его учениками. Галилей на основе исследований, проведённых с помощью созданного им варианта термоскопа, пришёл к выводу об атомистической природе тепловых процессов и заложил основы новой науки о теплоте. В 1611 году коллега Галилея итальянский врач Санторио снабдил термоскоп шкалой и применил его для измерения температуры человеческого тела. В начале XVII века описание различных вариантов термоскопа можно встретить как в трудах итальянских исследователей (Санторио, Бенадетто Кастелли, Джамбаттиста делла Порта), так и в работах других европейских учёных. Английский изобретатель нидерландского происхождения Корнелиус Якобсон Дреббель предложил U-образную конструкцию термоскопа.



Термоскоп  
Филона  
Византийского



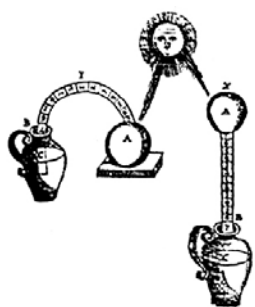
Термоскоп  
Галилея



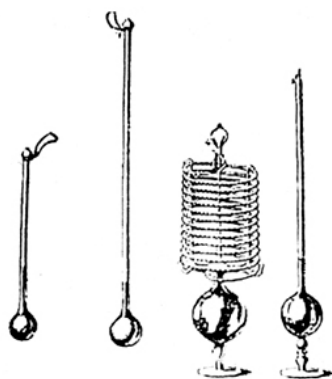
Термоскоп  
Санторио



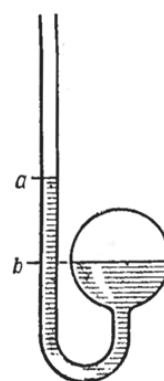
Термометр  
Дреббеля



Термометры  
Флаdda



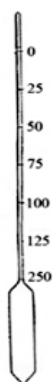
Термометры  
Академии  
дель Чименто



Термометр  
Амонтонa



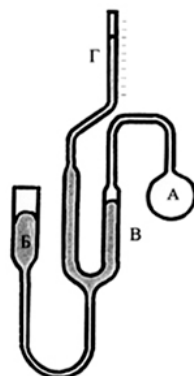
Термометр  
Фаренгейта



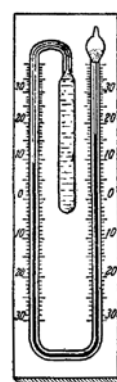
Термометр  
Цельсия



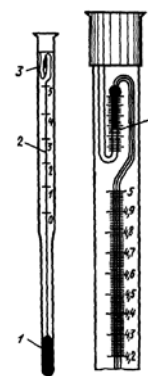
Термометр  
Линнея



Газовый  
термометр  
постоянного  
объёма



Термометр  
Сикса



Термометр  
Бекмана

Рис. 2.2 – Эволюция конструкции термоскопов и термометров

(Иллюстрации с уточнениями взяты из [24–28]).

Английский врач и философ-мистик Роберт Фладд описал несколько конструкций термоскопа, сочетающего элементы термоскопов Галилея и Санторио. Впервые слово «термометр» появилось в 1624 году в задаче № 76 популярной книги «Математические развлечения», авторство которой приписывают иезуиту-математику Жану Лорешо, при описании термоскопа, оснащённого восьмиградусной шкалой [22]. Новый термин быстро обрёл популярность, и в более поздней литературе слово «термоскоп» стали заменять словом «термометр». Воздушные термометры помимо несовершенства шкалы имели существенный недостаток – зависимость от атмосферного давления. Важный шаг вперёд – замена рабочего тела на жидкость – был сделан в 1632 году Жаном Рэ, который изобрёл водяной стеклянный термометр с открытым концом. В 1641 году в мастерских Фердинанда II Медичи был сделан следующий важный шаг – трубка термоскопа Рэ была запаяна, а рабочим телом стала жидкость [23]. В результате этого новшества измерения перестали зависеть от атмосферного давления.

Также мастера перевернули термоскоп Галилея вверх ногами. В качестве жидкости использовались вода и, по предложению Фердинанда II винный спирт, чтобы изящные стеклянные приборы не лопались при минусовых температурах. Мастера Академии дель Чименто наносили на свои приборы шкалы стеклянными бусами или метками из эмали, подобно тому, как это делал Санторио, однако они не присваивали этим меткам определённых значений, хотя замечали постоянство точки плавления льда на шкалах и, иногда, повторяемость показаний на приборах одного вида и одного мастера.

Таким образом, к середине XVII века была осознана необходимость выбора надёжных универсальных неизменных точек для температурной шкалы. Один из самых ранних опытов по калибровке и стандартизации термометров был предпринят в 1663 году членами Лондонского



королевского общества, которые договорились использовать один из нескольких модифицированных и калиброванных Робертом Гуком термометров Академии дель Чименто в качестве стандарта для корректировки по нему других термометров. Роберт Бойль в своём труде «Механические начала тепла» высказал твёрдое убеждение, что точки плавления всех тел постоянны. Роберт Гук и Христиан Гюйгенс также считали, что точки таяния льда и кипения воды постоянны. В 1665 году Христиану Гюйгенсу приходит в голову блестящая идея использовать точки таяния льда и кипения воды в качестве эталонных при проведении температурных измерений, однако она оказалась востребованной только в следующем веке.

Одним из первых кто предложил использовать две реперные точки на шкале, чтобы можно было разбить интервал на определённое число делений, а также экстраполировать шкалу за этот интервал, был Отто фон Герике (60-70-е годы XVII века). Однако выбор им реперных точек был не очень удачен – средняя температура осенних заморозков и средняя летняя температура в Магдебурге.

В 1701 году Исаак Ньютон осуществил первую попытку математического описания изменения температуры охлаждаемого тела и экстраполяции температурной шкалы в высокотемпературную область. Используя термометр, заполненный льняным маслом, калиброванный по «температуре зимнего воздуха, когда вода начинает замерзать», взятой за ноль шкалы и «жар крови», взятый за 12 градусов (согласно учению Галена) Ньютон предложил использовать следующую экстраполяционную зависимость для определения температуры плавления изучаемых сплавов:

$$\Theta = 12 \cdot 2^{x-1}, \quad (2.1)$$

где  $x$  – логарифмическое значение температуры, а  $\Theta$  – температура, выраженная в единицах предложенной шкалы [20]. Значения температуры

плавления в конечном итоге, определялись на основании закона охлаждения, предложенного Ньютоном – по времени, необходимому для остывания эталонного железного стержня до температуры человеческой крови.

Следующий революционный шаг в изменение конструкции термометра был сделан в 1703 году Гийомом Амонтоном, которого увлекла мысль при каком охлаждении воздух «перестанет быть упругим», то есть потеряет свой объем. Для этого он сконструировал воздушный термометр собственной конструкции для наблюдения изменения объёма газа от температуры. Он был вынужден перейти на другую жидкость, более подходящую для решения своей задачи – ртуть. Амонтон сумел обеспечить измерения давления постоянного объёма воздуха и положил тем самым начало современным газовым термометрам. В своих исследованиях он первым обнаружил связь температуры и давления, плотности и давления газа. В ходе решения этих проблем Амонтон пришёл к идее абсолютного минимума температуры, позднее развитой в работах Уильяма Томсона (лорда Кельвина). По причине плохой очистки ртути и присутствия водяных паров абсолютный нуль по данным Амонтона соответствовал бы  $-239.5$  градусов по шкале Цельсия. Амонтону принадлежит заслуга чёткого разделения понятия теплоты (количества тепла) и температуры (степени нагретости тела), а также экспериментальное определение постоянства точки кипения воды [29].

Современную форму термометру придал Даниель Габриель Фаренгейт в 1715 году. Он же, наряду со спиртовыми, стал активно использовать ртутные термометры. При этом свои термометры Фаренгейт изготавливал и проверял с немецкой педантичностью. В 1724 году Фаренгейт предложил шкалу температур, которая основывалась на трёх точках: 0 градусов (температура смеси снега, нашатырного спирта и поваренной соли), 32 градуса (температура таяния льда) и 98 градусов (тем-

пература здорового человека). Таким образом, в ряду реперных точек была только одна надёжная точка. Важность трудов Фаренгейта заключается в создании стабильных термометров с воспроизводимыми шкалами, которые стали чрезвычайно популярны и востребованы.

В 1730 году Рене Антуан Реомюр предложил для спиртовых термометров шкалу, в которой одному градусу отвечало расширение спирта на  $1/1000$ , за начало отсчёта была выбрана температура замерзания воды (0), а температуре кипения водно-спиртовой смеси отвечала отметка 80. Однако для изготовления термометров использовались водно-спиртовые смеси различной концентрации, что не способствовало точности калибровки термометров и предопределило вытеснение шкалы при росте популярности ртутных термометров и появлении более удобных шкал. Реомюр также, сопоставляя измерения спиртовых и ртутных термометров, обнаружил в 1734 году зависимость шкалы от свойств термометрической жидкости.

В 1732 году Жозеф-Никола Делиль создал ртутный термометр собственной конструкции и, используя давнюю идею Гюйгенса и опыт Реомюра, настроил ее по точке кипения воды (0 градусов) и точке плавления льда (240 градусов). В 1738 году шкала Делиля была модифицирована Иосией Вейтбрехтом в 150-градусную для устранения избыточности. Термометры Делиля с модифицированной шкалой стали очень популярны в России и использовались вплоть до 40-х годов XIX века. В градусах Делиля измерял температуру и Михайло Васильевич Ломоносов, поменяв местами значения для высшей и низшей реперных точек.

В Европе шкалу, настроенную по точкам кипения воды (0 градусов) и плавления льда (100 градусов), предложил Андрес Цельсий в 1742 году. Причём Цельсий доказал, что температура плавления льда практически не зависит от атмосферного давления, а также с высочайшей точностью установил зависимость температуры кипения воды от атмосфер-

ного давления и предположил, что 0 можно откалибровать, зная на каком уровне относительно моря расположен термометр. В 1745 году Карл Линней, использовавший термометры с предложенной Цельсием шкалой для измерения температуры в своих теплицах, счёл, что было бы удобнее перевернуть эту шкалу. Также поступил и астроном Мартин Штремер. В 1747 году вышла книга Йенса Якоба Берцелиуса «Руководство по химии», в которой он назвал эту шкалу «Цельсиевой». Перевернутая шкала Цельсия стала очень популярной и получила наибольшее распространение в мировой практике измерения температуры.

В 1779 году вышла книга Иоганна Генриха Ламберта «Пирометрия», в которой он описал девятнадцать различных температурных шкал, предложенных и в той или иной степени используемых к тому времени. Слово «пирометр», использованное Ламбертом в качестве названия для своей книги, происходит от греческих слов  $\tau\upsilon\rho$  – «огонь» и  $\mu\epsilon\tau\rho\acute{\epsilon}\omega$  – «измерять» и применялось для обозначения устройств, предназначенных для измерения температуры тел, нагретых выше температуры кипения ртути, то есть когда уже невозможно было воспользоваться традиционным ртутным термометром.

Между тем, несмотря на то, что конструкция термометра Фаренгейта стала классической и не претерпевала далее сколь-нибудь существенных изменений, а введённые им и Цельсием шкалы завоёвывали все большую популярность, продолжалось изобретение термометров для специальных применений.

Так английский метеоролог Джеймс Сикс в 1782 году изготовил U-образный термометр, фиксирующий наибольшую и наименьшую температуры. Он был заполнен спиртом и ртутью, имел две шкалы и два стальных маркера, перемещаемых жидкостью. Когда температура становилась ниже или выше экстремальной величины (положительной или отрицательной), маркеры оставались на месте. Термометры конструкции

Сикса оказались очень удобными для метеорологических наблюдений и активно использовались до появления в недавнем времени цифровых систем регистрации температуры.

В начале XIX века почти одновременно Джоном Лесли и Бенджамином Томпсоном (графом Румфордом) был изобретён дифференциальный термоскоп или дифференциальный воздушный термометр для измерения разности температур между двумя телами или телом и окружающей средой (Рис. 2.3).

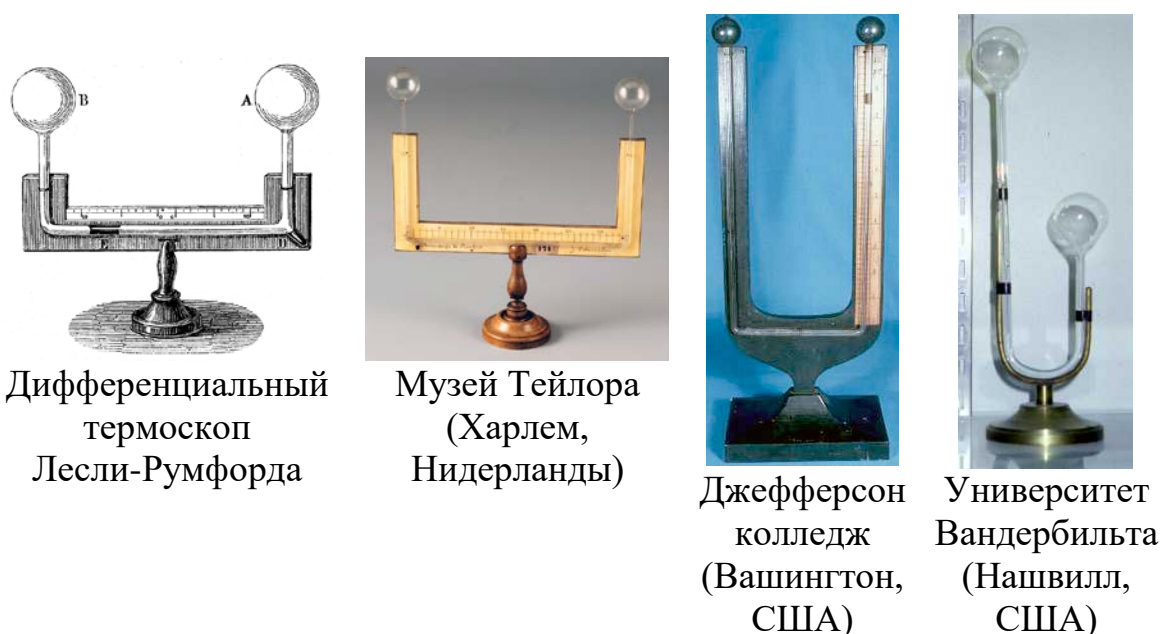


Рис. 2.3 – Конструкция и фотографии дифференциального воздушного термометра (по данным [30–32]).

Экспериментируя с дифференциальным термоскопом, Джеймс Клерк Максвелл в 1859 году пришёл к выводу, что при проведении термометрических измерений необходимо добавить понятие теплового равновесия [33].

В 1848 году произошло знаменательное событие в эволюции температурных шкал – английский физик Уильям Томсон (лорд Кельвин) доказал возможность создания абсолютной (термодинамической) шкалы

температур, ноль которой не зависит от свойств вещества, заполняющего термометр. Точкой отсчёта в «шкале Кельвина» послужило значение абсолютного нуля:  $-273.15$  °С. При этой температуре прекращается тепловое движение молекул. Следовательно, становится невозможным дальнейшее охлаждение тел. За цену деления своей шкалы Томсон принял градус Цельсия. Значение  $-273.15$  °С было получено как обратное от  $0.003661$  – коэффициента расширения газа на градус Цельсия, что точно соответствует текущему принятому значению. Один кельвин равен  $1/273.16$  части термодинамической температуры тройной точки воды ( $0.01$  °С), таким образом, пересчёт температур из шкалы Кельвина в шкалу Цельсия осуществляется по формуле:

$$t_C = t_K - 273.15. \quad (2.2)$$

История появления и использования различных шкал от Фаренгейта, Цельсия и Кельвина до ныне забытых шкал Ньютона, Эджвуда, Дальтона, Ранкина, Рёмера, Реомюра, Амонтонна и многих других исследователей тесно связана с развитием представлений о температуре и теплоте. И по сей день остаются открытыми важные вопросы, например, вопрос стандарта температурной шкалы. Первый стандарт был введён в 1954 году третьей резолюцией X Генеральной конференции по мерам и весам (ГКМВ), которая дала шкале Кельвина современное определение, взяв температуру тройной точки воды в качестве второй опорной точки и приняв, что ее значение составляет ровно  $273.16$  кельвина [34]. В 1968 году на XIII ГКМВ единица измерения термодинамической шкалы была переименована в «кельвин», а обозначением стал «К» (ранее единица называлась «градус Кельвина», а её обозначением был «°К»). Кроме того, величина единицы была определена более явно – как равная  $1/273.16$ . В 2005 году комитет по термометрии установил требования к изотопному составу воды при реализации температуры тройной точки воды, которые были приняты за стандарт Международным комитетом мер и ве-

сов [35]. Зависимость этой величины от чистоты и изотопного состава используемой воды является явным недостатком современного определения кельвина. Для того чтобы устранить этот недостаток в 2011 году на XXIV ГКМВ была принята резолюция, рекомендовавшая переопределить кельвин, связав его величину со значением постоянной Больцмана. При этом предполагается, что значение постоянной Больцмана будет зафиксировано, то есть будет считаться определённым точно [36]. Следствием этого явится то, что кельвин станет равным изменению температуры, которое приводит к изменению энергии, приходящейся на одну степень свободы  $kT$ , то есть (в энергетическом выражении) к  $1.38064852(79) \cdot 10^{-23}$  Дж. В резолюции XXIV ГКМВ также отмечается, что непосредственно после предполагаемого переопределения кельвина температура тройной точки воды останется равной 273.16 К, но при этом её значение приобретёт погрешность и в дальнейшем будет определяться экспериментально.

В 1852 году был изобретён термометр, имеющий над резервуаром ртути сужение и показывающий наибольшую достигнутую температуру. Такие термометры со шкалой Цельсия быстро вошли в медицинскую практику. В 1866 году был создан клинический термометр длиной около 15 см и требующий для измерения всего 5 мин. В 1868 году врач Карл Вундерлих опубликовал результаты более одного миллиона измерений тела 25 тысяч пациентов и заключил, что нормальной для человека является температура от 36.3 до 37.5 °С. Для этих измерений использовался термометр длиной около 30 см, помещаемый подмышку на 20 мин [26].

В 1905 году Эрнст Отто Бекман изобрёл метастатический термометр, позволяющий прецизионно измерять температуру вблизи точек замерзания или кипения растворов. Термометр Бекмана имел небольшую температурную шкалу, отличался высокой точностью относительных измерений и мог перестраиваться на различные диапазоны темпера-

тур. Для перестройки в термометре находились два резервуара с ртутью: нижний и верхний. Путём нехитрой операции переворачивания термометра и нагревания-охлаждения основного (при проведении измерений – нижнего) резервуара можно было разрывать столбик ртути, оставляя в основном резервуаре тот или иной объем ртути. Точность измерения лучших термометров Бекмана достигала 0.001 °С. Сегодня ртутные термометры Бекмана вытесняются электронными, которые уже догоняют их по чувствительности и точности измерений.

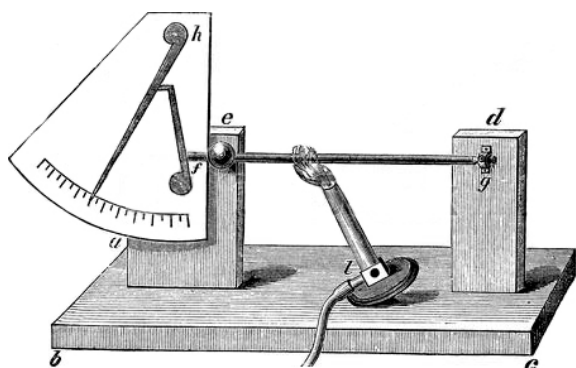
### **2.3. Новые принципы измерения температуры**

С помощью ртутного термометра можно измерять температуру только до точки кипения ртути (356 °С). Для измерения более высоких температур было необходимо изобрести новые принципы измерения и, соответственно, должны были появиться новые приборы, основанные на этих принципах – пирометры.

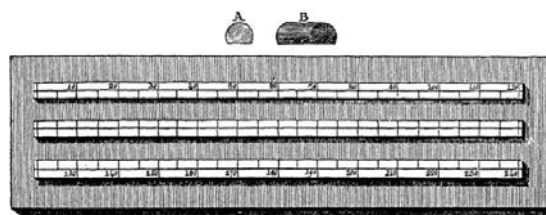
В 1731 году Питер ван Мушенбрук, при проведении опытов по тепловому расширению металлов, изобрёл аппарат, который был использован им для демонстрации эффекта расширения и назвал его пирометром (Рис. 2.4). Пирометр Мушенбрука является по сути одним из первых в истории дилатометров (от лат. *dilato* – «расширять» и греч. μέτρον – «измерять»). Несмотря на отсутствие привязки к температурной шкале, Мушенбрук использовал свой пирометр для определения относительной температуры плавления ряда металлов.

В 1782 году художник-керамист и предприниматель Джозайя Уэджвуд изобрёл пирометр, который представлял собой два глиняных цилиндра с металлическими пластинами, наклонёнными под небольшим углом, со шкалой, разделённой на 240 частей. Цилиндр без подогрева соответствовал нулевой температуре. По сжатию второго цилиндра после отжига глины можно было определить температуру в печи.

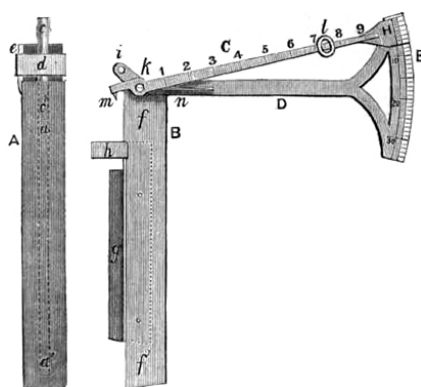




Пирометр Мушенбрука



Глиняный пирометр Уэджвуда



Регистр-пирометр Даниэля  
и инструмент  
для измерения расширения



Конус Зегера

Рис. 2.4 – Конструкции пирометров  
(Иллюстрации с уточнениями взяты из [37–39]).

Поначалу метод и устройства Уэджвуда получили широкое распространение, но после изобретения более точных пирометров вышли из употребления. Так, в 1830 году, Джон Фредерик Даниэль предложил конструкцию регистр-пирометра, основанного на принципе, предложенном в своё время Мушенбруком. В качестве рабочего тела в регистр-пирометре использовался платиновый или железный стержень, который помещался в фарфоровый стакан. При нагревании металлический стержень расширялся и выдавливал из стакана фарфоровый стержень-маркер, который фиксировался в этом положении после охлаждения. Ре-

гистр-пирометр снабжался также специальным инструментом для измерения расширения.

В 1884 году Германом Зегером был предложен способ контроля температуры по деформации конусов или пирамид из смеси силикатов, который, благодаря своей простоте, стал очень популярным средством контроля температуры и огнеупорности материалов на керамических производствах (Рис. 2.4).

Пирометры и термометры, созданные на эффекте температурного расширения твёрдых тел и жидкостей, а тем более пирометры, работающие на эффекте спекания глины, как бы тщательно их ни пытались изготовить, никогда точно не сойдутся в своих показаниях. Причина кроется в фундаментальной особенности конденсированного состояния – химической связи между частицами вещества, использующегося в качестве рабочего тела этих измерительных приборов и принципиальной нелинейности изменения химического взаимодействия при изменении температуры. Между тем ещё в 1780 году Жак Александр Цезарь Шарль показал, что при одном и том же повышении температуры все газы расширяются на одну и ту же величину. В следующем веке это свойство позволило создать инструменты, использующие в качестве рабочего тела механическую смесь частиц – идеальные газы, и нуждающиеся всего в одной реперной точке для своей градуировки. Интенсивные исследования газовых термометров постоянного давления или постоянного объёма (Рис. 2.2) предпринял в 80-х годах XIX века Пьер Шапюи. Основываясь на его результатах, Международный комитет весов и мер принял водородную температурную шкалу, которая использовалась в качестве стандарта более 20 лет, пока в 1911 году не была заменена термодинамической [40].

Девятнадцатый век был особенно богат на открытия новых явлений, которые легли в основу создания новых принципов температурных

измерений. В 1800 году Фредерик Уильям Гершель в поисках способа уменьшения нагрева инструмента, с помощью которого им велись наблюдения Солнца, поставил изящный эксперимент. Расщепив солнечный свет призмой, Гершель провёл измерения температуры различных участков спектра, показал, что она различается. При этом обнаружилось, что самой высокой является температура, фиксируемая термометром, расположенным за пределами оптического диапазона – сразу за красной полосой видимого спектра. Таким образом, им было открыто инфракрасное излучение и сделан вывод о близости природы света и теплового излучения.

В 1821 году Томас Иоганн Зеебек экспериментально обнаружил, что в замкнутой электрической цепи, состоящей из двух последовательно соединённых разнородных проводников, контакты между которыми находятся при различных температурах, возникает электродвижущая сила (ЭДС). Обнаруженный термоэлектрический эффект послужил основой для создания термоэлектрических преобразователей (термопар – Рис. 2.5), которые быстро стали популярными средствами измерения температуры в научных исследованиях, медицине, автоматизированных системах, а высокая локальность области измерения и возможность получения дифференциального сигнала сыграла огромную роль в становлении методов термического анализа. Кроме термоэлектрического эффекта Зеебек, независимо от Гершеля обнаружил, что различные участки солнечного спектра имеют различную температуру.

Спустя несколько лет после открытия термоэлектрического эффекта Антуан Сезар Беккерель создал термопары для измерения температуры почвы, воздуха, животных и растений. В 1826 году Беккерель впервые использовал термопару платина-палладий и с её помощью в 1835 году измерил температуру различных частей человеческого тела. Сегодня к самым распространённым можно отнести хромель-

алюмелевые, хромель-капелевые, платинородий-платиновые и вольфрам-рениевые термопары, покрывающие широкий диапазон температур (от  $-180$  до  $2350$  °C).

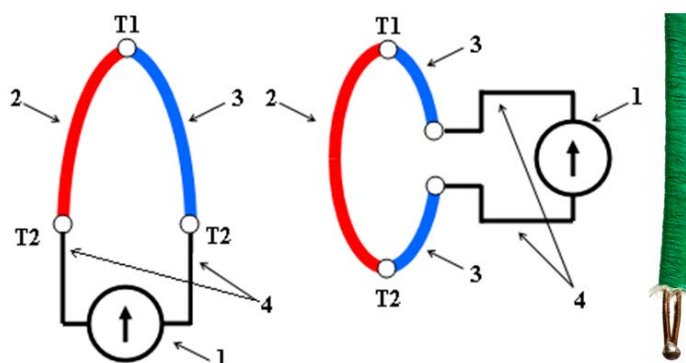


Рис. 2.5 – Схемы включения термопары и фотография горячего спая (по данным [41,42]).

1 – милливольтметр; 2, 3 – термоэлектроды; 4 – соединительные провода; T1 и T2 – температура «горячего» и «холодного» спаев термопары.

В 1821 году Гемфри Дэви обнаружил, что металлы имеют положительный температурный эффект электрического сопротивления, а платина более других подходит для измерения температуры. В 1833 году Майкл Фарадей, изучая свойства сульфида серебра, отметил, что это соединение обладает очень необычными электрическими свойствами, а его сопротивление сильно падает с увеличением температуры. Это было первое документально подтверждённое наблюдение полупроводникового материала в истории и, заодно, открытие первого термистора. Первый платиновый электрический термометр, работающий на этом принципе, был создан Карлом Вильгельмом Сименсом и продемонстрирован им в 1871 году при прочтении Бейкеровской лекции. Математическое описание температурной зависимости сопротивления платинового электриче-

ского термометра было предложено Хью Лонгбурном Календаром, уточнено М. С. Ван Дюзеном и опубликовано в 1925 году. Технология полупроводниковых материалов развивалась гораздо медленнее, чем металлических и первый коммерчески успешный термистор появился лишь в 1930 году благодаря усилиям Самюэля Рубена. Конструкции распространённых термометров сопротивления приведены на Рис. 2.6.



Термометры сопротивления в различных конструктивных исполнениях

Рис. 2.6 – Конструкции термометров сопротивления и фотографии термометров сопротивления (по данным [43]).

К основным преимуществам термометров сопротивления следует отнести высокую точность измерений (в некоторых случаях достигающую до  $0.0001\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) и линейность характеристики.

Наблюдения Гершеля и Зеебека, выявившие взаимосвязь тепла и света, положили начало новому разделу – бесконтактной термометрии. До ее появления все термометры были контактными, т. е. их чувствительные элементы должны были находиться в тепловом равновесии с

образцом. Бесконтактные измерения лишены этого недостатка. Один из первых оптических пирометров был создан в 1886 году французским физикохимиком и металлургом Анри Луи Ле Шателье. В основе оптического метода измерения температуры лежит визуальное определение температуры нагретого тела, путём сравнения его цвета с цветом эталонной нити накала (т. н. яркостные пирометры). Недостатком яркостных пирометров является необходимость их калибровки по степени черноты излучающего тела. Через некоторое время были разработаны пирометры, лишённые этого недостатка. Измерение температуры в них основывается на результатах сравнения теплового излучения объекта в различных спектральных диапазонах (пирометры спектрального отношения или цветовые пирометры). Также существуют пирометры, определяющие температуру объекта путём измерения испускаемых им тепловых лучей (радиационные пирометры или ардометры).

## **2.4. Важные вехи дальнейшего развития**

### **2.4.1. Фотопластинка Ле Шателье**

Исходной точкой появления принципа термического анализа можно считать 1887 год, когда Ле Шателье предложил новый способ испытания глинистых минералов. Небольшая проба глины с равномерной скоростью 100 градусов в минуту нагревалась до температуры 1300 К. В пробе размещалась термопара, к клеммам которой был подключён гальванометр. Ле Шателье наблюдал за тем, в какой степени температура пробы следует темпу ее нагревания, регистрируя изменения фотографированием узкой световой полосы, отражённой на фотопластинку от зеркала гальванометра, освещаемого вспышками от искровых разрядов через равномерные промежутки времени (Рис. 2.7).

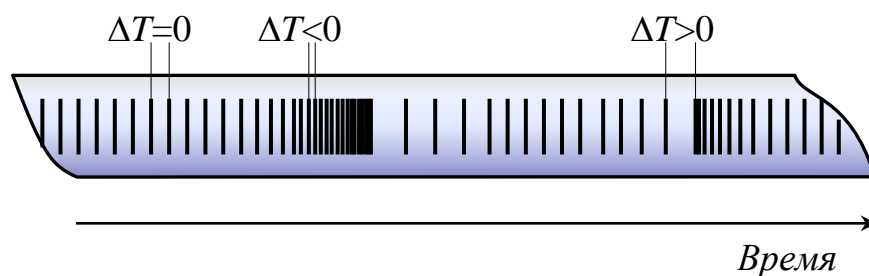


Рис. 2.7 – Фотопластинка Ле Шателье.  $\Delta T$  – разница температуры между пробой и печью.

#### 2.4.2. Метод дифференциальной температуры Робертс-Остина

В 1899 году Уильям Чандлер Робертс-Остин предложил использовать для регистрации температурных изменений две термопары, одна из которых располагалась непосредственно в образце, а вторая в эталонном блоке, расположенном в печи рядом с образцом. Предложенный метод, названный им методом дифференциальной температуры, оказался более чувствительным к малым изменениям температуры в образце, чем метод Ле Шателье [44].

#### 2.4.3. Термический анализ Таммана

В 1903 году Густав Генрих Иоганн Аполлон (Густав Генрихович) Тамман в своей работе «Кристаллизация и плавление: вклад в преподавание изменения физического состояния» впервые использовал термин «термический анализ» [44]. Следует отметить, что Тамман внёс значительный вклад как в создание новых способов достижения высоких температур, так и в теорию и практику термического анализа. Широко известны высокотемпературные печи конструкции Таммана («печи Таммана»), оснащённые угольными нагревателями и позволяющие достигать температур вплоть до 2500 °С в условиях вакуума, восстановительной или инертной атмосферы [45]. При исследовании взаимодействия паров йода с серебром Тамманом был установлен параболический закон

роста оксидной плёнки на поверхности металлов (кинетическая модель Таммана). С 1885 по 1907 годы Тамман провёл цикл работ по изучению теплоёмкости растворов, который положил начало длительному увлечению представлением о сильном сжатии воды в окружении ионов как основной причине понижения теплоёмкости при растворении электролита в воде. В работах, посвящённых изучению законов, управляющих кристаллизацией и плавлением, Тамман описал результаты исследования влияния вязкости расплавов на их способность к образованию стёкол. При возрастании степени переохлаждения вязкость расплавов возрастает сначала медленно, потом чрезвычайно быстро, но всегда оставаясь непрерывной функцией от температуры. Процесс заканчивается переходом первоначально жидкого расплава в твёрдое хрупкое стекло. Этот процесс можно исследовать, например, посредством наблюдения скорости падения маленьких металлических шариков в вязких расплавах при постоянных температурах. Таким образом, в первом приближении можно найти обратно пропорциональную зависимость между скоростью падения шарика и вязкостью расплава. Используя специально сконструированную печь, в которой нагревались порошкообразные материалы и фиксировались величины механического момента мешалки, прокручивающейся в этом порошке с определённой скоростью, Тамманом была открыта эмпирическая закономерность, устанавливающая связь между температурой начала активного слипания частиц и температурой плавления вещества  $T_{\text{melt}}$ , из которого они состоят. Эту температуру

$$T_{\text{T}} = \frac{2}{3} T_{\text{melt}} \quad (2.3)$$

стали называть «температурой Таммана». Тамман связал ее с активацией процесса диффузии в твёрдом теле. Хотя данные характеристические температуры могут служить только для приближенной оценки реакционной способности твёрдых веществ, так как имеют различные значения



для металлов, ионных и ковалентных решёток с индивидуальными колебаниями в пределах каждой группы (что было показано самим Тамманом), такая оценка часто оказывается весьма полезной [46]. Впоследствии эмпирическая зависимость (2.3) температуры Таммана от температуры плавления получила дополнительную трактовку. Было показано, что такой же характер зависимости имеет значение температуры плавления поверхностной (двумерной неавтономной) фазы ( $T_{m2n}$ ) от температуры плавления объёмной фазы вещества [47]:

$$T_{m2n} = \gamma T_{melt}, \quad (2.4)$$

где  $\gamma$  варьируется в зависимости от вида вещества: как правило, для большой группы веществ  $\gamma = 0.5 \div 0.75$ .

#### 2.4.4. Пирометр Курнакова

В 1904 году Николай Семёнович Курнаков существенно модифицировал методы Робертса-Остина и Ле Шателье, предложив автоматизированное устройство для записи кривых нагревания (Рис. 2.8). Пирометр Курнакова был компактным удобным в использовании инструментом и получил широкое распространение в России.

#### 2.4.5. Термовесы Хонды

Первым непрерывное измерение изменения веса образца при изменении температуры реализовал в 1915 году Котаро Хонда (Рис. 2.9). Хонда при проведении своих исследований использовал квазиизотермический цикл нагревания – температура печи в процессе изменения массы оставалась постоянной. Цикл исследования образца в термовесах Хонды занимал более 10 часов. Его работы стали классическими в области термогравиметрии.

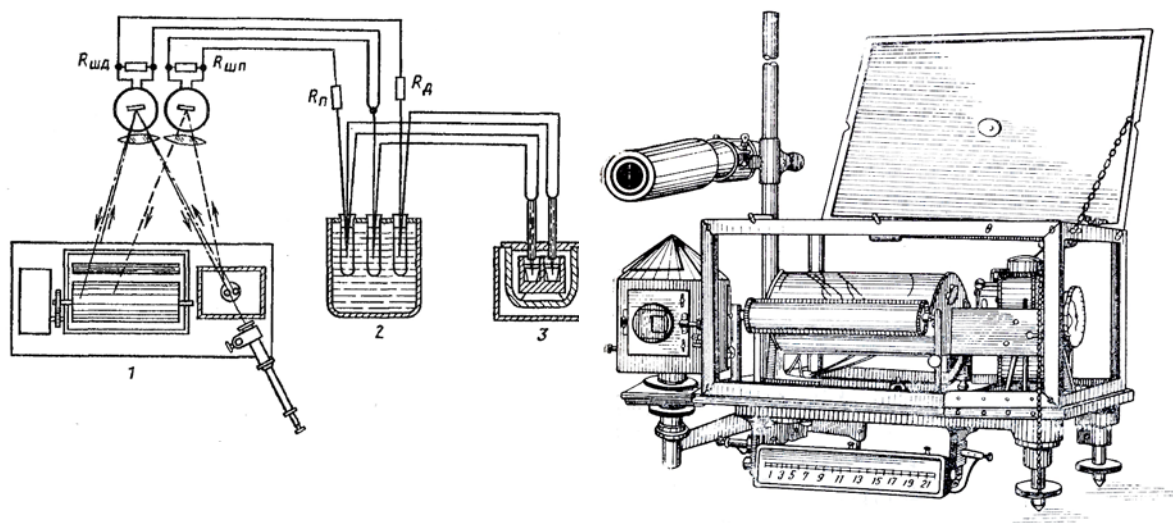


Рис. 2.8 – Схема установки дифференциально-термического анализа и внешний вид пирометра Курнакова [48,49].

1 – пирометр Курнакова; 2 – термостат; 3 – печь с образцом и эталоном.

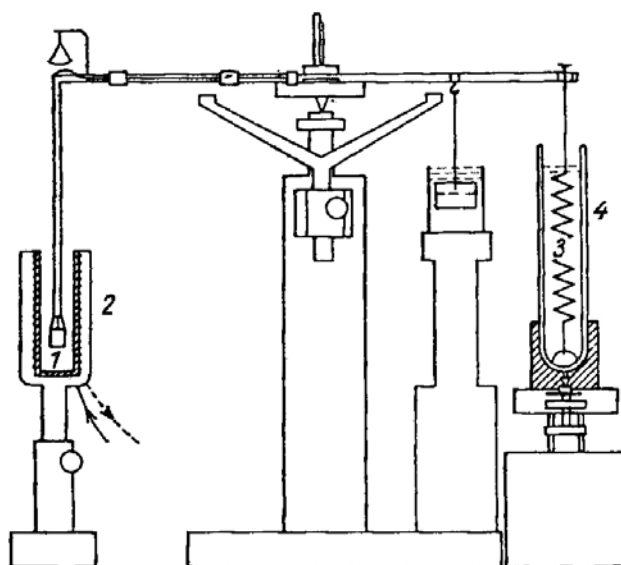


Рис. 2.9 – Схема термовесов Хонды.

1 – тигель с образцом; 2 – печь; 3 – стальная спираль;  
4 – сосуд Дьюара с маслом [44].

#### 2.4.6. ИЮПАК и стандартизация терминов и методов

В 1919 году был учреждён ИЮПАК – Международный союз теоретической и прикладной химии (<https://iupac.org/>). Благодаря работе ИЮПАК в химической науке появились и используются общепринятые международные стандарты терминов, значений, методов и методик. В рамках ИЮПАК действует учреждённая в 1965 году Международная конфедерация термического анализа и калориметрии (ИКТАК) целью деятельности которой является обеспечение международного взаимопонимания и кооперации в области термического анализа и калориметрии посредством организации международных конгрессов и работы научных комитетов (<http://www.ictac.org/>).

#### 2.4.7. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)

В 1952 году Л. М. Кларбру с коллегами была предложена идея, основанная на нагревании эталона и образца с заданной скоростью при сохранении их температур одинаковыми и измерении компенсирующего теплового потока, поддерживающего температуру образца в пределах заданной программы. В 1964 году метод был усовершенствован Е. Ватсоном с коллегами, и оборудование доведено до серийного производства.

#### 2.4.8. Появление специализированных журналов и конференций

В 1965 году ИКТАК провёл первую международную конференцию по термоанализу. В 1968 году прошла вторая, после чего она стала проходить регулярно каждые два года. В 1969 году был учреждён журнал *Thermal analysis*, а в 1970 – *Thermochimica Acta*.

#### 2.4.9. Дериватограф Пауликов

В 1958 году Ф. Паулик, Дж. Паулик и Л. Эрдеи предложили идею совмещения методов дифференциально-термического анализа и термо-

весов в одном приборе. Созданное Пауликами оборудование, реализующее предложенный принцип, стало очень популярным и получило собственное название – дериватограф [44]. С этого времени начали регулярно появляться приборы термического анализа, сочетающие несколько каналов измерения, основанных на различных методах и подходах.

#### 2.4.10. Переход на микро и наноуровень

Новые научные направления ставят перед термическим анализом новые задачи и предоставляют новые возможности. Активно развиваются методы локального анализа. Повышается чувствительность и прецизионность оборудования. Необходимость этих изменений диктуется особенностями, проявляющимися при переходе объектов исследования к нанометровому масштабу. В качестве примера такого оборудования можно привести атомно-силовые микроскопы с контролем температуры образца и температуры зонда.

## **Заключение к главе 2**

В данном разделе мы кратко рассмотрели историю развития представлений человека о природе тепла и холода. Вслед за философскими размышлениями последовали попытки создания инструментов, позволяющих, сначала на качественном уровне, а потом и количественно, определять «степень нагретости» объектов изучения, а также отслеживать происходящие с ними и в них изменения в зависимости от температуры окружающей их среды. В конечном итоге развитие теории и инструментального обеспечения привело к появлению удобного и очень информативного направления – термического анализа, позволяющего существенно расширить возможности исследования индивидуальных веществ и их смесей, а также служить одним из ключевых методов при

создании и исследовании свойств новых материалов. Термические методы анализа продолжают динамично развиваться и по сей день. Необходимость исследования тонких эффектов, например, вопросов нестехиометрии соединений или влияния дисперсности на свойства при исследовании наночастиц и наноматериалов, требует повышения точности и чувствительности различных информационных каналов аппаратуры термического анализа. Возрастающие требования к комплексности информации о свойствах и функциональных характеристиках новых материалов приводят к необходимости добавления новых сопряжённых методов и методик. Так что можно не сомневаться, что история развития термических методов анализа будет продолжаться и принесёт ещё много сюрпризов и пользы для пытливых умов и развития всей нашей цивилизации.

### **Контрольные вопросы**

1. Что заставило человека задуматься о природе тепла и холода?
2. В чем преимущества и недостатки использования газов, жидкостей и твёрдых веществ в составе приборов и устройств для измерения температуры?
3. Предскажите свойства вещества, которые потенциально могли бы быть использованы в устройствах для термометрии. Обоснуйте ваши предложения.
4. Какие сочетания методов Вам кажутся перспективными для развития термических методов анализа? Почему Вы так считаете и почему до сих пор таких приборов не появилось?

### **3. АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ, ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ, ПРОЦЕДУРЫ ТЕРМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА**

В данной главе рассматриваются особенности аппаратурного оформления современных термических методов исследования веществ и материалов, а также некоторые экспериментальные результаты, полученные как авторами коллектива, так и другими специалистами в области термических методов анализа. В главе особое внимание уделяется попытке расширения понятия «термического метода» с целью показать, что при комплексном подходе из термического эксперимента можно извлечь существенно больше информации о структуре и свойствах исследуемых объектов, о природе и характере происходящих с изменением температуры превращений, чем принято думать. Дополнительная информация может быть получена как при классическом термическом эксперименте с помощью измерения, например, состава газовой фазы в процессе дифференциально-термического анализа, так и путём проведения ряда экспериментов по определению зависимостей других свойств, например, магнитных, от температуры.

#### **3.1. Дифференциально-термический анализ (ДТА)**

Измерительная часть приборов для термического анализа по методу ДТА состоит обычно из трёх термопар (Рис. 3.1). Одной из них (термопара № 3) измеряется температура печи, а остальными двумя (включёнными навстречу друг другу) термопарами при помощи высокочувствительного гальванометра измеряется разность температур между печью и пробой. Последняя помещается в одно из трёх отверстий блока держателя пробы и в неё укладывается спай термопары № 1. Спаи второй и третьей термопар, измеряющих температуру печи, окружают инертным веществом, не претерпевающим изменений под влиянием тепла в рабочем температурном диапазоне, но создающим условия теп-

лопередачи, почти тождественным условиям, в которых находится исследуемое вещество.

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, сопровождающееся тепловым эффектом. С этого момента, в зависимости от того, является ли реакция экзотермической или эндотермической, начинается, соответственно, повышение или снижение температуры пробы.

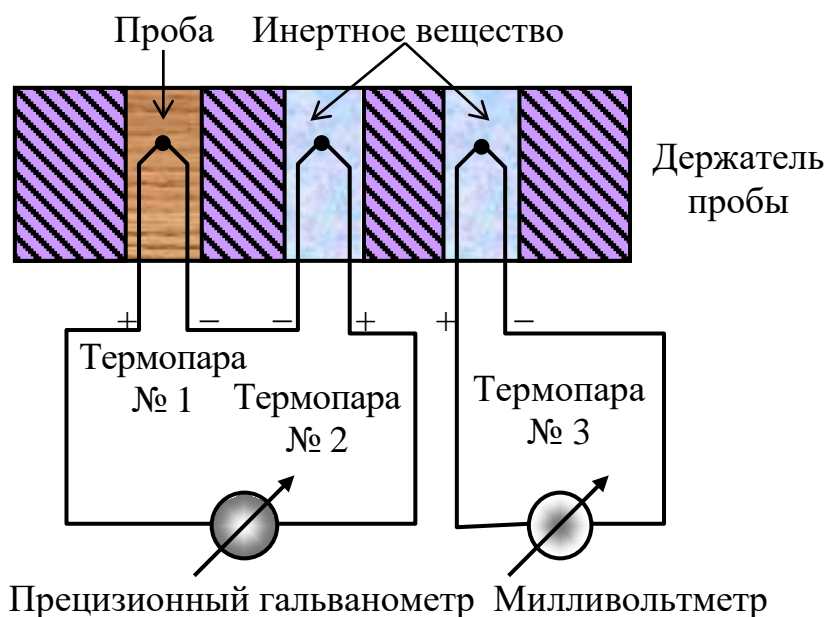


Рис. 3.1 – Дифференциальная схема термического анализа.

Таким образом, разность потенциалов между полюсами первой термопары останется неизменной или же начнет повышаться быстрыми темпами. Поскольку эта разность не будет компенсироваться равномерно увеличивающимся напряжением второй термопары, 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 градусов), и полученные таким способом данные изображают графически, то получают кривые, подобные графику, представленному на Рис. 3.2, б. 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 базовой (нулевой) линией, которая была бы получена, если бы в исследуемом веществе не произошло термических превращений. Кривые ДТА условно принято строить так, чтобы эндотермические максимумы были направлены вниз от базовой линии, а экзотермические максимумы – вверх. Термические превращения характеризуются как пиковыми температурными значениями (точки *b* на Рис. 3.2, б), так и температурами начала (точка *a*) и конца (точка *c*) термического процесса. В случае если процессы следуют настолько близко друг к другу, что происходит наложение пиков, то обычно используют другие методики измерения и/или прибегают к методам математической обработки кривых ДТА.

Кривые ДТА на практике регистрируются автоматически. Разностный сигнал с термопар подаётся на какое-либо регистрирующее устройство, фиксирующее его величину через определённый 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 и сегодня, хотя принцип измерения у него далёк от совершен-



ства. 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 Л. Берг, Р. Смит и Дж. Баршад. Идея же измерения температуры в самом исследуемом материале долгое время оставалась нереализованной.

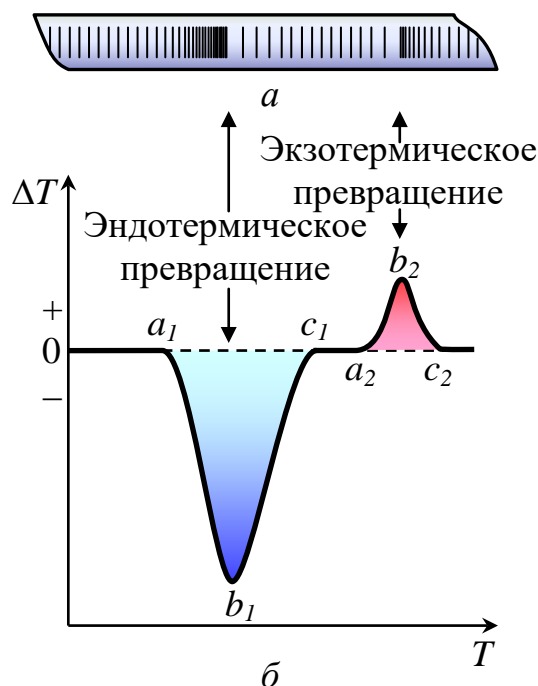


Рис. 3.2 – Сравнение фотопластинки Ле Шателье (а) и современной термограммы (б).  $T$  – температура в печи,  $\Delta T$  – разница температуры между пробой и печью.

С самого начала создания этого метода специалисты стремились использовать кривые ДТА для определения количественных соотношений. Количественные оценки кривых ДТА научно обосновывались исследователями С. Спейлом, Л. Беркельхаммером, Дж. Паском и Б. Дэйвисом, а попытки усовершенствования метода нашли отражение в работах П. Керра и Дж. Кульпа, Дж. Баршада, Л. Берга, М. Фельдвари-

Вогль, Б. Клибурски и многих других [50]. Предметом поиска являлись зависимости между высотой пика кривой ДТА и содержанием искомого компонента в пробе. Основанием количественной оценки в настоящее время является площадь, ограниченная пиками на кривой ДТА и нулевой (базовой) линией установки. 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 %. Повысить точность количественного определения теплового эффекта можно, увеличив точность определения разности температур между пробой и инертным веществом. На практике это достигается методами усиления сигнала ДТА путём замены термопар № 1 и № 2 Рис. 3.1) на блоки термопар или применения электронных методов усиления. Развитие метода ДТА в направлении повышения точности количественного определения тепловых эффектов привело к созданию нового метода исследования – дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

### 3.2. Термогравиметрия (ТГ)

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 резуль-

таты 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* (Рис. 3.3), непрерывно регистрирующих изменение массы пробы.

Принцип работы термовесов следующий. Пробу помещают в тигель, 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 подключён милливольтметр, и время от времени (например, каждые 5 градусов) масса образца фиксируется.

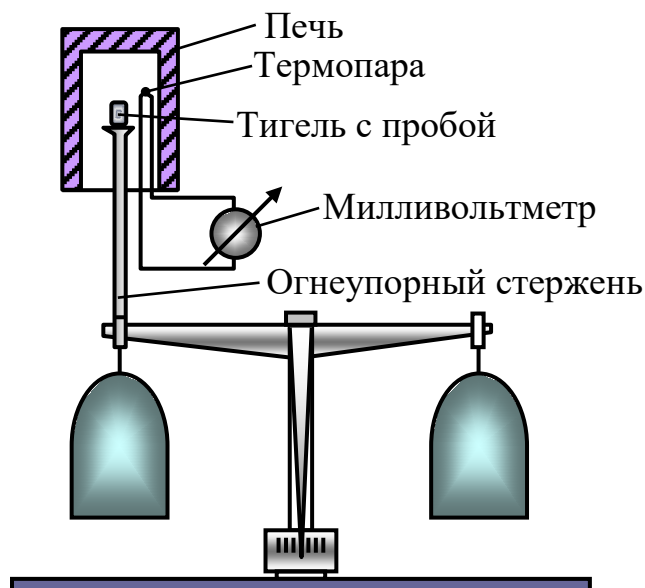


Рис. 3.3 – Схема устройства термовесов.

Графически изображённые результаты измерения дают термогравиметрическую кривую (Рис. 3.4). 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.

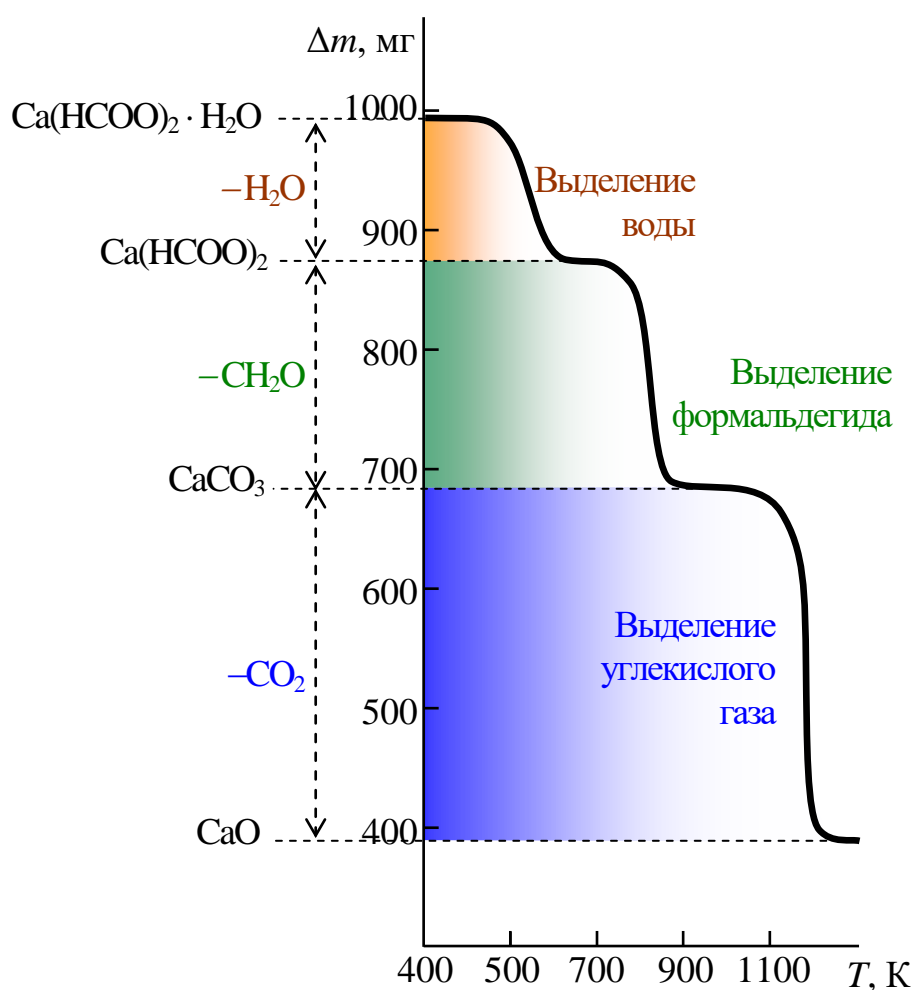
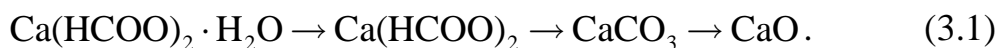


Рис. 3.4 – Термогравиметрическая кривая разложения осадка формиата кальция.

На основании кривой ТГ можно судить о том, каким образом изменялась при нагревании масса пробы, например, при каких температу-

рах и на сколько миллиграммов менялась масса пробы осадка формиата кальция, а следовательно, при каких температурах происходили химические превращения:



Степень изменения массы определяется в зависимости от типа термовесов с точностью от  $10^{-2}$  до  $10^{-7}$  % при массе навески от 5 г до единиц мкг, поэтому на основании результатов измерения можно производить точные стехиометрические расчёты.

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 К. Хонда в 1915 году (подраздел 2.4.5). 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, снабжённые жидкостным, воздушным или электромагнитным затуханием; электронные весы на пьезоэлементах. Применение последнего принципа позволяет достичь наилучших результатов, например, в установке STA 449 F1 Jupiter фирмы «Netzsch» разрешение сигнала ТГ составляет  $25 \cdot 10^{-9}$  г в диапазоне взвешивания 5 г.

Как изучение процессов, происходящих при нагревании глинистых минералов и пород, потребовало широкого распространения и развития метода ДТА, так и нерешённые вопросы определения постоянного состава осадков ускорили распространение метода термогравиметрии.

Для исследования же иных вопросов последний метод долгое время применялся очень редко.

На проблему термической обработки осадков обратили в своё время внимание В. Винклер, а затем Е. Шулек и Т. Больдижар. Они указали на то, что многие осадки могут быть высушены при комнатной температуре простой продувкой воздухом. Но эксперименты ставились с помощью простых опытных приспособлений, доступных в то время, и экспериментаторы не смогли доказать правоту своего предположения. Лишь после распространения термогравиметрии стало возможным проведение количественных исследований в этой области. Так, К. Дюваль и его сотрудники в 1946 году исследовали около 1000 аналитических осадков с помощью термовесов системы П. Шевенара, Х. Ваше и Р. де ла Тюллая. При проведении измерений выбирались 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 разложения данного вещества. Иными словами, лабораторию К. Дюваля интересовали в первую очередь горизонтальные участки термогравиметрической кривой. С точки зрения поставленной ими цели менее важным было то, каким образом происходили отдельные процессы разложения, 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 сразу друг за другом, либо протекают параллельно, или же чередуются реакции с большими и небольшими изменениями массы, метод термогравиметрии оказывается неопределённым 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 быстро и в узких температурных пределах, поэтому близкие друг за другом реакции лучше отделяются друг от друга.

Эти же проблемы вынудили М. Преттре, Б. Имелика, Л. Баланшена и М. Петижана разработать новый статический метод термогравиметрии, который был назван ими методом *ступенчатого изотермического нагревания*. Такой метод испытания, несмотря на применение в нем автоматически работающих 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, шли отдельно от реакций, протекающих при более высокой. Полученные кривые показывают резкие и определённые 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 динамических термогравиметрических измерений. В случае проведения термограви-

метрических испытаний в вакууме термограммы также имеют свои особенности.

Точно так же только в определённых случаях мог применяться и метод, предложенный Н. Жибо и Б. Железо. При разработке своего метода они использовали тот факт, что температуры разложения двух соединений, разлагающихся с образованием одного и того же газообразного продукта, смещаются в сторону более высоких температур по-разному в зависимости от концентрации образующегося газа в атмосфере печи. Если, например, исследуется разложение двух карбонатов в атмосфере углекислого газа, то полученная этим способом термогравиметрическая кривая с гораздо лучшим разрешением показывает интервалы разложения отдельных составных частей.

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

### 3.2.1. Дифференциальная термогравиметрия

В. де Кейзер искал свой, совсем иной путь для устранения трудностей оценки кривой ТГ. Им был разработан *дифференциальный метод*, во многом подобный методу ДТА. В. де Кейзер укрепил на оба конца коромысла весов (Рис. 3.5) по одному тиглю для пробы. На коромысле весов он также установил зеркальце и с помощью отражённого от последнего светового сигнала фотографически регистрировал 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 градуса от температуры другой. В результате этого тождественные реакции в пробах происходили друг относительно друга со смещением во времени.



Весы де Кейзера по сути дела обнаружили фазовый сдвиг (Рис. 3.6). 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 градуса начиналось разложение и во втором тигле (точка *a* на кривой 2).

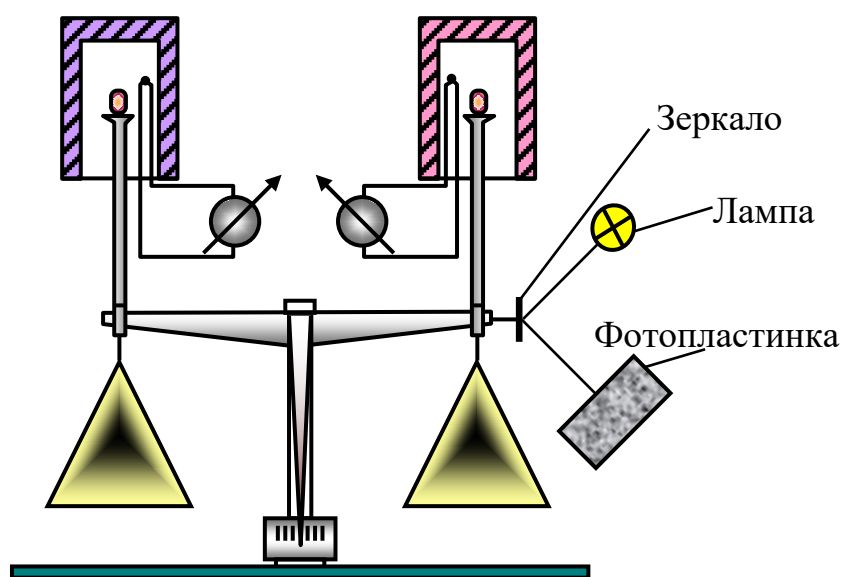


Рис. 3.5 – Дифференциальный метод де Кейзера.

Равновесное положение весов определялось результирующей двух моментов вращения противоположного направления – непрерывно изменяющейся величиной. Таким образом, сначала 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. 3.6). 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.

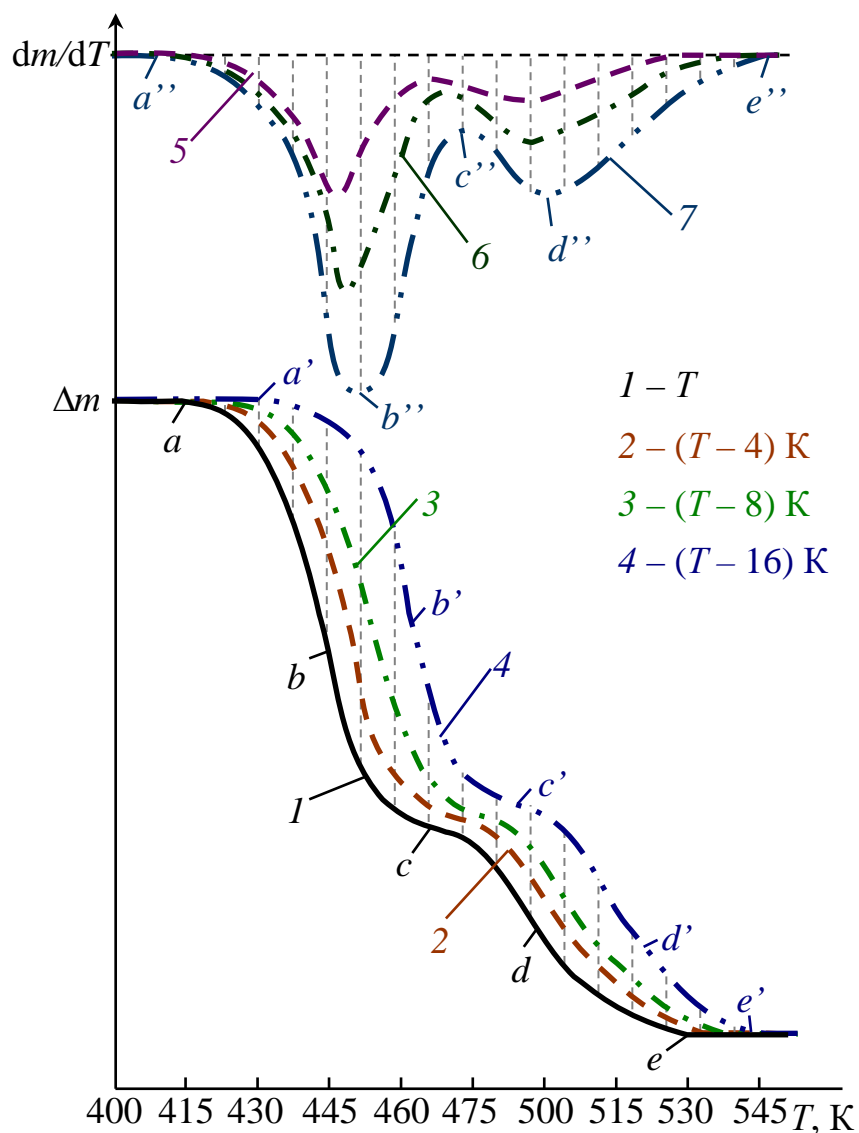


Рис. 3.6 – Результаты исследований методом де Кейзера.  
 $\Delta m$  – изменение массы,  $dm/dT$  – дифференциальный сигнал  
 изменения массы.

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 В. 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 отражённый от зеркальца весов световой сигнал записал на фотоплёнке 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. 3.6. Здесь изображены кривые изменения массы (кривые 1 и 2), относящиеся к температурным значениям  $T$  и  $(T - 4)$  К, а также их разность (кривая 5). Кроме того, на рисунке представлены кривые, которые могли бы получиться при разности температур двух печей не в 4 К, а в 8 К (кривые 3 и 6) или в 16 К (кривые 4 и 7). Как следует из анализа данных, проиллюстрированных на Рис. 3.6, 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 процессов разложения. В предложенном методе неблагоприятным моментом является то, что аппаратом записывается только «разностная» кривая, а кривая ТГ должна определяться отдельным испытанием.

### 3.2.2. Деривативная термогравиметрия

Затруднительность выполнения оценки термогравиметрических кривых вынудила Ф. Паулика, И. Паулика и Л. Эрдеи в 1954 году приступить к разработке метода *деривативной термогравиметрии*. Вначале они попытались выполнить графическое дифференцирование кривой ТГ. Были установлены значения изменения массы между отдельны-

ми, 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 существующем в то время уровне развития вычислительной техники исключительно затруднительным и неточным. Поэтому изобретатели сконструировали установку для инструментального определения производной кривой ТГ, работающую на принципе индукции (Рис. 3.7).

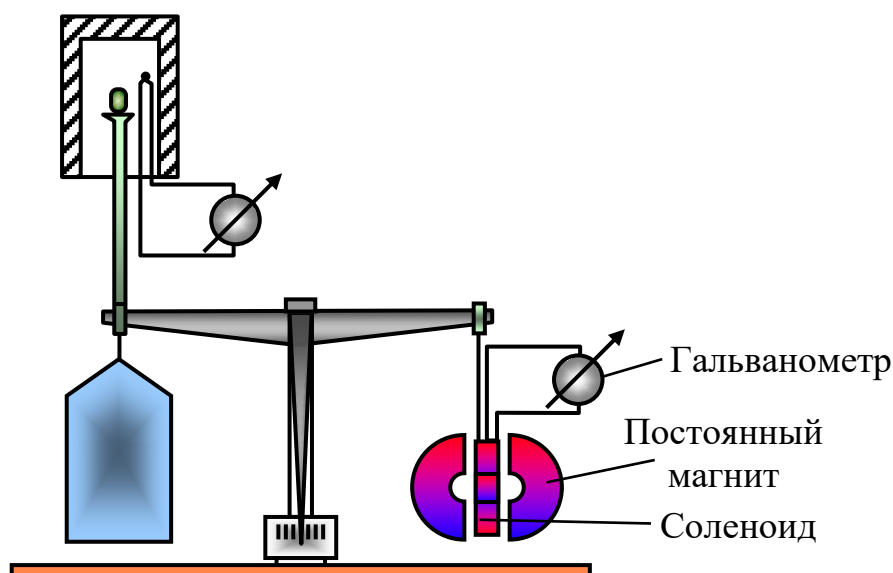


Рис. 3.7 – Деривативная установка Ф. Паулика, И. Паулика и Л. Эрдеи.

С коромысла термовесов одна чашка была удалена и вместо неё подвешена катушка с большим числом витков, которая помещалась в гомогенное поле двух подковообразных постоянных магнитов и подключалась к клеммам гальванометра высокой чувствительности. При движении весов вместе с ними движется и катушка, витки которой пересекаются силовыми линиями магнита. Как следствие, в катушке возникает ток, сила которого пропорциональна скорости движения. Изме-

ния силы индуцированного тока фиксируются отклонением гальванометра. Таким образом, посредством этого простого устройства оказалось возможным точно определить наряду с кривой ТГ и её производную (скорость отклонения весов).

Испытания этой конструкции были выполнены таким образом, что при повышении температуры, наблюдаемой посредством милливольтметра, подключённого 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. 3.8.

Проведённые испытания показали, что истолкование основной кривой значительно облегчается одновременной записью *деривативной термогравиметрической кривой* (ДТГ). Анализ последней даёт более полную и правильную картину происходящих в пробе термических превращений. Следующие почти непрерывно друг за другом процессы на кривой термогравиметрии смешиваются, в то время как на деривативной кривой они чётко разделены.

### 3.3. 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 расчёты или вычисления процентного содержания. Исходя из перечисленных возможностей упомянутых методов возникла идея их одновременного использования для изучения превращений в веществе, происходящих под действием повышенных темпера-

тур. Установка, в которой впервые были совмещены различные варианты термического метода анализа – ДТА, ТГ, ДТГ, – получила название *дериватографа*.

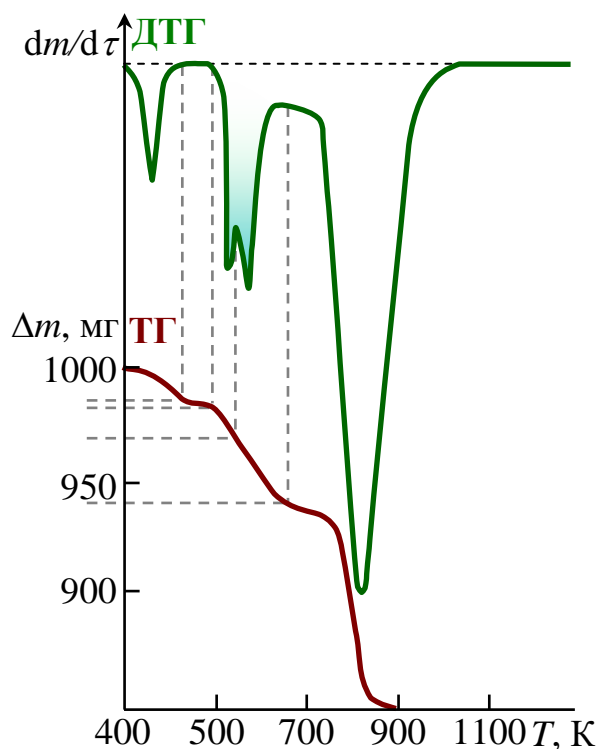


Рис. 3.8 – Результаты исследований, проведенных на деривативной установке.

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 затруднительным. Ф. Паулик, И. Паулик и Л. 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 ме-

сторождения «Нежа» (Рис. 3.9). Пунктирные линии изображают кривые, полученные по отдельности аппаратами ДТА и ТГ, а непрерывные – кривые, полученные с помощью дериватографа). 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 (Рис. 3.9).

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 градусов 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.

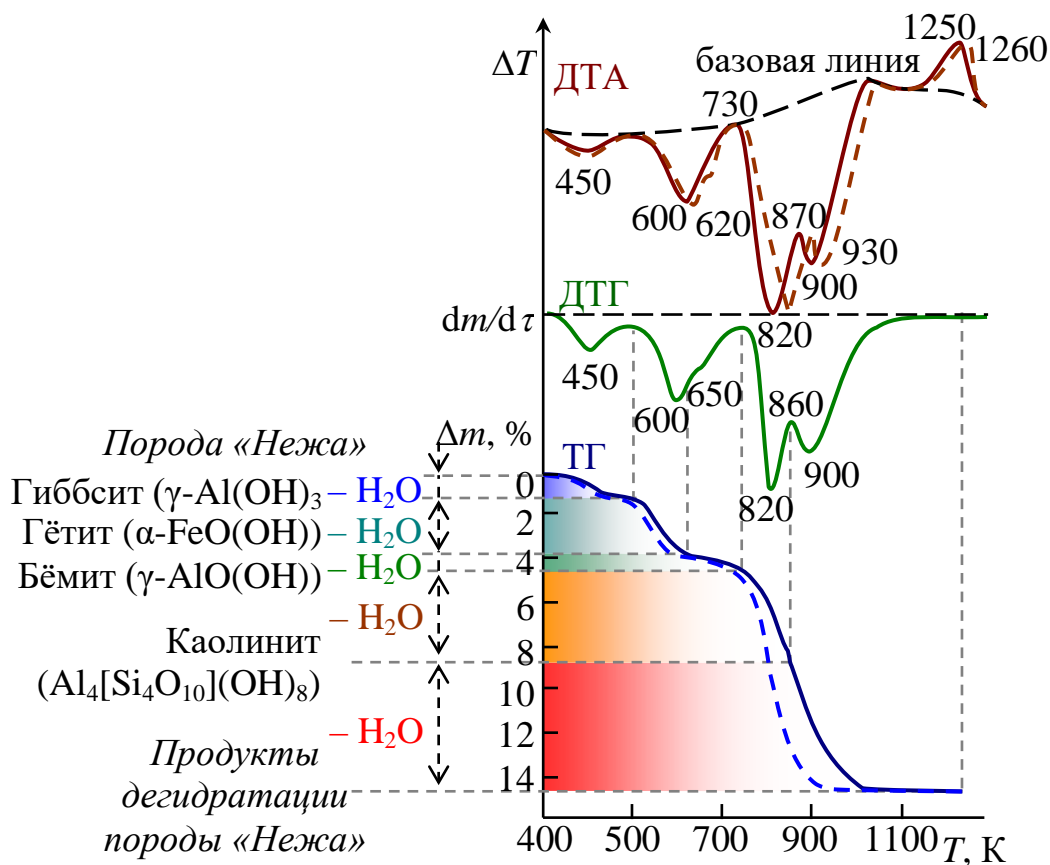


Рис. 3.9 – Сопоставление результатов разрозненных (штриховые кривые) и совмещённых исследований (сплошные кривые).

Ещё 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 (Рис. 3.9). 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 уплотнённого 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 газообраз-



ных 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 устройства, в котором были объединены методы ДТА, ТГ, ДТГ.

В связи с тем, что одновременное измерение изменений массы и энтальпии обещало большие преимущества, были начаты работы по созданию такого прибора. В 1958 году Ф. Паулик, И. Паулик и Л. Эрдеи предложили конструкцию устройства для проведения синхронного комплексного термического анализа, посредством которого внутри одной пробы измерялась температура и, одновременно, измерялись изменение массы, скорость изменения массы и изменение энтальпии исследуемого вещества (подраздел 2.4.9). Позднее в установку была добавлена возможность проведения квазиизотермических и квазиизобарных ТГ-исследований до температур 1500 °С. Принципиальная схема нового устройства, названного создателями *дериватографом*, приведена на Рис. 3.10.

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 диф-

ференциальным трансформатором, прикреплённым ко второму коромыслу весов (Рис. 3.10).

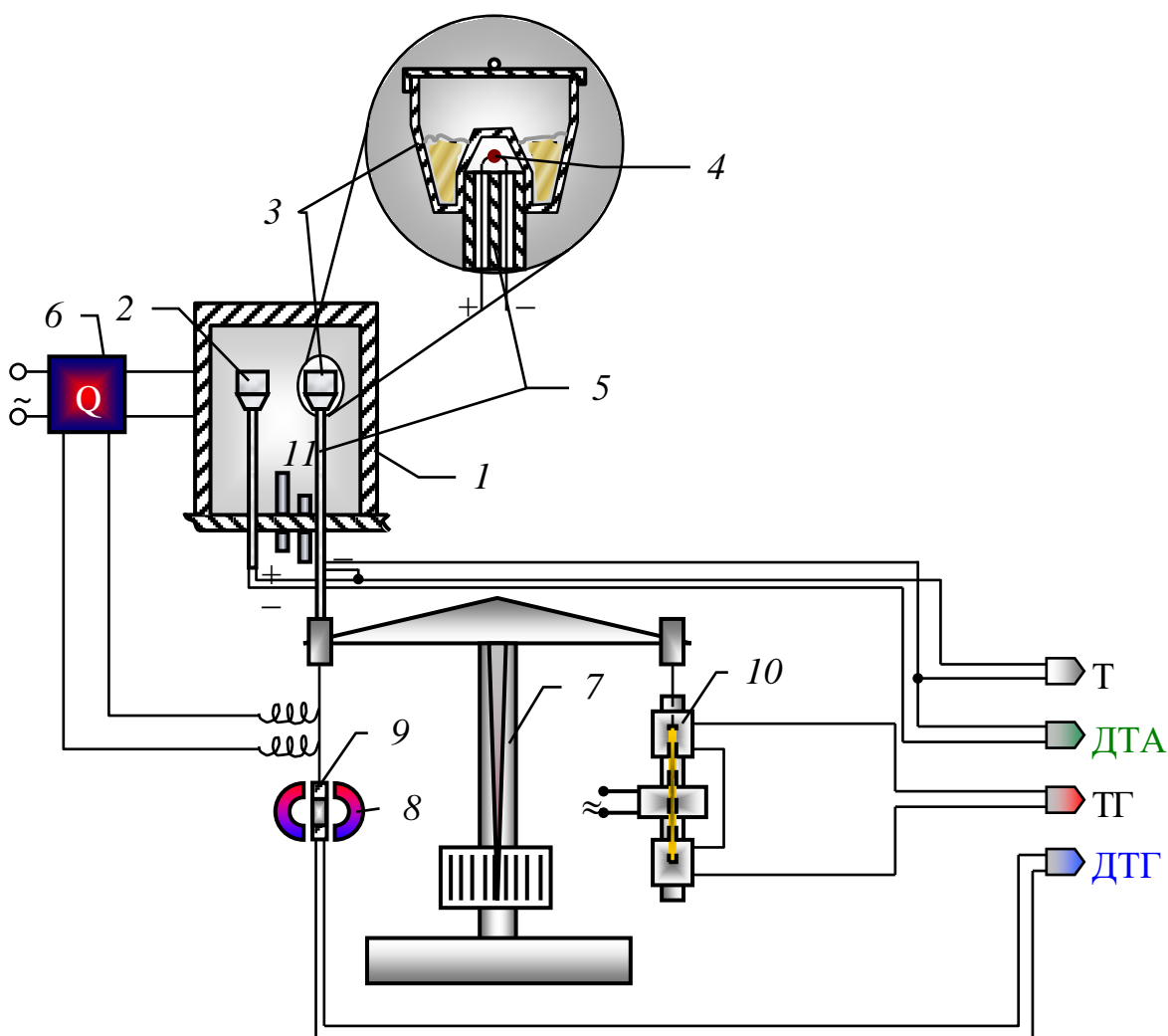


Рис. 3.10 – Принципиальная схема дериватографа.

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.

Скорость изменения массы измеряется в аппарате с помощью катушки с высоким числом витков, подвешенной к коромыслу весов и движущейся в гомогенном поле постоянного магнита. Силовое поле

магнита наводит в движущейся катушке ток, сила которого пропорциональна отклонению коромысла весов. Фиксация напряжения на клеммах катушки и даёт кривую 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. 3.10. 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 даёт возможность построить кривую ДТА.

В ранних моделях сигналы, поступающие от измерительной системы дериватографа, регистрировались с помощью различных самописцев на бумаге, перемещающейся с постоянной скоростью. Более поздние модели оснащались персональным компьютером со специализированным программным обеспечением. Также, в связи с большим распространением дериватографов на постсоветском пространстве, для них создано множество вариантов систем оцифровки и автоматизации, позволивших продлить им сроки эксплуатации и расширить их возможности.

Сигналы дериватографа 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 расчётом, чтобы фиксировались и изменения температуры образца, для чего с зажимов термопары, протянутой внутри пробы, снимается сигнал, именуемый температурной

кривой ( $T$ ). Пример кривых ДТА, ДТГ, ТГ, полученных с помощью дериватографа, приведён на Рис. 3.9.

Квазиизотермический режим работы дериватографа (Рис. 3.11) создаётся при помощи регулятора нагрева, подключённого к катушке термовесов (Рис. 3.10). 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. 3.11.

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.

### **3.4. Визуально-политермический анализ (ВПА)**

Ещё одним важным направлением развития термических методов анализа является группа методов визуального наблюдения за объектом исследования в процессе изменения его температуры. Давно известна высокотемпературная микроскопия, позволяющая визуально наблюдать фазовые превращения, в особенности процессы плавления и кристаллизации. Этот способ является стандартным для определения точки плав-

ления относительно легкоплавких веществ, но он вполне применим и при высоких температурах. В работе Д. 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 А. А. Каминского и у Дж. Бома как пример использования таких методов. Серия диаграмм состояния систем тугоплавких оксидов построена Н. А. Тороповым с сотрудниками при использовании арсенала оригинальных *визуально-политермических методов*. Эти же методы в их современной модификации нашли применение при анализе физико-химических процессов, протекающих в условиях тяжелых аварий на АЭС [51–54].

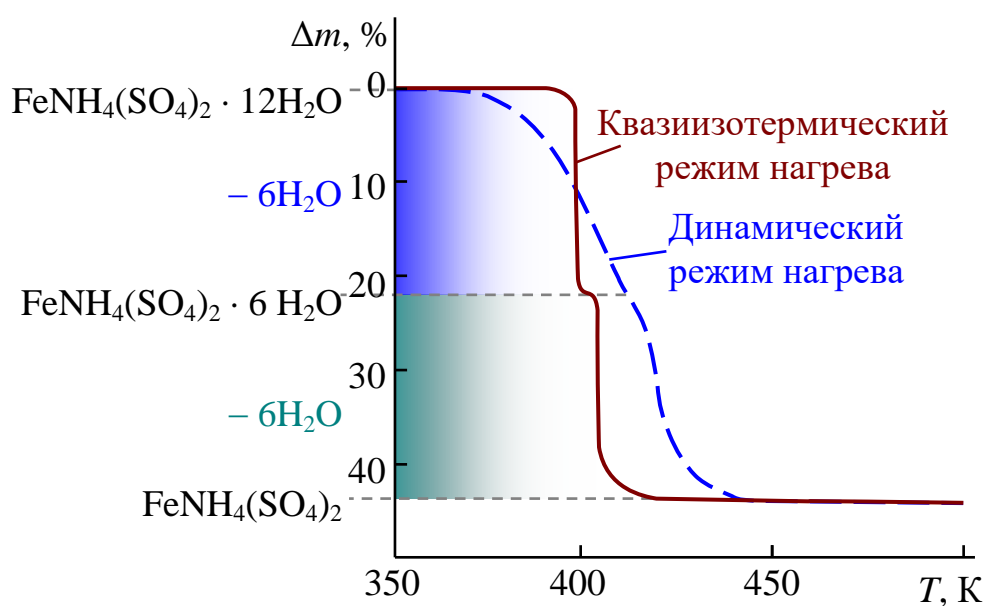


Рис. 3.11 – Сопоставление результатов ТГ- (штриховая линия) и квазиизотермического (сплошная линия) исследований на примере дегидратации железосульфатных квасцов.

Установки визуально-политермического анализа, кроме информации о характеристических температурах, позволяют также осуществлять отжиг и закалку образцов. Некоторые явления удаётся зафиксировать и изучить исключительно с помощью данного метода (например, жидкофазное расслаивание в высокотемпературных системах).

#### 3.4.1. ВПА в микропечи Галахова

Микропечь конструкции Ф.Я. Галахова («микропечь Галахова»), разработанная в ИХС АН СССР в 50-х годах XX века и модернизированная во ФГУП «НИТИ им. А.П. Александрова», позволяет проводить визуальный политермический анализ оксидных систем вплоть до температуры 2600 °С [55–58].

Схема микропечи Галахова приведена на Рис. 3.12. Рабочая область температуры установки лежит в интервале 900-2500 °С. Измерения в микропечи Галахова можно проводить в вакууме, инертной (гелий квалификации «осч» при общем давлении  $0.25 \cdot 10^5$  Па) либо восстановительной (аргон-водородная смесь «96 об. % Ar – 4 об. % H<sub>2</sub>» при общем давлении  $1.25 \cdot 10^5$  Па) атмосфере.

Спечённый образец, характерного размера 2-3 мм закрепляется между витками спирали держателя либо размещается в тигле. Держатель или тигель размещаются в изотермической зоне микропечи (Рис. 3.12, 5). Традиционным материалом держателя (тигля) является молибден, однако можно использовать вольфрам или вольфрам-рений. В случае химически агрессивных (например, содержащих оксиды железа) образцов для предотвращения их взаимодействия с держателем в качестве материала держателя используется иридий.

Калибровка микропечи Галахова осуществляется по эталонным веществам с известной температурой плавления (Cu, Au, Pd, Pt, Rh, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и т. п.), либо температура образца измеряется микропиро-

метром. Для повышения точности определения значений температур солидуса и ликвидуса в условиях динамического эксперимента проводится исследование влияния скорости нагрева на погрешность при визуальном определении температуры начала плавления образца и окончательного его расплавления.

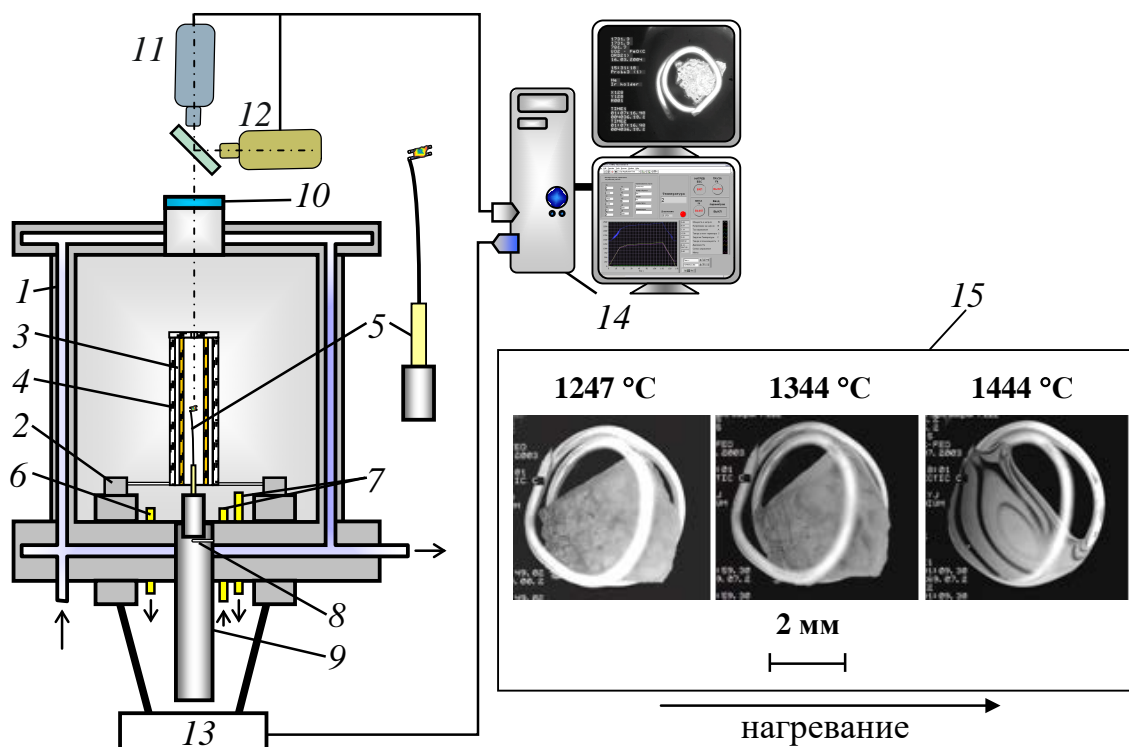


Рис. 3.12 – Схема микропечи Галахова.

- 1 – водоохлаждаемый вакуумный корпус; 2 – электроды;  
 3 – вольфрамовая нагревательная трубка; 4 – защитный экран (молибден); 5 – держатель образца (Mo, W, W-Re, Ir); 6 – система откачки; 7 – система напуска газа; 8 – электромагнитный затвор;  
 9 – камера для закалки образцов; 10 – кварцевое окно; 11 – видеокамера;  
 12 – микропирометр; 13 – управляемые источники питания;  
 14 – система управления и регистрации; 15 – вид образца в держателе в процессе нагревания.

Скорость на рабочем участке оптимизируется с точки зрения вязкости исследуемых расплавов (обычно используется скорость 5 °С/с). Процесс плавления образца фиксируется с помощью цифровой видеокамеры с последующим покадровым анализом съёмки. За температуру солидуса принимается температура начала деградации геометрической формы острых кромок образца при нагревании, что свидетельствует о появлении в системе жидкой фазы. За температуру ликвидуса принимается температура полного растекания образца по поверхности держателя, так как при этом обычно можно считать, что более 95 % объёма образца перешло в жидкую фазу [58] (Рис. 3.12, 13 – последний кадр).

Устройство микропечи Галахова позволяет производить закалку образцов путём сбрасывания их вместе с держателем в холодную зону печи. После закалки проводится рентгенофазовое и микроструктурное исследование полученных образцов, а также анализ элементного состава составляющих их фаз.

Многочисленные сравнительные исследования, проводившиеся различными авторами [52,55–61], показали, что погрешность измерения температуры для ВПА в микропечи Галахова обычно не превышает  $\pm 30$  °С. Систематическая погрешность метода связана как с возможным завышением измеряемых значений температуры по кинетическим причинам в связи с нестатичностью метода, так и с их занижением из-за сложности определения начала плавления образца (недостаточное для визуального наблюдения количество жидкой фазы) и его полного расплавления (присутствия некоторого количества твёрдой фазы при полном визуальном растекании образца по держателю). Следует отметить, что оснащение микропечи Галахова микропирометром, системой автоматизации и документирования позволило существенно снизить субъективность информации, получаемой данным методом.



### 3.4.2. ВПА в высокотемпературном микроскопе

Высокотемпературный микроскоп конструкции Н.А. Торопова, разработанный в ИХС АН СССР в 60-х годах XX века, позволяет проводить визуальный политермический анализ оксидных систем вплоть до температуры 2300 °С [62].

Схема высокотемпературного микроскопа приведена на Рис. 3.13. Рабочая область измерения температуры в микроскопе лежит в интервале 1000-2300 °С. Измерения в высокотемпературном микроскопе можно проводить в инертной, восстановительной и окислительной атмосфере (например, на воздухе, в газовых смесях с заданным парциальным давлением кислорода или с использованием, так называемого, кислородного насоса [63]).

Порошкообразный оксидный образец, размещается на конце петлеобразного держателя-нагревателя. Традиционным материалом держателя-нагревателя является иридий, однако в качестве материала можно использовать платину, вольфрам и другие тугоплавкие металлы.

Калибровка высокотемпературного микроскопа осуществляется по эталонным оксидам с известной температурой плавления ( $K_2SO_4$ ,  $CaAl_2O_4$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Er_2O_3$  и т. п.) либо температура измеряется микропирометром.

Так же, как и в случае микропечи Галахова, скорость на рабочем участке оптимизируется с точки зрения вязкости исследуемых расплавов (обычно используется скорость 5 °С/с). Процесс плавления образца фиксируется с помощью цифровой видеокамеры с последующим покадровым анализом съёмки. За температуру солидуса принимается температура начала спекания порошка при нагревании, что свидетельствует о появлении в системе жидкой фазы (жидкофазное спекание). За температуру ликвидуса принимается температура полного растекания образца по поверхности держателя с появлением прозрачных капель.

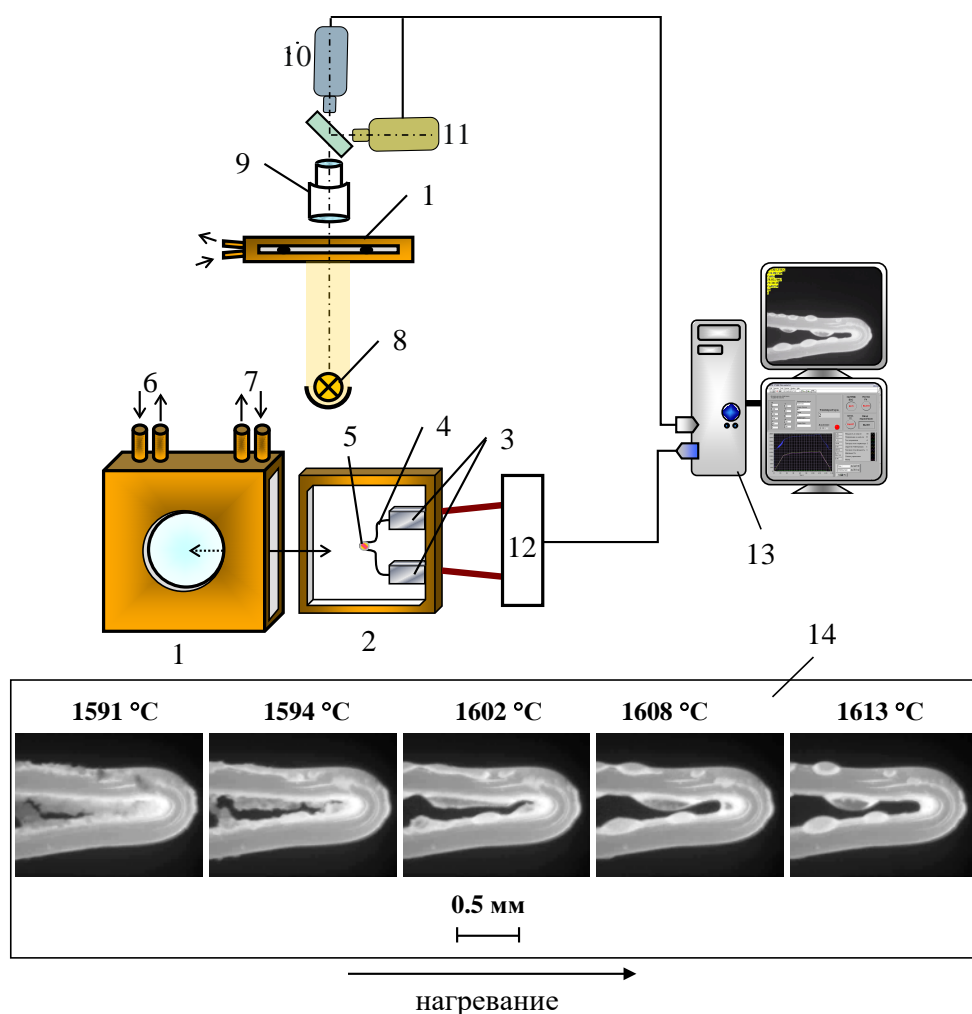


Рис. 3.13 – Схема высокотемпературного микроскопа.

1 – камера с кварцевыми стенками; 2 – картридж с образцом; 3 – электроды (медь или серебро); 4 – держатель-нагреватель образца (Ir, Pt, W, Mo); 5 – порошкообразный оксидный образец; 6 – система потока газа; 7 – система водяного охлаждения камеры; 8 – осветитель образца; 9 – длиннофокусный микроскоп (увеличение до 240 крат); 10 – видеокамера; 11 – микропирометр; 12 – управляемый источник питания; 13 – система управления и регистрации; 14 – вид образца в держателе в процессе нагревания.

Кроме сведений о характеристических температурах данный метод потенциально позволяет также получить информацию о поверх-

ностном натяжении в исследуемых тугоплавких оксидных системах (Рис. 3.13, 14 – последний кадр). Небольшие массы используемых навесок (менее 1 мг), а также небольшая масса и хорошая теплопроводность держателя-нагревателя позволяет производить быструю закалку образцов путём отключения мощности. После закалки можно проводить рентгенофазовое и микроструктурное исследование образца, а также анализ элементного состава всего образца и составляющих его фаз.

Погрешность измерения температуры для ВПА в высокотемпературном микроскопе, как было показано в ряде работ [61,62], обычно не превышает  $\pm 30$  °С. Систематическая погрешность метода связана с возможным завышением измеряемых значений температуры по причине нестатичности метода, и с возможным занижением температуры из-за сложности визуальной фиксации начала плавления образца (недостаточное для визуального наблюдения процесса спекания количество жидкой фазы) и его полного расплавления (потенциально возможное присутствие некоторого количества твёрдой фазы при полном растекании образца по держателю и визуальной фиксируемой прозрачности капли).

#### 3.4.3. ВПА при проведении индукционной плавки в холодном тигле

Оригинальным методом нагрева материалов, основанным на этом принципе, является так называемая *индукционная плавка в холодном тигле (ИПХТ)*. Данный метод разработан в 1970-х годах Ю. Б. Петровым в Ленинградском электротехническом институте [64–66]. В дальнейшем его активно использовали для выращивания монокристаллов тугоплавких оксидов. Так академиком В. В. 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. Фианиты нашли широкое применение в качестве искусственных драгоценных камней и для технологических целей. Кроме того, метод плавки в холодном тигле активно используется для изучения фазовых равновесий и физико-химических процессов в области высоких температур. С. В. Бешта с сотрудниками исследовали данным методом процессы плавления-кристаллизации многокомпонентных высокотемпературных расплавов, имеющих определяющее значение для разработки систем безопасности в атомной энергетике. Технология ИПХТ используется и при исследовании процессов, протекающих в условиях высокоинтенсивного перемешивания расплава.

К достоинствам данной технологии можно отнести:

- отсутствие взаимодействия с материалом тигля, следствием чего является низкая степень изменения состава расплава по сравнению с заданным;
- возможность значительного перегрева расплава над ликвидусом системы;
- существенное расширение диапазона возможных для исследования составов расплава;
- работа в контролируемой атмосфере (инертная атмосфера, атмосфера с заданным парциальным давлением кислорода над расплавом), то есть возможность регулирования степени окисленности расплава;
- неограниченное проведения эксперимента.
- Недостатками технологии являются:
- ограничения по электропроводности расплава при фиксированной частоте тока индуктора (для эффективного нагрева расплава с низкой электропроводностью необходимо повышение частоты тока индуктора);

- большая вероятность аварии при высокой частоте тока индуктора;
- некоторое изменение состава расплава по сравнению с исходным составом шихты за счёт кристаллизации тугоплавких компонентов на холодных стенках тигля;
- низкий КПД, что имеет значение для промышленного использования этого метода.

Очень важной характерной особенностью технологии, вносящей искажения в информацию о фазовых равновесиях в исследуемых данным методом системах, но служащей преимуществом при изучении неравновесных процессов, метастабильных и стационарных состояний является высокий градиент температуры на стенках тигля и различное энерговыделение в сосуществующих жидких фазах, имеющих существенное различие в электропроводности (при исследовании систем с расслаиванием).

Метод визуального политермического анализа в печи ИПХТ (ВПА ИПХТ) заключается в следующем. Расплав перегревается с целью максимального расплавления всех шихтовых материалов и гомогенизации. После определённой выдержки производится охлаждение поверхности расплава либо выключением нагрева, либо снижением мощности, подводимой к расплаву, либо электромагнитным экранированием поверхности расплава, сопряжённое с визуальным наблюдением за поверхностью расплава. Для фиксации измерений температуры в пятне визирования пирометра и анализа вида поверхности расплава после проведения эксперимента применяется совмещённая с пирометром и системой записи служебной информации видеокамера (Рис. 3.14, 9–11). Появление твёрдых фаз на поверхности расплава фиксируется путём покадрового анализа видеозаписи. В момент появления твёрдых фаз оптическим пирометром спектрального отношения определяется их температура на поверхности расплава, а также температура расплава, прилегающего к

твердофазной области (Рис. 3.14, 14 – средний кадр). Среднее арифметическое значение максимальной температуры твердофазной области  $T_{\max}^{\text{film}}$  и минимальной температуры расплава  $T_{\min}^{\text{melt}}$  принимается за температуру ликвидуса исследуемой композиции. Измерения температуры ликвидуса проводятся не менее трёх раз. Состав системы, для которой измеряется температура ликвидуса, определяется по результатам анализа пробы расплава, взятой непосредственно перед измерением температуры.

Методом ВПА ИПХТ можно оценить температуру солидуса (хотя и с меньшей объективностью), если взять среднее арифметическое значение между максимальной температурой застывшего на поверхности расплава слоя твёрдой фазы  $T_{\max}^{\text{curst}}$  и минимальной температурой твёрдой фазы, примыкающей к расплаву  $T_{\min}^{\text{film}}$ .

Температуру плавления композиций, состав которых близок к эвтектическому, можно определить как среднее арифметическое между максимальной температурой застывшего на поверхности расплава слоя твёрдой фазы  $T_{\max}^{\text{curst}}$  и минимальной температурой расплава  $T_{\min}^{\text{melt}}$ . Этот же подход можно использовать и при определении температуры плавления индивидуальных оксидов и химических соединений.

Погрешность определения температур ликвидуса  $\Delta T_{\text{liq}}$  и солидуса  $\Delta T_{\text{sol}}$  рассчитывается по формулам:

$$\begin{aligned} \Delta T_{\text{liq}} &= 0.5(T_{\min}^{\text{melt}} - T_{\min}^{\text{film}}) \\ \Delta T_{\text{sol}} &= 0.5(T_{\min}^{\text{film}} - T_{\max}^{\text{curst}}) \end{aligned} \quad (3.2)$$

Максимальная погрешность измерения температуры ликвидуса данным методом обычно не превышает 75 °С.

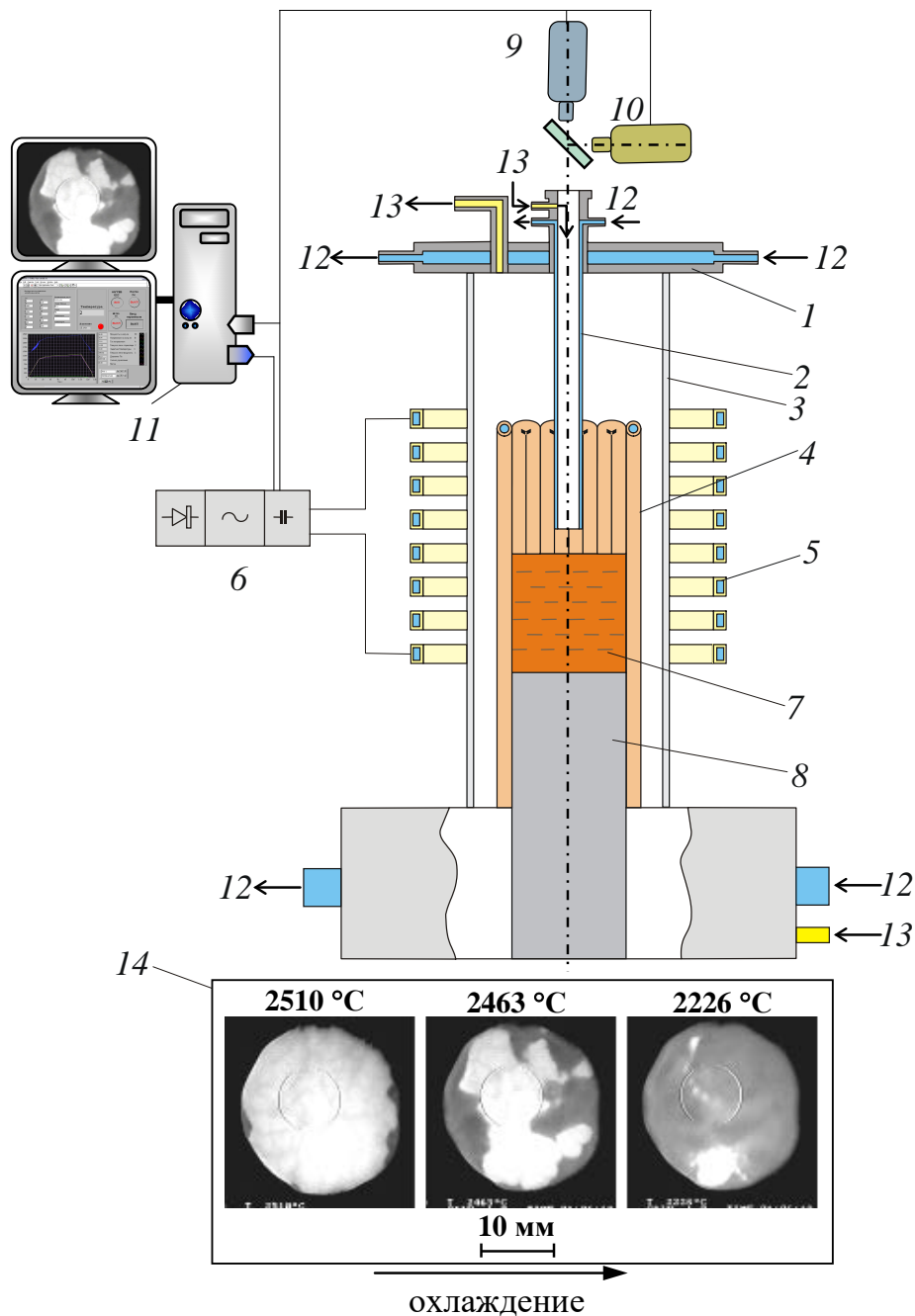


Рис. 3.14 – Схема установки «Расплав-3».

1 – водоохлаждаемая крышка; 2 – шахта наблюдения за поверхностью расплава; 3 – кварцевая обечайка; 4 – холодный тигель; 5 – индуктор; 6 – высокочастотный генератор; 7 – расплав; 8 – металлическое дно; 9 – пирометр; 10 – видеокамера; 11 – система управления и записи наблюдений; 12 – вход и выход охлаждающей воды; 13 – вход и выход газа; 14 – вид поверхности расплава и образование твёрдой фазы в процессе охлаждения.

Погрешность измерения температуры солидуса может превышать 100 °С и обусловлена субъективностью выбора температур  $T_{\max}^{\text{curst}}$  и  $T_{\min}^{\text{film}}$  [52]. К систематическим погрешностям метода необходимо отнести завышение измеряемых температур, связанное с перегревом расплава и с влиянием неизотермичности системы.

### 3.5. Методы достижения и измерения высоких температур

Термические методы анализа веществ развиваются в нескольких направлениях. В первую очередь – это расширение температурного диапазона, в котором исследуются образцы, особенно в сторону увеличения верхнего предела. Успех в этом направлении во многом определяется температурной стойкостью материалов, контактирующих с горячей областью, в том числе, самих нагревательных элементов и средств измерения температуры.

#### 3.5.1. Нагревательные элементы

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 температур 1900 К (платина), 2100 К (родий) и 2400 К (иридий). Ещё 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 (SiC) или дисилицида молибдена (MoSi<sub>2</sub> или суперкантала) 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, изготовлен-



ными в виде труб из графита или вольфрама, однако эти печи могут работать только в бескислородной атмосфере.

Такие же, а при определённых 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 году М. Пирани и Г. Альтертьюмом, имел дополнительное преимущество – возможность нагрева образцов практически без контейнеров в атмосфере любого типа. Е. Руди с сотрудниками спроектировали печь типа Пирани, которая применялась для исследований карбидов переходных металлов при температурах до 4300 К.

Л. Ф. Верещагиным и Н. С. Фатеевой были описаны две различные камеры высокого давления для работы при давлениях до 300 МПа и до 10 ГПа соответственно. Образцы нагревались пропусканием через них переменного тока в течение нескольких секунд с достижением температур до 5000 К. С помощью этого оборудования экспериментально определены кривые зависимостей температур плавления от давления для ряда тугоплавких металлов (вольфрама, платины, тантала, молибдена, карбида вольфрама и графита) при давлениях до 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 расчёты, Г. 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 твёрдого состояния в жидкое приблизительно за 50 нс.

Сопоставимые скорости нагрева (порядка  $10^7$  К/с) получили Г. И. Можаров и А. И. Савватимский, которые применили данный метод для измерения температурных зависимостей удельной теплоёмкости и электросопротивления твёрдого и жидкого тантала и 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 путём определения температур плавления и перехода из одного твёрдого 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. А. Цезаирлиан сообщил также об успешных экспериментах с оксидом урана ( $UO_2$ ), доказавших применимость нагрева короткими импульсами для неметаллических электропроводящих твёрдых веществ (оксидов, нитридов, карбидов, боридов и т. д.).

Очень высокие температуры могут быть достигнуты фокусированием энергии источника света на подлежащем нагреву материале, причём 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 ещё в глубокой древности. Однако первые удач-

ные эксперименты в 1921 году провёл Г. Штройбель, который достиг температур порядка 4300 К.

За последние десятилетия возможности солнечной печи были использованы несколькими группами ученых из СССР (Узбекистана), Франции, Японии и др. Например, Ж. Кутюр и М. Фэкс с сотрудниками, М. Мизуно, Т. Ямада и А. Тагучи 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 установки может служить спроектированная Л. 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 используется и при термическом анализе. А. 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 четырёх ламп) составляла 1700 К, скорость нагрева от 0.01 до 1000 К/мин при точности регулирования от  $\pm 0.1$  до  $\pm 0.5$  К в зависимости от скорости нагрева. Использо-

ние печей этого типа для термогравиметрии (примерно до 1600 К) и для дилатометрии (1500 К) было описано А. Маесоно и сотрудниками. Аналогично У.-Д. Эммерих и другие отметили преимущества новой системы ДТА с лучевым нагревом посредством одной галогеновой лампы с максимальной мощностью 100 Вт в качестве источника тепла. Достигнутая максимальная температура составляла 1100 К, однако упоминалось о возможности достижения температур до 1800 К.

Относительно новый метод нагрева сделался возможным с появлением лазеров, позволяющих достичь температур свыше 5000 К. Это СО<sub>2</sub>-лазеры и лазеры на иттриево-алюминиевом гранате (ИАГ), работающие в импульсном режиме. В качестве примеров реализации этого подхода можно привести работы отдела высокотемпературной теплофизики ОИВТ РАН, возглавляемого М. А. Шейндлиным (Рис. 3.15, а), а также группы Кристин Гинье, Стефана Госса и Андре Кайни из лаборатории моделирования, термодинамики и термохимии Ядерного Комиссариата Франции (Рис. 3.15, б). Обе группы ориентированы на исследование материаловедческих вопросов проблемы безопасности АЭС.

Кристин Гинье с сотрудниками для достижения температур более 2800 К также использовали электронно-лучевой нагрев. В принципе, достижимые этим методом температуры ограничены только потерями тепла вследствие излучения, вторичной эмиссии и испарения материала. В тех случаях, когда в рабочей камере необходимо точное соблюдение заданного состава газа, часто используют электродуговые или индукционные плазменные печи.

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.

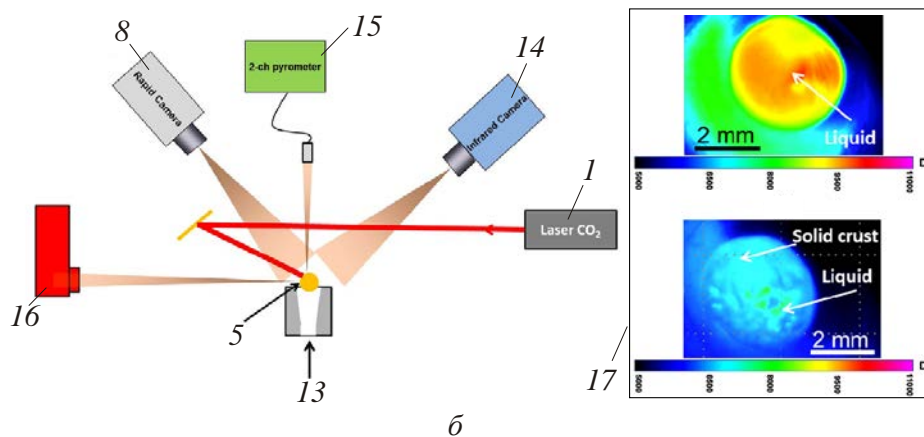
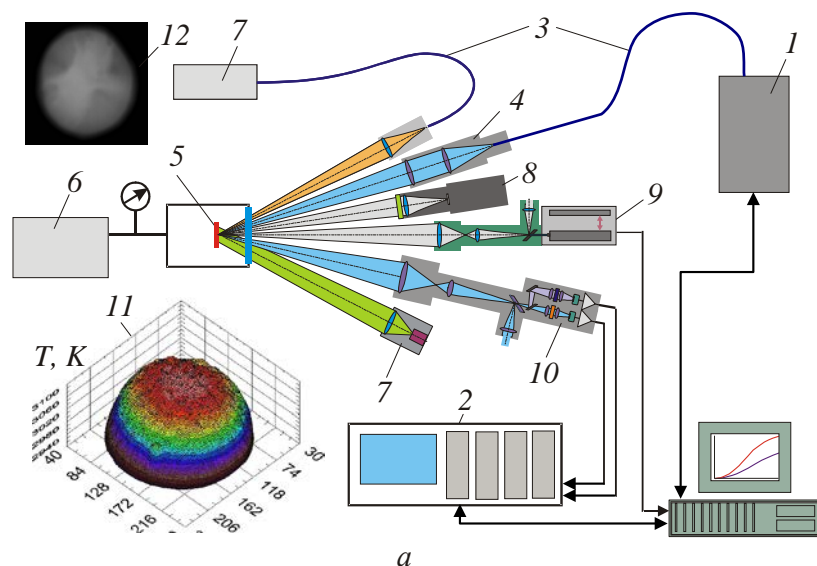


Рис. 3.15 – Схемы установок лазерного нагрева.

- a* – установка ОИВТ РАН, *б* – установка АТТИЛНА. 1 – CO<sub>2</sub>-лазер;  
 2 – модуль регулирования мощности лазера; 3 – оптоволокно;  
 4 – модуль фокусировки лазерного излучения; 5 – исследуемый образец;  
 6 – система откачки и создания высокого давления в камере образца;  
 7 – диодный лазер; 8 – высокоскоростная ПЗС-камера;  
 9 – полихроматический пирометр; 10 – высокоскоростной пирометр с  
 дополнительным каналом; 11 – двумерное распределение температуры  
 вблизи точки кристаллизации образца; 12 – видеокадр поверхности  
 образца в процессе нагрева; 13 – поток газа, обеспечивающий  
 аэродинамическую левитацию образца; 14 – ИК-камера (тепловизор);  
 15 – пирометр спектрального отношения; 16 – КРТ-ИК-детектор;  
 17 – ИК-видеокадры образца в процессе его охлаждения.

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 приведён в работах И. Финлея и Д. Грина. В их же работах описаны попытки расширения диапазона использования принципа тепловых труб до температур, превышающих 2300 К. 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 протяжённостью 145 мм и 0.15 К – в зоне 300 мм). Ещё более точная печь такого типа (с натрием в качестве рабочей жидкости) для температур от 903 до 1337 К описана К. Бассани с сотрудниками (при температуре 1123 К колебания температуры в зоне длиной 300 мм составляли менее 0.005 К).

### 3.5.2. Термометрия

С повышением верхнего температурного предела встаёт проблема измерения высоких температур. Для точных измерений необходима тщательная стандартизация измерительных приборов, обеспечивающая оценку точности результатов и их сравнение с данными других авторов. Для стандартизации используют точки плавления (замерзания), кипения и тройные точки эталонных веществ. Первичные эталонные точки определены в Международной практической шкале температур 1990 года (ITS-90). Выше 1000 °С указана только температура кристаллизации золота, равная 1337.33 К и температура кристаллизации меди, равная 1357.77 К. Между температурой тройной точки водорода (13.8033 К) и температурой кристаллизации серебра (1234.93 К) в качестве стандартной используется термопара платина – платина с добавкой 10 масс. % родия (термопара типа S). При этом сопротивление термопары калибру-

ется по 12 фиксированным точкам (эталонам) и определённым образом интерполируется на интервалах. В качестве эталонных точек помимо тройной точки водорода и точки кристаллизации серебра выступают тройные точки неона (24.5561 К), кислорода (54.3584 К), аргона (83.8058 К), ртути (234.3156 К) и воды (273.16 К), а также температура плавления галлия (302.9146 К) и температуры кристаллизации индия (429.7485 К), олова (505.078 К), цинка (692.677 К) и алюминия (933.473 К). При более высоких температурах в соответствии с рекомендациями ITS-90 калибровка осуществляется по одной точке (температурам кристаллизации серебра, золота или меди) и экстраполируется законом Планка. Имеется также ряд вспомогательных эталонных температур для облегчения калибровки в пределах больших интервалов между первичными эталонными температурами, а также выше точки плавления меди. Дополнения к стандарту ITS-90 рекомендуют для высокотемпературных калибровок использовать температуру плавления металлуглеродных эвтектик в качестве вторичных эталонов, которые удовлетворяют многокритериальным требованиям, предъявляемых стандартом ITS-90 к эталонным веществам: Co-C ( $1597.15 \pm 0.35$  К), Pd-C ( $1764.95 \pm 0.54$  К), Pt-C ( $2011.40 \pm 1.14$  К), Ru-C ( $2227.15 \pm 0.80$  К) и Re-C ( $2747.35 \pm 1.00$  К). Для проведения высокотемпературных калибровок также часто используют вещества с известными точками плавления: никель (1728 К), кобальта (1768 К), палладия ( $1826.55 \pm 0.34$  К), платины (2041.4 К), родия (2237 К), оксида алюминия ( $2327 \pm 6$  К), оксида иттрия ( $2712 \pm 12$  К), иридия (2719 К), ниобия (2750 К), молибдена (2896 К), оксида магния ( $3099 \pm 30$  К) и вольфрама (3695 К).

Критический обзор химических аспектов выбора вторичных эталонов точек плавления для интервала температур от 2300 до 3300 К сделан К. Алкоком. 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 ПА, ША, и ШВ 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, причём 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 в бинарных оксидных системах. В этом случае преимущественное испарение одного из компонентов будет способствовать поддержанию эвтектической температуры вплоть до полного испарения этого компонента.

Как уже упоминалось, термопара типа S является стандартным прибором для измерения температур в интервале 13.8033...1234.93 К в соответствии с ITS-90. Термопары, несомненно, являются весьма полезными и практичными устройствами для измерения температур в значительно более широком диапазоне. Например, использование термопар на основе никеля обычно ограничено относительно низкими температурами, но Н. Бэрли с сотрудниками 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 типа S составляет примерно 2050 К. Наиболее высокая температура допустима для комбинации платина с добавкой 20 масс. % родия-платина с добавкой 40 масс. % родия, но термоЭДС этой пары очень низка (около 5 мВ при 2100 К). Самая большая термоЭДС достигнута в паре платина-платина с



добавкой 30 масс. % родия и составляет 24.007 мВ при 1873 К по сравнению с 16.716 мВ для термопары типа S 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 масс. % родия при 2273 К), низкую стабильность и малую долговечность, поэтому для точных измерений температур их не применяют.

Для очень высоких температур (превышающих 3000 К) С. К. Данишевским с сотрудниками предложено использование различных сплавов на основе вольфрама и молибдена. На практике наиболее часто используется пара вольфрам с добавкой 3 масс. % рения-вольфрам с добавкой 25 масс. % 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 масс. % молибдена работоспособна до 3300 К, но имеет очень малую термоЭДС (8.24 мВ при 3273 К). Все эти термопары могут работать в высокотемпературной области только в водороде, в чистых инертных газах или в вакууме.

Возможные источники погрешностей, связанные с использованием термопар различных типов и привязкой к стандарту ITS-90, подробно рассмотрены Д. Рипплом, Г. Барнсом и М. Скроджером.

При очень высоких температурах оптические измерения пирометрами являются наиболее надёжным, 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 Г. 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 Г. Руффино. Влияние излучательной способности реальных тел на результаты измерений пирометрами всех типов подробно описано в работе М. Баттуэлло и Т. Рикольфи.

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

С учётом 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. Радиационные пирометры, 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. Цветовые пирометры или пирометры спектрального отношения. Это пирометры, использующие для определения температуры соотношение замеренной радиации в двух различных полосах спектра. При узких спектральных полосах температурные поправки могут быть вычислены по отношению спектральных коэффициентов излучения для двух эффективных длин волн. Чувствительность цветковых пирометров в диапазоне от 1300 до 4000 К, по данным Ф. Хеннинга и Г. Мозера, составляет от 2 до 10 К. Если имеется сильное поглощение излучаемой радиации, цветковые 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. В. Е. Финкельштейн и В. В. Кандыба описали прецизионный прибор, допускающий измерения при температурах до 10000 К.

Для сравнения потоков излучения от образца и от лампы используются различные датчики (фотодиоды и фотодиодные сборки на основе кремния, германия, сульфида и селенида свинца, теллурида ртути-

кадмия и т. п.). Автоматизация повышает быстродействие и точность измерений, а также расширяет их диапазон в направлении более низких температур благодаря чувствительности некоторых датчиков к инфракрасному излучению. Впервые такой фотоэлектрический пирометр успешно использовал А. Цезаирлиан для динамических измерений теплофизических параметров при высоких температурах. Его спектральный пирометр позволял выполнить 1200 температурных измерений образца в секунду. Потоки излучения от образца и от лампы с вольфрамовой лентой за точно определённые интервалы времени попеременно пропускались сквозь интерференционный фильтр в фотоумножитель, и в течение каждого интервала времени сигнал фотоумножителя интегрировался и регистрировался. Другие высокоскоростные пирометры были разработаны Г. С. Щербиной с соавторами и Л. Кослови, который достиг выполнения до 13000 измерений температуры в секунду.

Для уменьшения погрешностей, зависящих от формы и ширины полосы интерференционных фильтров, П. Коутс предложил формулу, применимую для фильтров всех типов.

Прецизионный фотоэлектрический пирометр для осуществления измерений согласно ITS-90 при температурах, превышающих точку плавления меди, а также особенности его калибровки приведены в работе Я. Зундонга с коллегами.

Высокоскоростная пирометрия в экспериментах с импульсным лазерным нагревом с особенно интенсивным испарением описана Р. В. Охсом и сотрудниками. При этих условиях пирометрия наиболее удобна для измерения температур до 5000 К.

М.А. Шейндлиным с сотрудниками разработан оригинальный метод многоканальной быстродействующей оптической пирометрии, который совместно с методом импульсного лазерного нагрева и методом двухцветной пирометрии используется при исследовании теплофизиче-

ских свойств высокотемпературных материалов сложного состава (ядерных топлив и конструкционных материалов) в конденсированном состоянии до температур около 6000 К (Рис. 3.15, *a*). Разработанный пирометр позволяет зарегистрировать до 1000 спектров в секунду в диапазоне длин волн от 450 до 900 нм.

Прецизионным спектральным пирометром является разработанный Э. Стормсом и Б. Мюллер прибор, основанный на принципе подсчёта 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 сравнения поток неизвестного (измеряемого) излучения сопоставляется с потоком излучения лампы и точность измерения зависит от характеристик лампы, причем главным источником погрешностей является смещение её параметров излучения. В пирометре с подсчётом фотонов поток излучения образца измеряется непосредственно и для калибровки необходимы только одна фиксированная точка (температура плавления золота) и регулируемый, но не требующий калибровки 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 отн. %, а по данным Д. Эттера, наилучший результат в диапазоне от 300 до 1300 К равен  $\pm 0.1$  К. Также разработаны акустические или ультразвуковые термометры, использующие зависимость скорости звука от температуры.

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

Для приборов ДСК использование современной электроники и мер термостатирования измерительного блока позволяет достичь точности измерения температуры  $\pm 0.025$  К в температурном диапазоне от 90 до 1000 К (например, прибор Discovery DSC фирмы TA Instruments).

Почти во всех приборах для термического анализа, предназначенных для работы при очень высоких температурах, используются оптические методы измерений температуры. Ещё в 1965 году Г. Хитдеркс с сотрудниками описали прибор ДТА для температур до 3900 К. Образец и инертное вещество, помещённые 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 поочерёдно направлялось излучение от образца и от эталонного материала.

Во время исследования иттрий-алюминиевого граната Дж. Каславски и Д. Виечники обнаружили ярко выраженное явление увеличения и уменьшения яркости во время плавления. На основе этого эффекта они сконструировали устройство для *оптического дифференциального термического анализа* (ОДТА), поскольку результаты традиционного способа измерения вследствие нестабильности ЭДС используемой ими термопары вольфрам с добавкой 3 масс. % рения-вольфрам с добавкой 25 масс. % рения оказались неудовлетворительными. В результате ими была получена кривая  $\Delta T$  по разностям сигналов двух оптических пирометров, один из которых измерял температуру полости

чёрного 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 О. Кнотека с сотрудниками. 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 1687 (кремний) до 2180 К (хром). Точность в указанном диапазоне была равной 4...8 К. В СССР об аналогичных экспериментах с использованием высокотемпературного ОДТА и кварцевых фотодиодов в качестве датчиков температуры упоминал также Ю. А. Кочержинский. Термический анализ молибдена и его сплавов выполнялся в тиглях из диоксида гафния.

### 3.5.3. Контейнеры и методы удержания

Одним из направлений развития аппаратуры термического анализа является разработка приборов с более высоким верхним пределом температур. Серийно выпускаемые приборы ДТА обычно имеют верхний предел измеряемых температур до 1800 К (таким прибором является и рассмотренный ранее дериватограф), но есть ряд моделей, применимых до температур порядка 2700 К (например, синхронные термоанализаторы STA 429 CD фирмы Netzsch и Setsys Evolution 2400 фирмы Setaram). 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 надёжной 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 исследования левитирующих (парящих без опоры) образцов. До начала 1990-х годов наиболее часто использовалась левитация электропроводного (в основном, металлического) образца в неоднородном магнитном поле в сочетании с индукционным нагревом. Этим обеспечивалась возможность исследования твёрдых 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 Дж. Джордой и сотрудниками было обнаружено, что при содержании германия в образцах менее 22 масс. % 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. Установка обеспечивала нагрев до 3300 К со скоростью до 50 К/мин. Испарение образцов было существенно уменьшено использованием давления аргона до 0.4 МПа. Температура измерялась двухцветным пирометром с контролем посредством термопары вольфрам с добавкой 3 масс. % рения – вольфрам с добавкой 25 масс. % рения. Погрешность измерения температуры составляла около 8 К при 2300 К.

Интересен также иной способ левитации, предложенный В. Хеммингером с сотрудниками: образец удерживается в заданном положении ультразвуковым полем. Сходный способ предлагался также



Э. Льерке с сотрудниками. М. Ли и И. Финг описали акустический левитационный прибор для очень малых (доли миллиметра) образцов.

Ещё один подход к левитации твёрдых и жидких материалов основан на аэродинамическом принципе. Такая левитация осуществлялась в сочетании с различными способами нагрева. Например, В. Оран и Л. Берге описали аэродинамическую систему левитации для сыпучих образцов с размерами частиц 2...3 мм в сочетании с эллиптической печью лучевого нагрева. М. Оуайда и Дж. Бадье создали аэродинамический левитационный аппарат в сочетании с солнечной печью для исследования жидких образцов размерами порядка 4 мм. П. Нордин и Р. Эткинс использовали метод аэродинамической левитации частиц сопоставимых размеров в струях газа при лазерном нагреве до 2300 К. Этот же способ левитации реализован на установке АТТИНА (Рис. 3.15, *a*). Также стоит упомянуть установку VITI платформы для экспериментального исследования тяжелых аварий на АЭС PLINIUS, созданную командой П. Пилузо, в которой возможно проводить измерения не только температур фазовых переходов, но и температурных зависимостей вязкости, поверхностного натяжения и плотности исследуемых образцов (Рис. 3.16). Расплавленный образец в виде капли висит над тонкой газовой плёнкой (<100 мкм), образующейся при прохождении газа-носителя через пористую графитовую мембрану. Вторая графитовая мембрана, расположенная над образцом, перемещается для достижения требуемого изменения давления. После снятия давления капля релаксирует и измеряется постоянная времени релаксации до равновесного состояния. При этом отсутствует контакт между образцом и мембранами, а нагрев образца происходит двойным способом, уменьшающим температурный градиент: тепловым излучением от графитового нагревателя и индукционным способом.

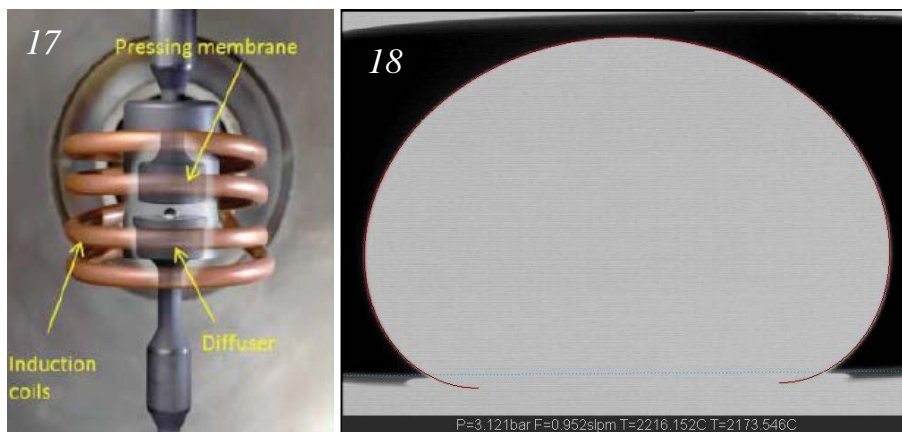
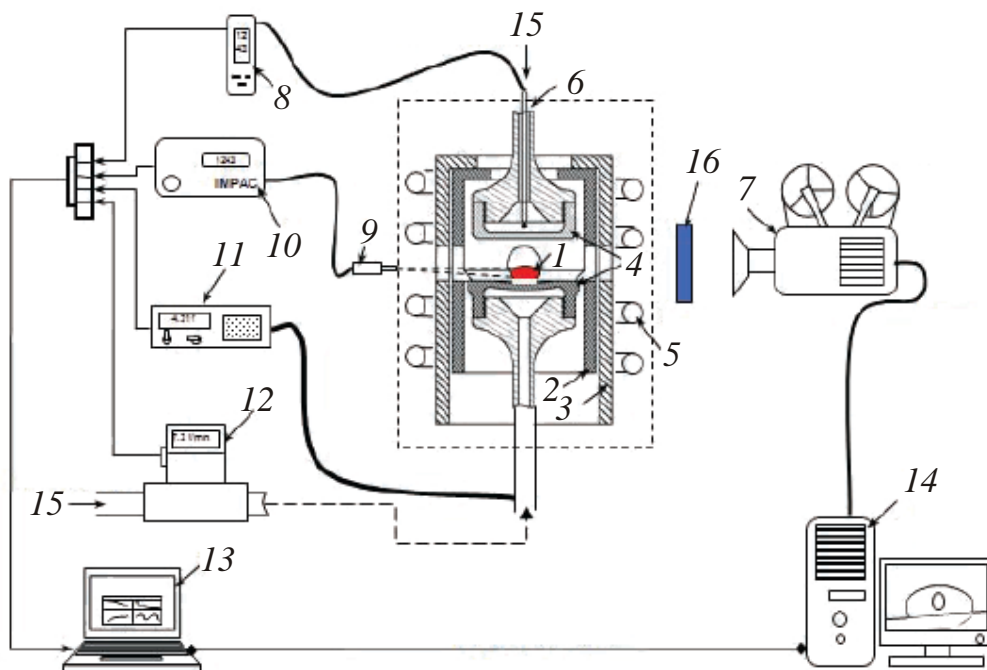


Рис. 3.16 – Схема установки VITI экспериментальной платформы PLINIUS. 1 – исследуемый образец (капля расплава); 2 – графитовый нагреватель; 3 – тепловые экраны; 4 – нижний (пористый графит) и верхний (нажимная графитовая мембрана) диффузоры; 5 – индуктор; 6 – термопара; 7 – высокоскоростная ПЗС-камера; 8 – ЦАП-АЦП конвертер; 9 – фокусирующая линза и оптоволокно; 10 – высокоскоростной пирометр; 11 – манометр; 12 – измеритель-задатчик газового потока; 13 – система сбора данных; 14 – система сбора видеоданных; 15 – низкочастотный фильтр (500 нм); 16 – ввод инертного газа; 17 – вид измерительной ячейки; 18 – видеокادر капли в процессе эксперимента.

### 3.6. Комплексный подход к исследованию термического поведения

Разработка приборов, в которых химические и фазовые изменения в системе при нагреве фиксируются измерением иных – нетепловых и негравиметрических – характеристик образца находится в тренде развития методов термического анализа, начиная с появления дериватографа. Одной из групп таких методов являются акустические. Таков, например, *метод термосонометрии* или *термоакустометрии*, согласно которому излучаемый веществом звук измеряется в функции от температуры, изменяемой по заданной программе. Г. 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). К. Лэнвик использовал этот метод для исследования фазового перехода « $\alpha$ -кварц  $\rightarrow$   $\beta$ -кварц». Г. Кларк и Р. Гарлик сопоставили измерения ДТА и термосонометрические измерения по различным стандартам приблизительно до 1300 К. Однако метод может быть применим и при более высоких температурах.

При *термомеханическом анализе* (ТМА) деформация образца измеряется в функции от температуры. Л. И. Гомозов с сотрудниками применили этот метод для определения температуры застывания тугоплавких карбидов урана и ниобия по температурному коэффициенту ползучести. Дальнейшим развитием методов ТМА является возможность изменения прикладываемой к образцу статической и динамически изменяемой нагрузки для изучения вязкоупругих свойств материалов. Например, в приборе ТМА 402 F1 Hyperion фирмы Netzsch реализована возможность изменения нагрузки в диапазоне 0.001...3 Н с шагом 0.2 мН, а также возможность модуляции нагрузки с частотой до 1 Гц.

*Дилатометры* (ДИЛ) являются хорошо известными приборами для научных и промышленных целей. Принцип работы этих приборов основан на определении изменения размеров исследуемых образцов под действием температуры. Для жидких и газообразных веществ изучается их объёмное расширение. Для твёрдых тел измеряются коэффициенты линейного расширения. По способу фиксации изменения размеров дилатометры подразделяются на оптические (интерференционные и теневые), радиотехнические (ёмкостные, индукционные и СВЧ) и рентгеноструктурные, в которых непосредственно измеряются параметры элементарной ячейки исследуемых кристаллов.

Одними из наиболее важных параметров материалов являются коэффициенты температуро- и теплопроводности, поскольку позволяют описать процессы теплопереноса. Помимо классических методов измерения теплопроводности, таких как метод горячей проволоки, в последнее время широкое распространение получает *метод лазерной вспышки* (ЛВА), который даёт возможность быстро и точно проводить измерения коэффициентов температуро- и теплопроводности в температурном диапазоне 150...3050 К (прибор LFA 427 фирмы «Netzsch»).

Измерения магнитных свойств в функции от температуры (*термомагнетометрия*) 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 М. Мюллером и Г.-Дж. Гюнтеродтом, которые разработали маятниковые весы для измерений магнитных параметров при температурах до 2000 К.

Упрощённый прибор для определения превращений в твёрдом состоянии по индукции переменного тока (примерно до 1500 К) был предложен Ж. Валенцуэлой и А. Мюллером. Анализ основан на изменениях

магнитной проницаемости и/или электрического сопротивления, происходящих в результате различных превращений в твёрдом состоянии.

Полезную дополнительную информацию о магнитных свойствах и распределении ионов по позициям в кристаллической решётке для железосодержащих образцов даёт сочетание *метода термического анализа со спектроскопией ядерного гамма-резонанса (эффектом Мёссбауэра)*.

Разновидностью методов термического анализа, обладающих высокой структурной чувствительностью, является метод *высокочастотно-термического анализа (ВЧТА)*, совмещающий достоинства кондуктометрии и диэлькометрии [67]. В этом методе электрические и теплофизические свойства вещества и продуктов его превращения измеряются в зависимости от температуры при нагревании или охлаждении образца по заданной программе. Метод пригоден для изучения, как диэлектриков, так и проводящих веществ. Высокая структурная чувствительность и селективность к процессам разупорядочения позволяет этому методу регистрировать процессы, связанные с изменением концентрации дефектов структуры. Безынерционность метода позволяет изучать даже процессы горения и взрыва. Метод позволяет получать температурные зависимости электрических свойств исследуемых фаз, пригоден для исследования веществ в любом агрегатном состоянии.

*Методы определения выделяющихся при термическом анализе газов (ТГА)*, основанные на принципах масс-спектрометрического или ИК-Фурье-анализа, всё чаще используются совместно с методами ДТА и ТГ, существенно расширяя их возможности.

Фазовые превращения могут быть выявлены 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 иссле-

дований, если они выполняются в динамическом режиме. Методы рентгеновской дифрактометрии удаётся совместить с методами ДТА и ТГ, что позволяет уточнить получаемую информацию и расширить её данными о кристаллической структуре.

Таким образом, концепция совмещения нескольких методов в одном цикле исследования представляет значительный интерес и бурно развивается. В последнее время количество техник синхронного комплексного термического анализа таких, как ТГА-ИК, ТГА-ДСК, ТГА-МС, ДСК-МС, ДСК-ИК-МС, ДСК-терморентген, ДСК-КР, ДСК-малоугловое рентгеновское рассеяние (МУРР), ТГА-ДСК-ИК, ТГА-ДТА-ИК-МС [68–78], стало значительно больше и их количество, по видимому, будет только расти.

Размещение в одной печи сразу нескольких образцов позволяет значительно ускорить процесс исследования при необходимости проведения большого числа экспериментов. Например, приборы для ДСК анализа фирмы TA Instruments поставляются с держателем проб на 50 образцов.

Все рассмотренные выше методы относятся к группе динамических. Но для наиболее точного установления свойств исследуемых веществ и процессов, протекающих в них при определённой температуре, необходим иной подход к измерению. Так, в разделе 3.3 был кратко рассмотрен квазиизотермический режим работы дериватографа, при котором становится доступной дополнительная информация об исследуемом веществе. Это так называемый квазистатический метод измерения. Подробно ознакомиться с преимуществами и особенностями метода можно прочитав монографию [79].

В принципе, все способы, при использовании которых в образцах, содержащих различные вещества, для определения их фазового состава устанавливается равновесие при определённой температуре, могут быть

названы статическими (нединамическими) способами. Образцы исследуются при заданной температуре, что часто создаёт 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 параметров, например, электрических и магнитных свойств, микротвердости, упругости и т. п.

Существует группа методов, представляющих попытку разделения фаз, существующих при определённой 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, И. Шиндо исследовал систему оксид магния – диоксид титана с использованием 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 методом сканирующей электронной микроскопии с системой рентгеноспектрального микроанализа.

Изящным способом выявления фаз системы является метод диффузионных пар, при котором исходные материалы взаимно диффунди-

руют при определённой 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 определённой 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 К. Комареком с сотрудниками. Информацию о гомогенных зонах также могут дать интегральные термодинамические параметры, но точность при этом будет значительно меньшей.

Интересный электрохимический метод предложили В. Вепнер с сотрудниками. Одна и та же гальваническая ячейка использовалась для изменения концентрации компонента кулонометрическим титрованием и определяла термодинамическую активность путём измерения ЭДС. Тем самым при небольшом числе образцов охватывался широкий диапазон составов.

Г. Трэн с сотрудниками использовали термогравиметрию в статическом режиме. Были определены фазовые границы при определённых температурах до 1100 К в системах  $V_2O_5 - VO_2$  и  $Na_2SO_4 - Na_2S$  методом редуцированной 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 – 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 теплоёмкости системы от температуры.

Наиболее примечательным и широким направлением развития стандартной и нестандартной аппаратуры для термического анализа за последние десятилетия является его все более широкая автоматизация, т. е. применение микрокомпьютеров и микропроцессоров.

Появляются возможности реализации новых динамических температурных режимов (например, модулированный нагрев), обеспечивающих повышение чувствительности, увеличение разрешения и получение качественно новой информации о сложных фазовых переходах.

Дополнив систему сбора подпрограммами обработки полученных выборок, можно добиться выдачи оптимальной информации и оставить исследователю лишь вопрос формирования выводов о проведённом эксперименте.

Сегодня во многих лабораториях развёрнуты работы по накоплению информации об экспериментах в соответствующих банках данных, использование которых существенно облегчает работу по получению максимально полной и достоверной экспериментальной информации об интересующем исследователя веществе.

Возможность компьютерной обработки данных о термических превращениях позволяет повысить точность определения температуры начала превращения, значительно облегчить проведение кинетического анализа результатов эксперимента, осуществлённого в неизотермиче-

ских условиях, и увеличить наглядность представления результатов за счёт возможности соответствующей обработки экспериментальных результатов, сравнения наложением различных изображений, в том числе взятых из базы данных.

Далее остановимся более подробно на некоторых примерах применения комплексного подхода к термическому анализу веществ и материалов.

### **3.7. Анализ газовой фазы при проведении ДТА/ТГ**

Происходящие в процессе нагрева фазовые превращения часто сопровождаются выделением различных газов и паров. Определение состава образующейся парогазовой смеси помогает реконструировать последовательность химических реакций (или выделения сорбированных веществ, например, воды, из порового пространства исследуемого материала), ставших причиной наблюдаемых на ДТА/ТГ кривых тепловых эффектов и потерь массы. В современных приборах комплексного и синхронного (в смысле проведения одновременного эксперимента) термического исследования такая возможность реализована с помощью сопряжения с ИК- или масс-спектрометрами (МС).

Принцип метода ИК-спектроскопии заключается в избирательном поглощении молекулами энергии излучения ИК-диапазона при переходе в новое колебательно-вращательное (энергетическое) состояние. При этом в спектре источника излучения (стандартными источниками служат глобар – стержень из карбида кремния – или стержень Нернста, изготовленный из различных оксидов), полученном в геометрии пропускания, детектор (как правило, из различных полупроводниковых материалов, обладающих фотоэлектрическим эффектом) фиксирует снижение интенсивности поступающего от источника излучения. Каждое химическое соединение обладает собственным набором колебательно-

вращательных состояний и, соответственно, индивидуальным ИК-спектром. Следует отметить, что данный метод не подходит для обнаружения симметричных молекул, таких как молекулы кислорода  $O_2$  или азота  $N_2$ , по причине действующих условий отбора.

Основная идея метода масс-спектрометрии заключается в пространственном и/или временном разделении заряженных частиц (ионов) газообразных веществ по их массам [80]. Поступающие в прибор газы и пары ионизируются с помощью различных техник, затем ускоряются электростатическим полем и под его воздействием проходят сложную траекторию, способствующую разделению ионов по отношению их массы к заряду. В работе [81] высокодисперсные порошки диоксида титана синтезировались золь-гель методом из золь гидратированного диоксида титана, без стабилизирующего золь иона ( $TiO_2-0$ ), стабилизированных азотной ( $TiO_2-N$ ) или серной ( $TiO_2-S$ ) кислотами. Синтезированные порошки  $TiO_2$  исследовались методами термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на термоанализаторе STA 409 Luxx фирмы Netzsch, совмещённом с квадрупольным масс-спектрометром (МС) (Рис. 3.17, Рис. 3.18).

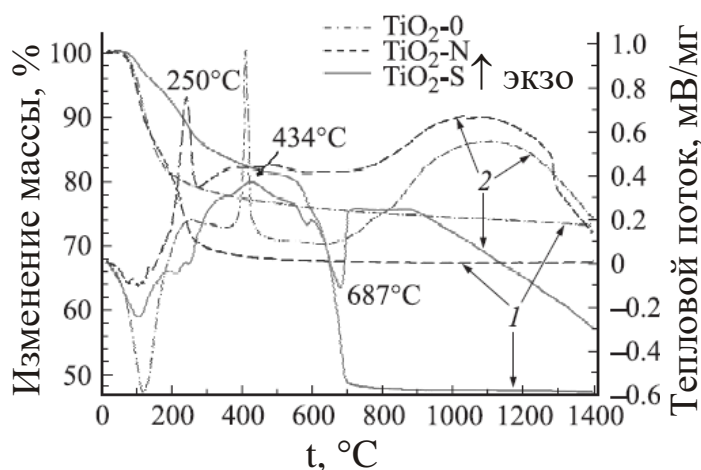


Рис. 3.17 – Результаты ДТА в режимах ТГ/ДСК высокодисперсных порошков  $TiO_2-0$ ,  $TiO_2-N$  и  $TiO_2-S$ . Линии 1 – ТГ, линии 2 – ДСК.

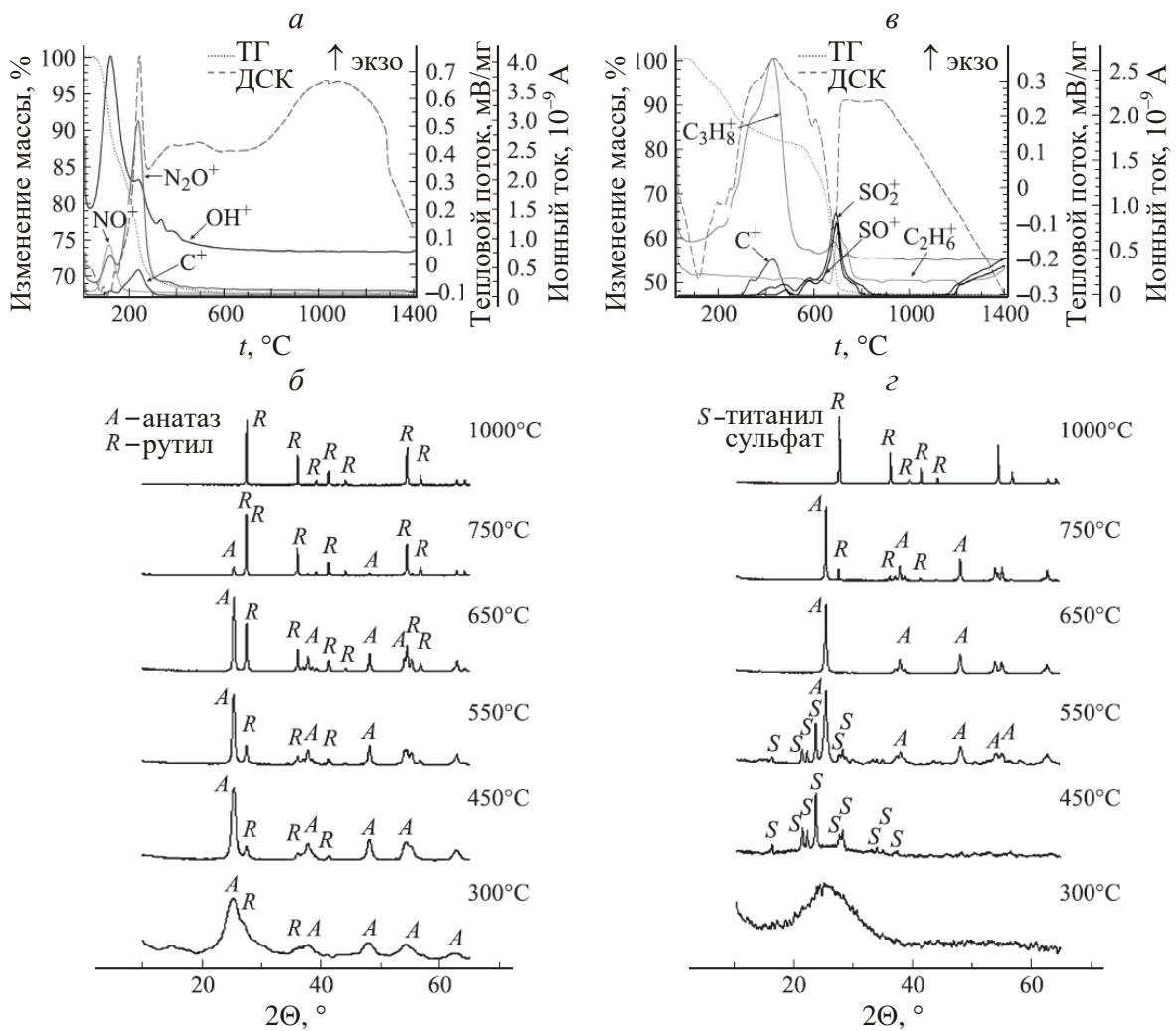


Рис. 3.18 – Результаты ДТА в режимах ТГ/ДСК и МС-анализа газовой фазы (а, в) и РФА (б, г) образцов высокодисперсных порошков  $\text{TiO}_2\text{-N}$  (а, б),  $\text{TiO}_2\text{-S}$  (в, г) после каждого этапа термической обработки.

По данным ТГА и МС-анализа эндотермические эффекты, связанные с последовательной дегидратацией всех порошков, находятся в интервале 50–200 °С. Переход из аморфного состояния в кристаллическое для  $\text{TiO}_2\text{-N}$  и  $\text{TiO}_2\text{-0}$  характеризуется экзотермическими эффектами при 250 и 422 °С соответственно (Рис. 3.18, а, б). Первый из них был связан с разложением оксонитрата титана (нитрата титанила), а второй – с кристаллизацией аморфного порошка в  $\text{TiO}_2$  со структурой анатаза. Для порошка  $\text{TiO}_2\text{-S}$  чётко прослеживаются размытый экзотермический эффект

при 434 °С, который можно связать с кристаллизацией водного сульфата титанила, и два эндотермических эффекта в интервале 590–700 °С. Эндотермические эффекты обусловлены последовательными реакциями разложения сульфата титанила, что подтверждается данными МС-анализа и РФА после каждого этапа термообработки (Рис. 3.18, в, г).

По данным ТГА/МС образцы порошков  $\text{TiO}_2$  содержат сорбированную и химически связанную воду, удаляющуюся при 50–200 и 200–300 °С соответственно, а также хемисорбированные нитрат-ионы, удаляющиеся преимущественно при 200–400 °С. Разложение сульфата титанила по данным РФА начинается только после выдержки образца при 600 °С. Следует отметить высокий ступенчатый фон органического компонента ( $\text{C}^+$  и  $\text{C}_3\text{H}_8^+$ ) для  $\text{TiO}_2\text{-S}$  в интервале 300–700 °С, очевидно связанный с образованием сложных органических комплексов с сульфатом титанила, как утверждается в работе [81].

Суммарная потеря массы практически не зависит от стабилизирующего аниона в исходных золях с азотной кислотой и в нейтральном золе и составляет 25–30 %. При стабилизации золя серной кислотой потеря массы значительно увеличивается (до 50 %), вероятно из-за высокой гигроскопичности полученного геля.

Согласно данным РФА порошки  $\text{TiO}_2$ , полученные из золь в присутствии азотной кислоты, формируются в виде смеси двух кристаллических модификаций (анатаза и рутила). В отсутствие стабилизирующего иона и при стабилизации золя серной кислотой образуется только анатаз.

Таким образом, именно сопряжение информации полученной методами ТГА, ДСК, МС-анализа и данных РФА позволило достаточно полно охарактеризовать порошки  $\text{TiO}_2$ , их поведение при нагревании, а также влияние стабилизирующего золь-иона. Следует отметить, что ТГА, ДСК, МС-анализ – методы, которые относят к методам *in situ*, и

интересно было бы получить информацию о фазовом составе тоже в реальном времени, т. е. использовать высокотемпературный рентгенофазовый анализ, сопоставив скорость нагрева и время изотермической выдержки перед съёмкой с условиями съёмки на термоанализаторе с квадрупольным масс-спектрометром. Аппаратурное сопряжение этих методов в принципе может быть реализовано, несмотря на сложности в исполнении.

### **3.8. Анализ твёрдой фазы при проведении ДТА/ТГ**

Анализ твёрдой фазы с одновременным выполнением ДТА/ДСК, в принципе, может осуществляться многими методами физико-химического анализа. Главным условием при этом является конструкция ДТА/ДСК ячейки, обеспечивающая доступ к исследуемому веществу со стороны источника излучения и приём детектируемого сигнала. Однако, среди наиболее распространённых практических решений на сегодняшний день можно видеть приборы, сочетающие ДСК/ДТА с рентгеновской дифрактометрией (терморентген), инфракрасной спектроскопией (ИК), спектроскопией комбинационного рассеяния (КР), называемой также рамановской спектроскопией, оптической микроскопией и др. Гораздо реже встречаются приборы, сочетающие различные физико-химические методы анализа твёрдой фазы и ТГ.

В работе [82] с помощью объединения ДСК и рентгеновской дифрактометрии исследовалась термодинамическая стабильность пяти известных полиморфных модификаций ASP3026 (A01, A02, A03, A04, A05) – диамина сложного состава, – который используется как действующее вещество в лекарственных препаратах для ингибирования химерных белков. По результатам данного исследования была определена модификация, которая является наиболее устойчивой при комнатной температуре, установлен характер фазовых переходов между полиморфны-

ми модификациями и их температуры. Для наглядной иллюстрации метода на Рис. 3.19 приведены рентгеновские дифрактограммы и кривая ДСК, полученные синхронно в интервале 300-440 К на примере полиморфной модификации А02.

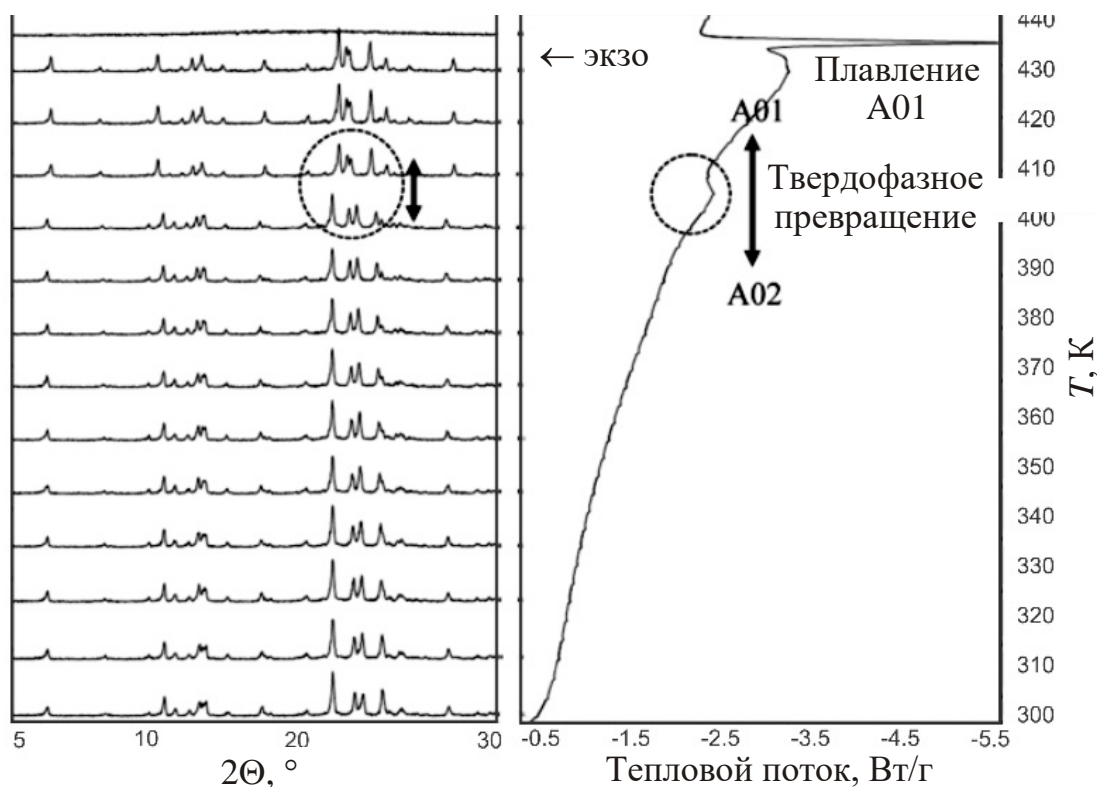


Рис. 3.19 – Изменение дифракционной картины (слева) в ходе нагрева фазы А02 с одновременной регистрацией изменения теплового потока (справа).

На кривой ДСК можно наблюдать два эндотермических эффекта около 409 и 433 К, которые с помощью рентгенофазового анализа были однозначно интерпретированы как фазовый переход А02 в А01 и плавление А01, соответственно. Более подробно метод высокотемпературной дифрактометрии рассмотрен ниже, однако, здесь следует отметить хорошее соответствие синхронно наблюдаемых тепловых эффектов на кривой ДСК и изменений дифракционной картины. Такого соответствия сложно добиться при выполнении этих анализов на разных приборах.

Одной из первых коммерческих фирм, выпускающей рентгеновские дифрактометры совмещённые с ДСК ячейкой, является японская фирма Rigaku. Подобные приборы очень востребованы как в промышленности, так и в науке, что объясняет экспоненциально растущее количество публикаций с их применением за последние десятилетия. При этом значительную долю публикаций составляют исследования в области фармакологии и медицины [82–86].

Среди других методов анализа твёрдой фазы при проведении ДТА/ДСК стоит отметить инфракрасную (ИК) спектроскопию и спектроскопию комбинационного рассеяния (Рамановскую спектроскопию, КР). Методы ИК и КР спектроскопии, в основе которых лежит регистрация колебаний связей в молекулах и твёрдых телах при воздействии на них источников ИК-излучения и монохроматического излучения, соответственно, позволяют определять молекулярное строение исследуемых веществ. В сочетании с ДТА/ДСК эти методы дают информацию о химическом составе образующихся в ходе температурной программы фаз. Наиболее широко сочетания ДТА/ДСК-ИК и ДТА/ДСК-КР применяются в исследованиях лекарственных препаратов, пищевых ингредиентов и др. [73,74,87–90]. На Рис. 3.20 показаны данные ДСК совмещённой с ИК-Фурье спектроскопией эналаприл малеата. Это лекарственное средство относится к группе блокаторов ангиотензин-превращающего фермента и применяется в лечении сердечно-сосудистых заболеваний. Известно, что как в водном растворе, так и в твёрдом состоянии эналаприл малеат может деградировать по механизму внутримолекулярной циклизации. В этом исследовании были определены температура 129°C, выше которой происходит его деградация, энергия активации этого процесса  $195 \pm 12$  кДж/моль и подтверждён механизм внутримолекулярной циклизации, по которому происходит деградация. В этой же работе показаны возможности этого метода для анализа твердофазных характеристик,



термодинамических и структурных свойств на примере других лекарственных веществ.

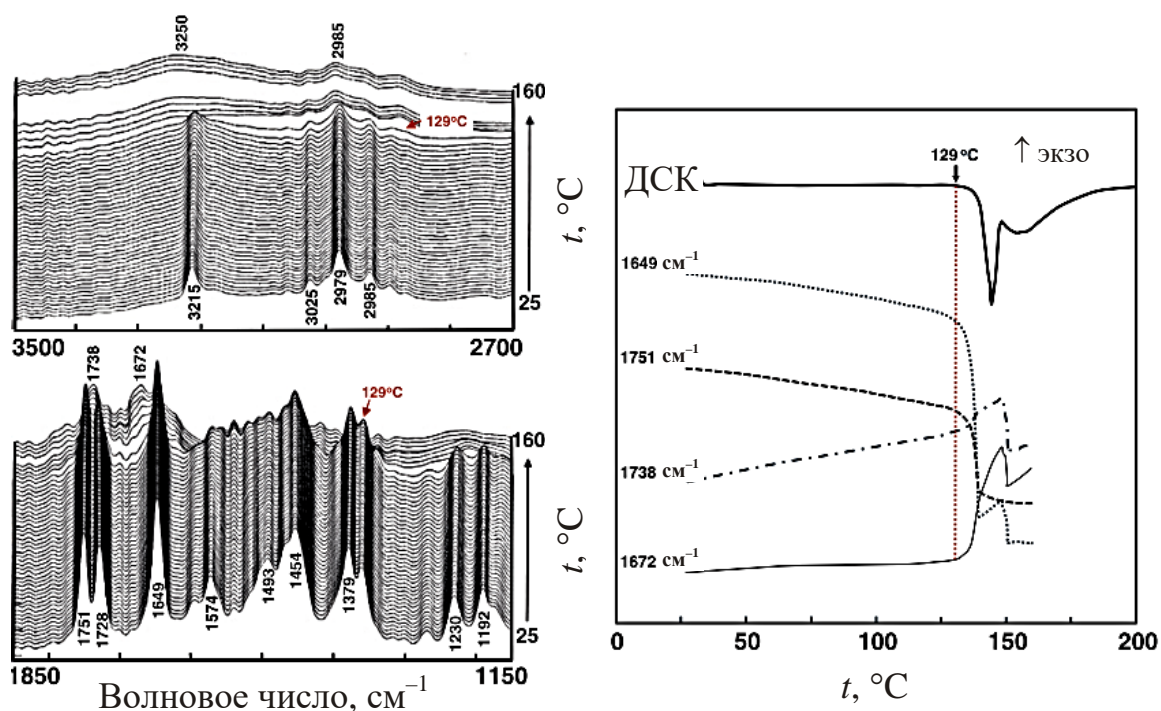


Рис. 3.20 – Изменение ИК-Фурье спектров с температурой, кривая ДСК и температурные зависимости избранных линий ИК-Фурье спектра аналарапила малеата.

Оптическое наблюдение образца с помощью высокотемпературного микроскопа во время проведения ДТА/ДСК часто помогает интерпретировать природу происходящих реакций или фазовых переходов, а при исследовании неизвестного образца предупредить негативные последствия для оборудования вследствие плавления, растрескивания, выплёскивания, возгонки образца, его взаимодействия с тиглем и т. д. Этот метод СТА часто применяется для исследования высокотемпературных фазовых превращений в минералах и оксидных системах, построения фазовых диаграмм. В работе Видеманна [91] показаны возможности и преимущества применения ВПА-ДСК для построения фазовых диаграмм. Приведём исследование системы  $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3$  как пример из

этой работы. В этом эксперименте для смесей  $\text{KNO}_3$  и  $\text{NaNO}_3$  с шагом 5 мол.% были получены кривые охлаждения методом ДСК с одновременным наблюдением кристаллизации с помощью высокотемпературного микроскопа.

На Рис. 3.21, *a*, *б* для состава 3:1  $\text{KNO}_3$ - $\text{NaNO}_3$  показаны микрофотографии и кривая охлаждения ДСК. По данным ДСК и микроскопии начало кристаллизации этого состава происходит около  $258^\circ\text{C}$ . Кроме того, по данным микроскопии было обнаружено, что при охлаждении до  $248^\circ\text{C}$  преобладает процесс нуклеации и растет число кристаллических зародышей, дальнейшее охлаждение до  $240^\circ\text{C}$  приводит к значительному росту кристаллов, а при  $216^\circ\text{C}$  наблюдается полная эвтектическая кристаллизация.

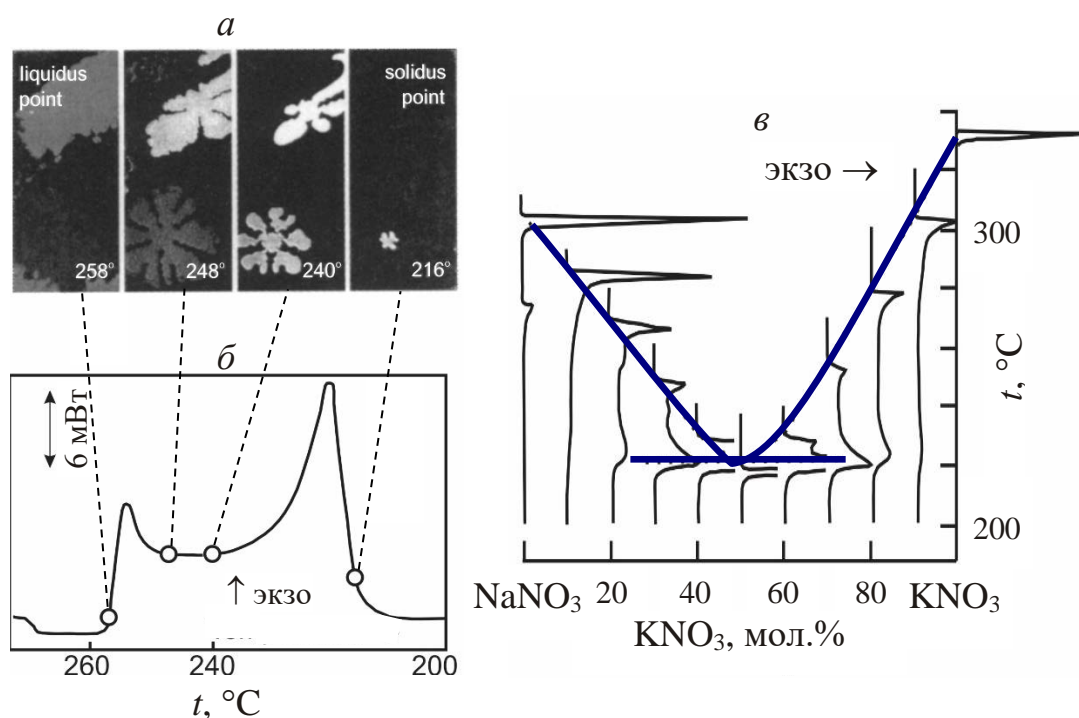


Рис. 3.21 – Иллюстрация объединения ВПА и ДСК на примере системы  $\text{KNO}_3$ - $\text{NaNO}_3$ : микрофотографии процесса кристаллизации состава 3:1 (*a*); кривая охлаждения ДСК состава 3:1 (*б*); фазовая диаграмма системы  $\text{KNO}_3$ - $\text{NaNO}_3$  с нанесёнными поверх неё кривыми охлаждения ДСК.

По кривым ДСК (Рис. 3.21, *в*) были определены кривая ликвидуса и линия эвтектики для системы  $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3$ . Таким образом, было получено подтверждение раннее полученных свидетельств о том, что  $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3$  действительно является простой эвтектической системой.

Не менее информативным является совмещение термического анализа с методами мёссбауэровской спектроскопии. Примером такой работы является работа А.С. Камзина и В.А. Бокова, посвящённая мёссбауэровским исследованиям мультиферроиков  $\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$  [92]. Особое место среди мультиферроиков занимают сегнетоэлектрики-релаксоры с магнитным упорядочением типа  $A(B_1B_2)\text{O}_3$ , свойства которых могут значительно меняться не только за счет изменения химического состава, но и за счет изменения распределения и степени упорядочения  $B$ -ионов по эквивалентным позициям кристаллической решётки. Определение температурной зависимости эффективных магнитных полей имеет первостепенное значение для исследования и использования таких материалов в будущем. На Рис. 3.22, *а* приведены мёссбауэровские спектры порошковых образцов  $\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ , снятые при различных температурах, а на Рис. 3.22, *б* представлено обобщение полученных экспериментальных данных в виде температурных зависимостей эффективных магнитных полей и количества зарегистрированных импульсов при определённой скорости движения мёссбауэровского источника. На основании проведённых исследований удалось прецизионно определить температуру перехода в магнитоупорядоченное состояние (температуру Нееля) в  $\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ , которая оказалась равной  $365 \pm 0.2$  К. Установлено, что ионы железа в  $\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$  находятся в высокоспиновом  $\text{Fe}^{3+}$ -состоянии. Для ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в октаэдрической подрешётке обнаружено существование неэквивалентных положений, различающихся ближайшим катионным окружением, эффективные магнитные поля которых имеют различные температурные зависимости.

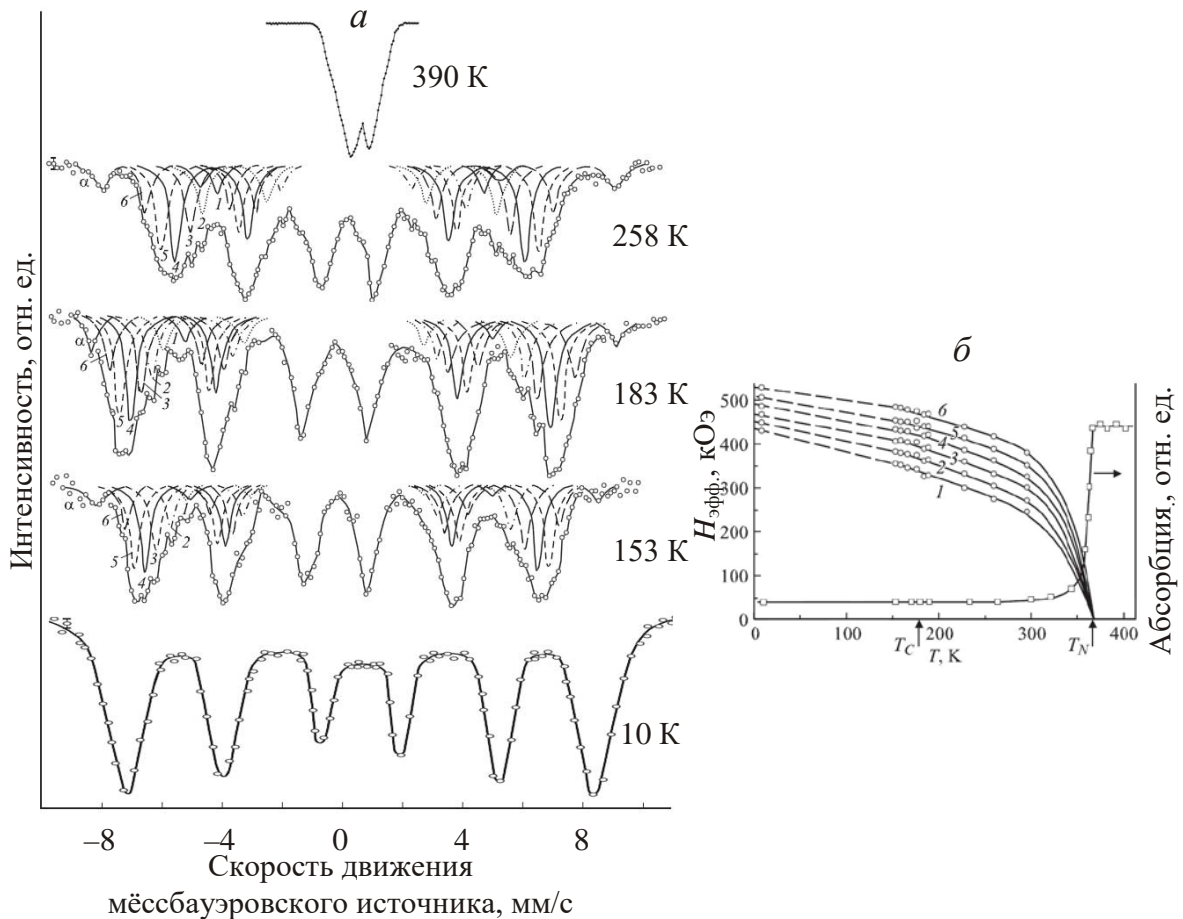


Рис. 3.22 – Результаты термического анализа магнитного упорядочения в  $\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ : а) – мёссбауэровские спектры, полученные при различной температуре ( $\alpha$  – линии примесной фазы  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), б) – температурные зависимости эффективных магнитных полей и количества зарегистрированных импульсов при скорости движения мёссбауэровского источника  $+0.25$  мм/с. Цифрами на рисунках отмечено число ионов железа в их ближайшем октаэдрическом окружении.

Ещё одним интересным примером совмещения ДТА, мёссбауэровской спектроскопии и высокотемпературной рентгеновской дифрактометрии является работа, посвящённая исследованию процесса термического разложения двойных слоистых гидроксидов железа-магния [93], результаты которого приведены на Рис. 3.23.

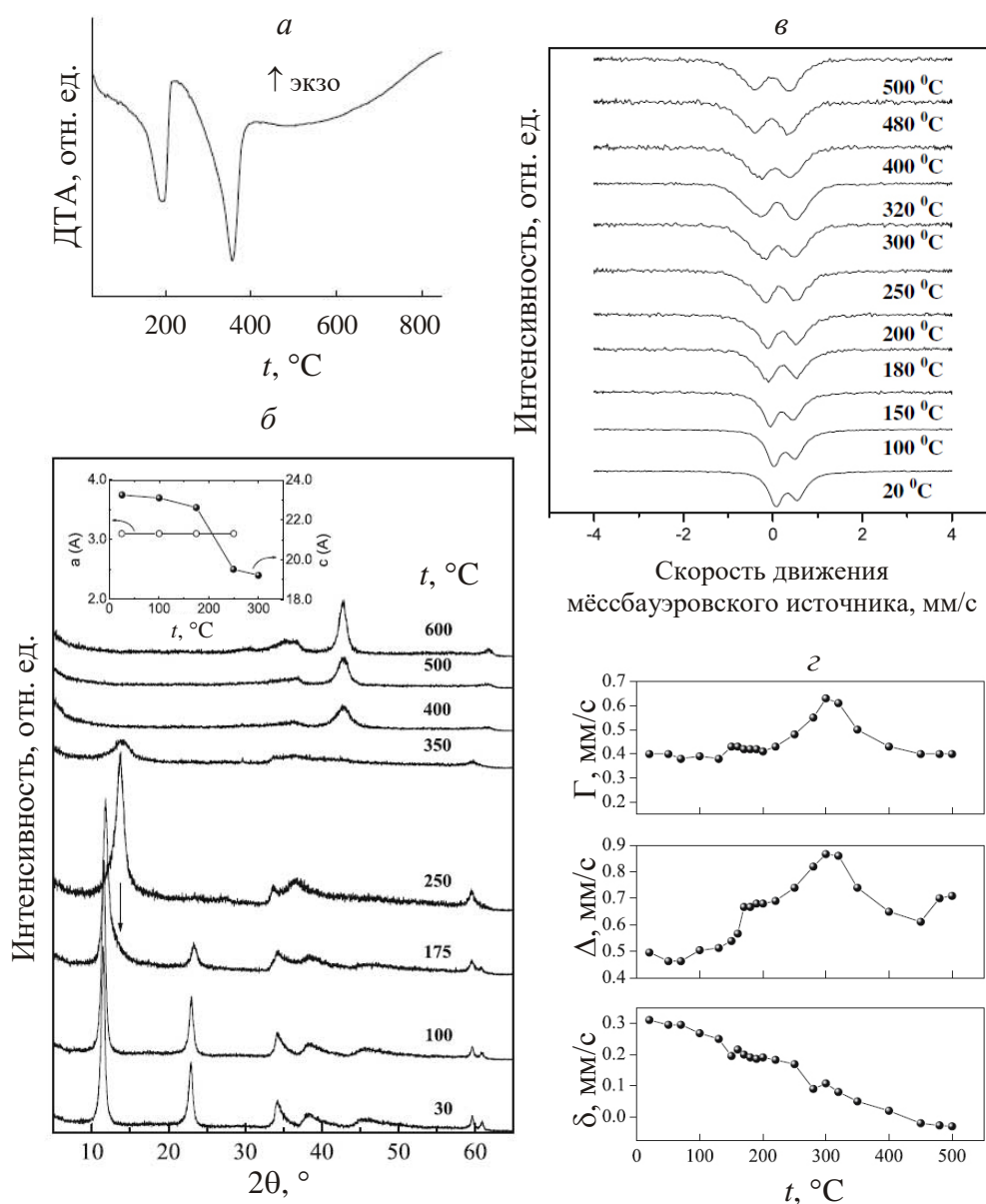


Рис. 3.23 – Иллюстрация объединения ДТА, мёссбауэровской спектроскопии и терморентгенографических исследований на примере исследования процесса разложения слоистого двойного гидроксида железа-магния. *а)* – ДТА процесса разложения, *б)* – дифрактограммы, снятые в процессе разложения и температурные зависимости параметров элементарной ячейки, *в)* – Мёссбауэровские спектры, полученные при различных температурах, *г)* – температурные зависимости мёссбауэровских параметров, полученные по результатам спектроскопии ( $\delta$  - изомерный сдвиг,  $\Delta$  - квадрупольное расщепление,  $\Gamma$  - ширина линии).

Результатами проведённой работы стали важные для анализа фазообразования в системе  $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  выводы. Как следует из данных высокотемпературной рентгеновской дифрактометрии при температуре около  $175\text{ }^\circ\text{C}$  происходит межпластинчатое сжатие двойного слоистого гидроксида, а распад слоистой структуры происходит при температуре около  $350\text{ }^\circ\text{C}$ , что хорошо коррелирует с результатами ДТА исследования. Анализ параметров мёссбауэровских спектров позволил выявить структурные изменения, которые испытывает двойной слоистый гидроксид при нагревании. Высокие значения квадрупольного расщепления мёссбауэровских спектров показали, что химическая среда в интервале температур  $300\text{-}350\text{ }^\circ\text{C}$  является сильно неупорядоченной. Эти результаты позволили сделать заключение об образовании твёрдого раствора, а не смеси оксидных фаз при этих температурах.

### **3.9. Рентгеновская дифрактометрия при повышенной температуре**

Рентгеновские лучи, как явление, были открыты в 1895 году Вильгельмом Конрадом Рентгеном, однако, тогда природа этого явления была не совсем ясна. Макс фон Лауэ совместно с коллегами в 1912 году экспериментально показали дифракцию рентгеновских лучей на монокристаллах (Рис. 3.24) и тем самым подтвердили витавшее в воздухе предположение о том, что рентгеновские лучи являются коротковолновой частью спектра электромагнитного излучения. Диапазон длин волн рентгеновского излучения составляет от  $10$  до  $0.01$  нм, что сопоставимо с межплоскостными расстояниями в кристаллах и поэтому их можно рассматривать как естественные трёхмерные дифракционные решётки для рентгеновских лучей. Вскоре после открытия Лауэ, Уильям Лоуренс Брэгг и его отец Уильям Генри Брэгг показали, что по дифракционной картине, возникающей при воздействии рентгеновских лучей, можно

определить кристаллическую структуру вещества. Это было настоящим прорывом в кристаллографии и минералогии и стимулировало стремительное развитие методов рентгеновской дифрактометрии. Практически одновременно с первыми экспериментами по дифракции рентгеновских лучей на монокристаллах начали проводиться эксперименты на поликристаллах, тем самым были заложены основы метода порошковой рентгеновской дифрактометрии, о котором и пойдёт речь в данном разделе. На Рис. 3.25 в качестве примера приведена рентгеновская дифрактограмма кубического  $Y_2O_3$ , который часто используют в качестве эталона дифракционной картины.

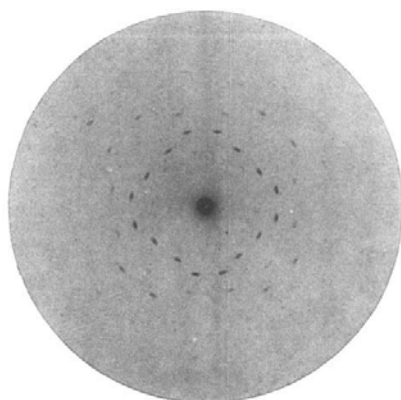


Рис. 3.24 – Рентгеновская дифрактограмма кристалла ZnS, полученная Лауэ и коллегами [94].

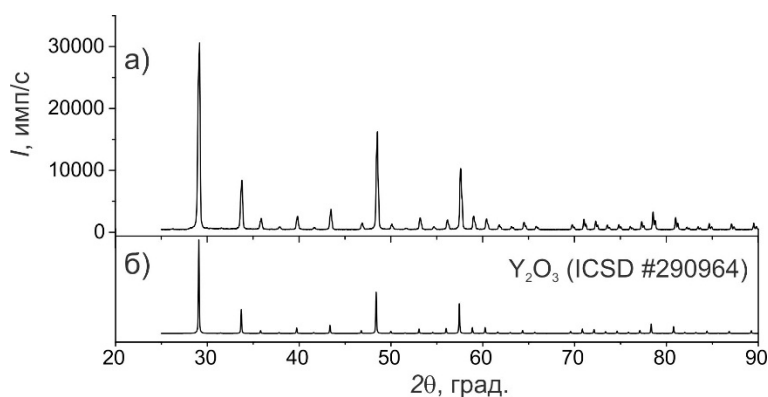


Рис. 3.25 – Порошковые рентгеновские дифрактограммы  $Y_2O_3$ : (а) экспериментальная, полученная на дифрактометре Shimadzu XRD-7000; (б) теоретическая, рассчитанная по структурным данным.

В рамках данного учебного пособия не рассматриваются теория кристаллического строения веществ и основы методов рентгеновской дифрактометрии. Заинтересованным читателям для углубления знаний о рентгендифракционных методах и о кристаллическом строении твёрдых тел мы рекомендуем обратиться к соответствующим учебникам и монографиям [95–99].

Метод порошковой дифрактометрии позволяет получать информацию о качественном и количественном фазовом составе исследуемых объектов, уточнять параметры кристаллической решётки, определять размер и морфологию кристаллитов, дефектность структуры и др. Вместе с появлением надёжных методов исследования кристаллической структуры, степени кристалличности и размера кристаллитов возникла потребность исследовать их зависимость от температуры. Одной из первых работ в этой области была работа Вестгрена [100], в которой, пропуская электрический ток через железную проволоку, размещённую в рентгеновской камере Дебая-Шеррера, и фиксируя температуру обычным оптическим пирометром, он показал, что  $\alpha$ -железо с объёмноцентрированной кубической решёткой переходит в  $\gamma$ -железо с гранецентрированной кубической решёткой с повышением температуры выше 900°C. Конечно, это был довольно грубый эксперимент, однако с его помощью был получен важный результат и было положено начало развития методов высокотемпературной рентгеновской дифрактометрии.

В России одним из основоположников школы высокотемпературной кристаллохимии является профессор кафедры кристаллографии СПбГУ С.К. Филатов и его научная группа [101–103]. Термин *терморентгенография* был введён С. К. Филатовым и получил широкое распространение. Благодаря работам его школы появились и развиваются методы исследования термической деформации органических и неорганических веществ, которые получили мировое признание [104]. Со вре-



мени эксперимента Вестгрена в 1921 году аппаратное оформление шагнуло далеко вперед и продолжает совершенствоваться.

### 3.9.1. Источники излучения, детекторы, камеры для образцов

Рентгеновское излучение генерируется при ускорении или торможении электронов. Традиционным источником рентгеновского излучения в порошковых дифрактометрах является рентгеновская трубка, которая представляет из себя мощный высоковольтный диод. Принцип работы рентгеновской трубки хорошо изучен и подробно описан (см., например, [95,97]). Главным её недостатком являются низкий выход рентгеновских квантов из-за больших энергетических потерь в виде тепла, поэтому приходится увеличивать продолжительность времени экспозиции образца. Это сильно сказывается на продолжительности съёмки дифрактограмм. Так, рутинная съёмка на современном дифрактометре в среднем диапазоне углов (20-80 градусов), как правило, занимает не менее 30 минут, а для более прецизионных экспериментов могут потребоваться многие часы. Альтернативным вариантом являются масштабные синхротронные источники, которые начали появляться и развиваться с 1960-х годов в разных точках мира. История развития источников рентгеновского излучения схематично показана на Рис. 3.26. В отличие от открытия Вильгельма Конрада Рентгена, которое носило случайный характер, синхротронное излучение было теоретически рассчитано из основных физических принципов. Отличие синхротронного излучения и излучения рентгеновской трубки становится очевидным, если посмотреть на спектральные характеристики различных источников синхротронного излучения и спектры характеристического и тормозного излучения некоторых рентгеновских трубок (Рис. 3.26). Главными преимуществами синхротронного рентгеновского излучения для кристаллографических исследований по сравнению с традиционными рентгеновски-

ми трубками являются возможность тонкой регулировки длины волны и его интенсивности, которая может отличаться больше, чем на 20 порядков величины по яркости (Рис. 3.26), что позволяет достигать хорошего временного разрешения эксперимента. Подробнее с источниками синхротронного излучения можно познакомиться в [105,106].

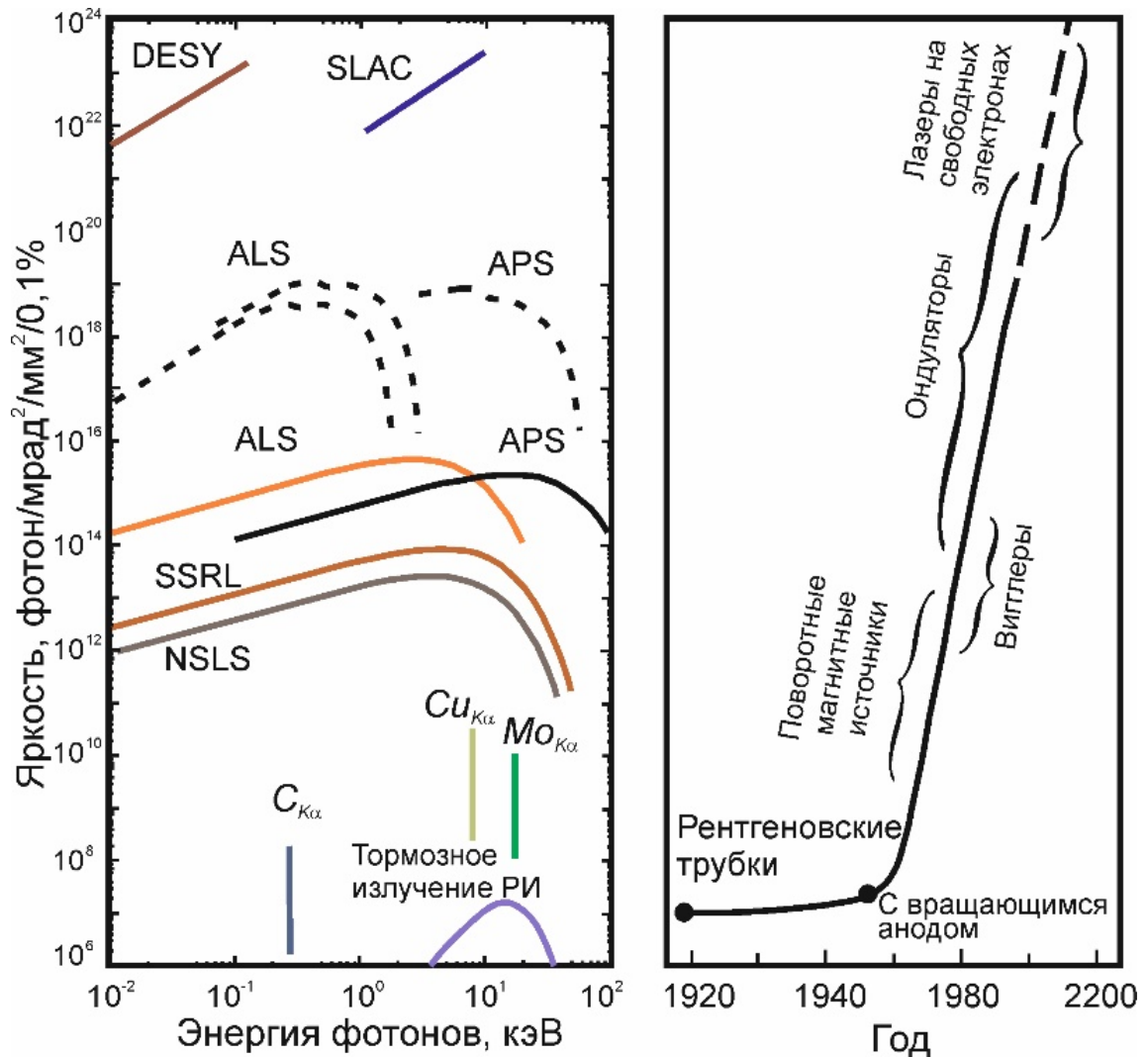


Рис. 3.26 – Спектральные характеристики синхротронного излучения, генерируемого различными установками мировых исследовательских центров (аббревиатурами обозначены различные по характеристикам и конструкции источники излучения), а также схема исторического развития различных источников рентгеновского излучения [106].

С первых экспериментов по рентгеновской дифракции и вплоть до середины 1960-х годов дифракционная картина регистрировалась с помощью фотографического метода (Рис. 3.27). К достоинству такого способа фиксации можно отнести одновременное детектирование широкого диапазона дифрагированных рентгеновских лучей, недостатком же является низкая точность определения интенсивности дифракционного максимума и его положения.

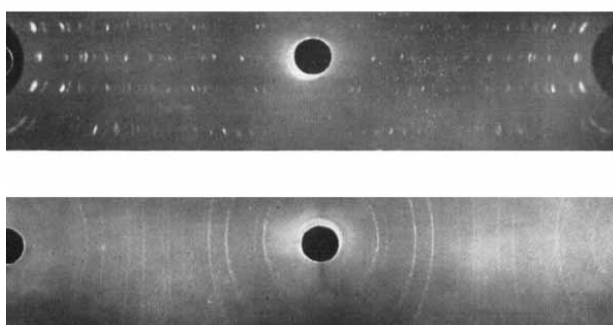


Рис. 3.27 – Примеры типичных дифракционных картин от монокристалла (сверху) и порошка (снизу) зарегистрированных на фотоплёнку.

В лабораторных дифрактометрах, начиная с 1960-х годов, применяются более эффективные и точные точечные детекторы: сцинтилляционное, газоразрядные и полупроводниковые счётчики рентгеновских квантов. В основе работы этих детекторов лежат различные физические явления, происходящие при поглощении рентгеновских квантов (люминесценция, ионизация и переход электронов из валентной зоны в зону проводимости). В отличие от фотоплёнки, эти детекторы сканируют образец пошагово, поэтому для съёмки в стандартном интервале углов  $2\Theta$ , например, от  $20^\circ$  до  $80^\circ$  с шагом  $0.02^\circ$ , требуется значительное время. В последние десятилетия появились новые координатные детекторы, например, газонаполненные позиционно-чувствительные детекторы (Ро-

sitional Sensitive Detector, PSD), двумерные ПЗС-детекторы (Charge Coupling Device, CCD) и детекторы типа пластин с фотостимулируемым люминофором (Image Plate или Photostimulable phosphor plate, PSP), в которых сочетаются достоинства фотоплёнки и точечных детекторов, что позволяет сократить продолжительность измерения до минут и даже секунд.

Сочетание синхротронных источников и современных детекторов позволяет получать большие массивы рентгendifракционных данных за короткое время. В качестве примера на Рис. 3.28 показан один из массивов данных, полученный на линии X7B синхротрона в Брукхейвенской национальной лаборатории [107]. В этой работе исследовались процессы кристаллизации  $TiO_2$  из разбавленных растворов  $TiCl_4$ . Для этого запаянный в кварцевом капилляре раствор нагревался потоком воздуха до 100 и 200 °С, температура регистрировалась хромель-алюмелевой термопарой. В качестве детектора использовался координатный PSP детектор. Рентгеновские дифрактограммы регистрировались каждые 10 минут в течение 4-часового эксперимента. В результате проведения эксперимента зафиксирована кинетика кристаллизации фазы рутила.

Существует много видов дифрактометров, которые отличаются устройством рентгеновской камеры и схемой хода лучей [97]. Большинство экспериментов, описанных в данном разделе пособия, проводились на широко применяемой установке с геометрией на отражение Брэгга-Брентано, схема которой показана на Рис. 3.29.

Высокотемпературные камеры могут монтироваться на любые виды дифрактометров, если при этом обеспечивается: возможность юстировки дифрактометра; надёжная фиксация образца; доступ и регистрация рентгеновских лучей во время нагрева, охлаждения и термостатирования; контроль и измерение температуры.

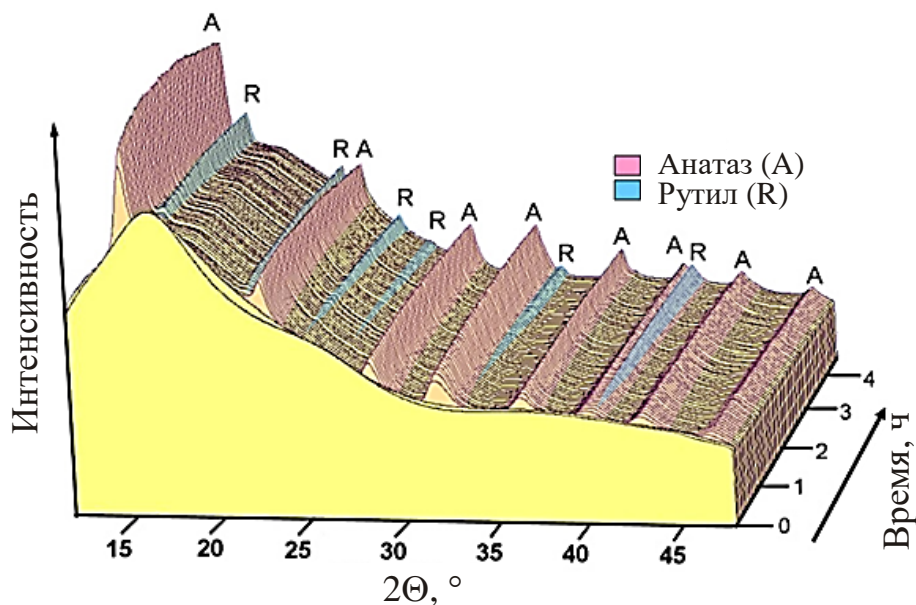


Рис. 3.28 – Изменение дифракционной картины по времени при кристаллизации  $\text{TiO}_2$  из раствора  $\text{TiCl}_4$  при  $100\text{ }^\circ\text{C}$  [107].

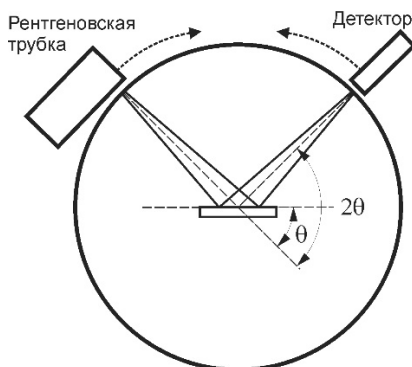


Рис. 3.29 – Гониометрическая схема дифрактометра с геометрией Брэгга-Брентано.

В современных установках для терморентгенографии возможно регулирование температуры в очень широких пределах от  $-269$  до  $2400\text{ }^\circ\text{C}$  и выше. Наиболее часто измерения проводят в интервале от комнатной температуры до  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  в воздушной среде при водяном охлаждении камеры. Применение других сред (восстановительной, инертной, вакуума, с контролируемым парциальным давлением компонентов газовой среды) также возможно и представляет первостепенный

интерес для ряда задач. Измерения при температурах выше 1500 °С чаще всего проводятся в вакууме. Низкотемпературные измерения также требуют вакуумирования пространства образца, при этом для достижения минусовых температур камеры охлаждают жидким азотом (до – 190 °С) или жидким гелием (до – 269 °С).

На Рис. 3.30 показана фотография современной высокотемпературной камеры (Anton Paar НТК 1200N), установленной на дифрактометре Shimadzu XRD 7000.



Рис. 3.30 – Фотография высокотемпературной камеры для порошкового дифрактометра.

Главными частями высокотемпературной камеры являются держатель образца, нагреватель и система термометрирования. Держатель образца может быть выполнен как в виде кюветы, так и в виде плоской подложки. Его расположение определяется геометрией оптической схемы. Держатель в виде кюветы позволяет исследовать как твёрдые порошки, так и растворы. При использовании в качестве держателей плоских подло-

жек исследуемый материал наносится с помощью небольшого количества легко испаряемого связующего. Как правило, создаваемой адгезии к подложке достаточно для удерживания материала во время нагрева даже в случае плавления. Кроме того, при использовании плоских подложек возможно использование их характеристических рефлексов в качестве стандарта. Ключевым моментом является выбор материала держателя. Он должен быть химически инертным, термически устойчивым и не образовывать эвтектик с исследуемыми образцами при температуре ниже верхнего предела измерений, должен обладать минимальным термическим расширением с хорошо известной температурной зависимостью коэффициентов термического расширения. Для этих целей часто используют благородные металлы (например, платину) или высокотемпературную керамику (например, на основе оксида алюминия или диоксида циркония).

Существует множество способов нагрева образца. К наиболее распространённым относятся: пропускание электрического тока непосредственно через образец или металлический держатель образца, монтаж печи резистивного нагрева вокруг образца. К более экзотическим способам относятся обдув образца нагретым газом, инфракрасный нагрев, лазерный нагрев.

Таким образом, метод рентгеновской дифрактометрии, сам по себе являющийся мощным инструментом в руках исследователей, существенно обогащается возможностью наблюдения изменения дифракционной картины при изменении температуры и открывает широкие перспективы исследования свойств веществ и материалов.

Сегодня желания исследователей не ограничиваются простым наблюдением фазовых переходов в реальном времени. С развитием новых методов синтеза, которые позволяют получать вещества в метастабильных состояниях с размером частиц в нанометровом диапазоне, воз-

никают потребности наблюдать быстропротекающие химические реакции с хорошим временным (до фемто- и аттосекундных масштабов) и пространственным разрешением (вплоть до атомного). Такого рода наблюдения помогают определить механизмы реакций, что, в свою очередь, позволяет конструировать новые материалы. Традиционные лабораторные дифрактометры, пусть даже самые современные, имеют ограниченные возможности при проведении такого рода исследований. Тенденции в современных исследованиях все больше тяготеют к развитию и использованию позиционных детекторов вместе с синхротронными источниками рентгеновского излучения. Это уже позволило следить за ходом химических реакций с разрешением в миллисекунды и получить информацию даже для таких быстропротекающих процессов, как самораспространяющийся высокотемпературный синтез в волне горения. Ларсон и Вонг с коллегами сконструировали ячейку для исследования реакций самораспространяющегося горения на примере синтеза карбидов и диборидов титана, циркония, гафния, ниобия и таллия [108]. Другой немаловажной тенденцией является развитие самих высокотемпературных камер и ячеек. Например, Норби и коллеги разработали ячейку для исследования химических реакций в гидротермальных условиях. В их первой экспериментальной установке возможно было достичь давления в 4.5 МПа и температуры 250 °С [109].

### 3.9.2. Методика проведения терморентгенографического эксперимента и интерпретации результатов

Постановка эксперимента зависит от априорной информации об объекте и от того, какую информацию хотелось бы получить. Так, если исследуемый объект малоизучен или является «черным ящиком», то необходимо провести предварительные исследования, включающие элементный анализ и рентгеновскую дифрактометрию при комнатной



температуре для определения состава и структуры объекта. Весьма полезным может быть предварительное проведение синхронного ДТА/ТГ или ДСК/ТГ термического анализа, поскольку это позволяет определиться с общим температурным диапазоном исследования, а также с интервалами, в которых наиболее вероятно наблюдение каких-либо процессов. Определение общего температурного диапазона особо важно, в случае возможного плавления образца, когда есть опасность взаимодействия расплава с материалом держателя образца, так как после такого эксперимента может потребоваться замена нередко дорогостоящего держателя. Выбор температурного режима сильно зависит от оборудования, на котором планируется проведение эксперимента. В камере Гинье, например, или при использовании CCD детекторов или детекторов Image Plate возможно использование режима непрерывного изменения температуры с непрерывной регистрацией дифракционной картины, поскольку в этих случаях регистрация всех пиков происходит одновременно. Когда же регистрация дифракционной картины осуществляется пошагово и требует значительного времени, используется режим дискретного изменения температуры с определённым шагом и изотермическими выдержками для выравнивания температуры по всему образцу. При этом шаг не обязательно должен быть одинаковым во всем температурном диапазоне, а изотермические выдержки могут также использоваться для кинетических исследований. В выборе шага по температуре очень помогают данные, полученные из эксперимента по синхронному термическому анализу.

Для того чтобы ознакомиться с подходами к интерпретации данных терморентгенографии, обратимся к конкретным примерам: кристаллизация из аморфной фазы и фазовые переходы.

В качестве первого примера рассмотрим исследование процессов кристаллизации и фазовых переходов в системе  $ZrO_2-H_2O$  [110] Экспе-

римент по терморентгенографии был выполнен на дифрактометре Schimadzu XRD 7000 с высокотемпературной приставкой Anton Paar НТК 1200N. Термический анализ в режиме ДТА/ТГ проводился на синхронном термоанализаторе NETZSCH STA 449 F3 Jupiter.

Диоксид циркония имеет три полиморфные модификации, которые стабильны в разных температурных диапазонах: моноклинную (до 1172°C), тетрагональную (1172–2347°C) и кубическую (2347–2710°C) [111]. При этом известно, что получить высокотемпературные модификации закалкой от высоких температур невозможно, так как вне зависимости от скорости охлаждения они быстро переходят в низкотемпературную моноклинную модификацию. Тем не менее, экспериментально часто наблюдают образование именно высокотемпературных модификаций в метастабильном состоянии при кристаллизации  $ZrO_2$  из аморфной фазы.

В качестве исходного реагента был использован гидроксид циркония, полученный осаждением раствором аммиака из раствора оксихлорида циркония. Предварительные данные, полученные с помощью рентгеновской дифрактометрии и ДТА/ТГ показали, что гидроксид циркония является аморфным при комнатной температуре, а при нагревании и охлаждении претерпевает ряд эндотермических и экзотермических превращений. Так, в интервале до 200°C наблюдается эндотермический эффект, связанный с потерей физически сорбированной воды, а в интервале 400-450°C – экзотермический эффект, вызванный кристаллизацией диоксида циркония (Рис. 3.31). С помощью высокотемпературной дифрактометрии было показано, что первые пики, свидетельствующие о появлении кристаллической фазы, на дифрактограмме появляются при  $350 \pm 10^\circ C$  (Рис. 3.32). Заметим, что в эксперименте по терморентгенографии была получена более низкая температура кристаллизации по сравнению с данными ДТА/ТГ.

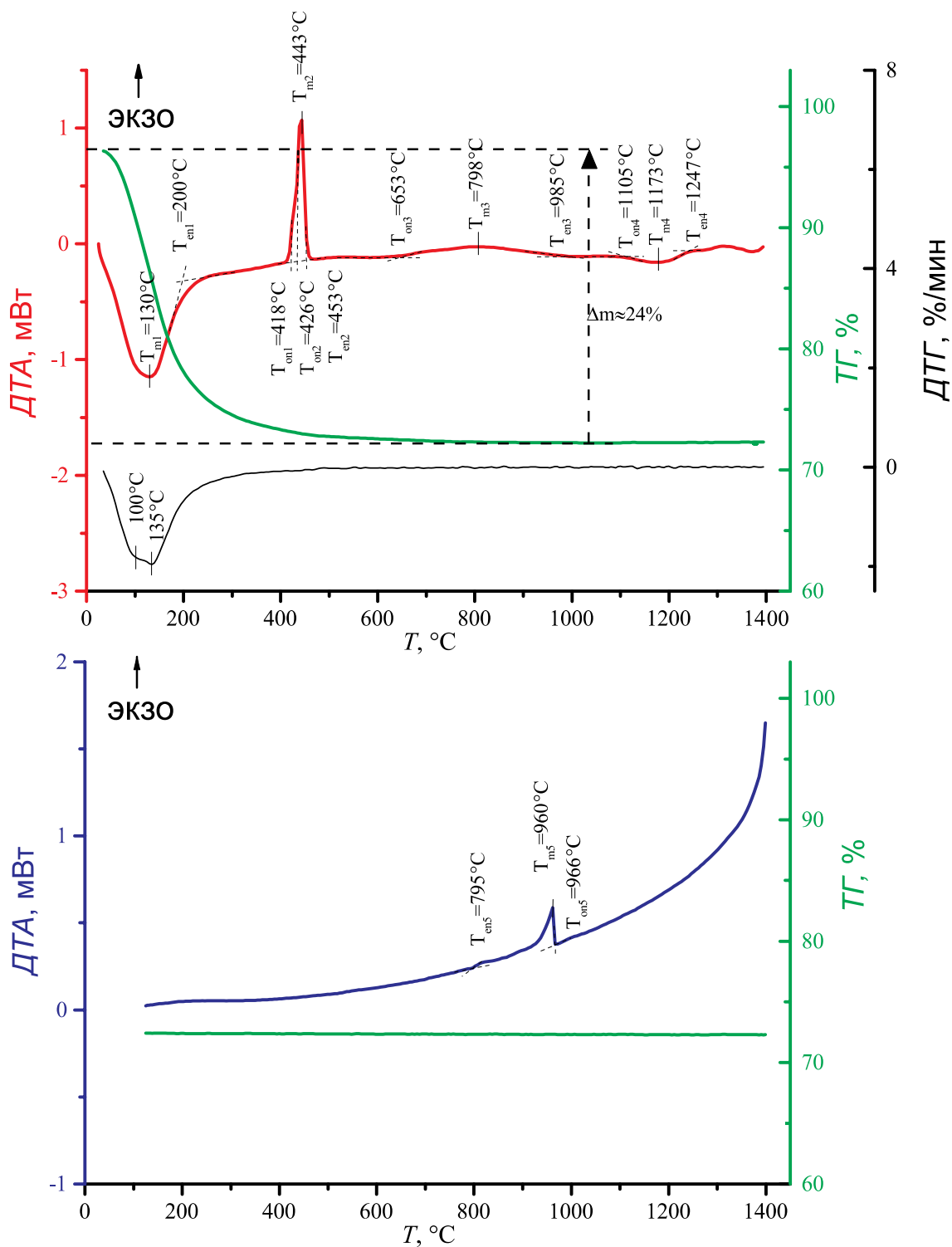


Рис. 3.31 – Кривые ДТА/ТГ полученные в ходе нагрева (вверху) и охлаждения (внизу) гидроксида циркония со скоростью 10 К/мин в токе аргона.

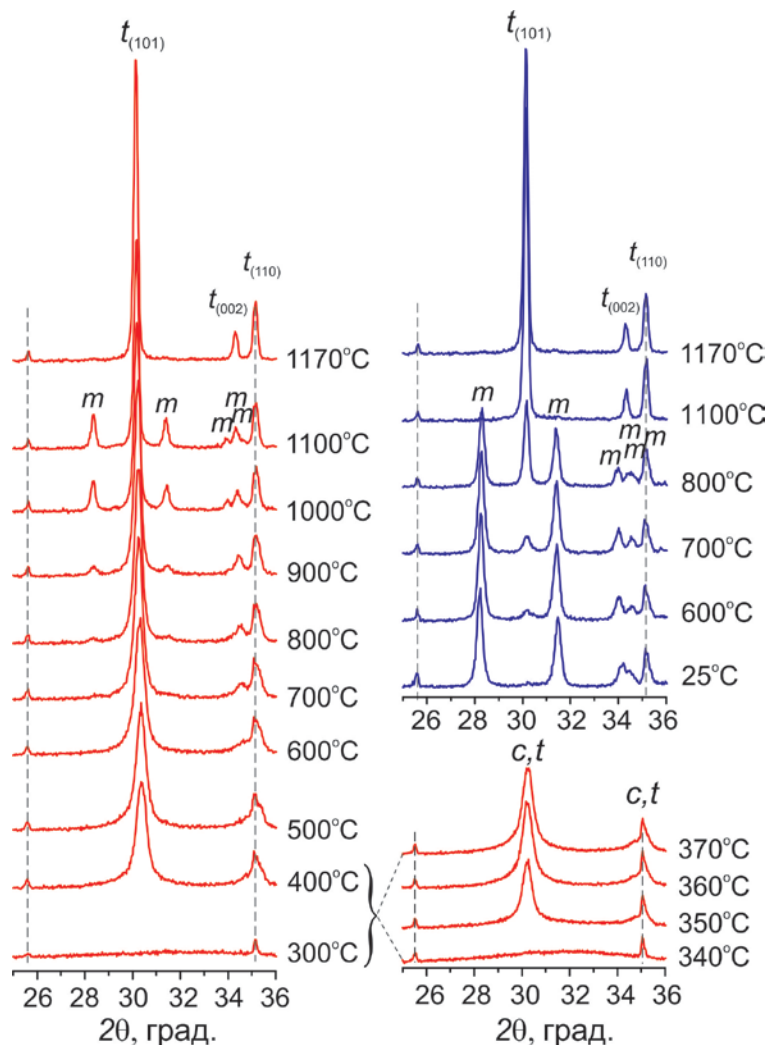


Рис. 3.32 – Изменение дифракционной картины гидроксида циркония в ходе нагрева (красные дифрактограммы) и охлаждения (синие дифрактограммы).

Такая разница температур объясняется различием режимов нагрева, которые могут быть реализованы на этих отдельных приборах. Так, в первом случае был использован режима дискретного нагрева с изотермическими выдержками, а во втором – непрерывный нагрев с постоянной скоростью. Это наглядно, показывает, что важно учитывать, как данные предварительных исследований, т. е. в данном случае ДТА/ТГ, так и условия, которые могут быть реализованы на различном оборудовании.

При кристаллизации из аморфной фазы размер образующихся частиц, как правило, составляет менее 10 нм, что приводит к значительному уширению дифракционных максимумов. В случае  $ZrO_2$  такое уширение также наблюдается и сильно затрудняет фазовый анализ, поскольку наблюдаемые рефлексы находятся в брэгговских позициях, которые могут быть отнесены как кубической, так и тетрагональной модификации  $ZrO_2$  и различить их оказывается невозможно. С повышением температуры частицы начинают расти. Это приводит к уменьшению вклада размерного фактора в общее уширение профиля дифракционной линии и, в случае  $ZrO_2$ , к разрешению дублета дифракционных максимумов, характерного для тетрагональной структуры, что позволяет однозначно сказать, что при температурах выше  $500^\circ C$  в кристаллической фазе присутствует  $ZrO_2$  в виде метастабильной при этих температурах тетрагональной модификации. Тем не менее вопрос о кристаллической структуре первых формирующихся частиц  $ZrO_2$  оставался открытым и для его решения потребовалось дополнительное исследование с привлечением спектроскопии комбинационного рассеяния (КР-спектроскопии).

В отличие от рентгеновской дифракции КР-спектроскопия позволяет надёжно различить две высокотемпературные полиморфные модификации  $ZrO_2$  по характеристическим наборам колебаний связей [112], которое было проведено в лаборатории ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН на спектрометре Horiba Jobin-Yvon T64000. Только такая совокупность современных методов анализа позволила установить, что в зарождающейся кристаллической фазе  $ZrO_2$  в метастабильном состоянии присутствуют и кубическая, и тетрагональная модификации. Кубическая модификация, как наименее стабильная, с повышением температуры в результате перекристаллизации переходит в тетрагональную.

Как пример изучения фазовых переходов *in situ* можно продолжить рассматривать диоксид циркония. Так, в этой же работе было уста-

новлено, что в диапазоне температур 700–900°C частицы метастабильной тетрагональной модификации  $t\text{-ZrO}_2$  начинают интенсивно расти и перекристаллизовываться в стабильную моноклинную модификацию  $m\text{-ZrO}_2$  (Рис. 3.32) и этому процессу соответствует размытый экзотермический пик при 635–985°C на кривой ДТА (Рис. 3.31). Однако, при достижении нижней температурной границы области равновесного существования  $t\text{-ZrO}_2$  (1170°C) на дифрактограмме вновь фиксируются пики только  $t\text{-ZrO}_2$  (Рис. 3.32), а на кривой ДТА наблюдается эндотермический пик при 1105–1247°C, свидетельствующие о переходе всей моноклинной модификации  $ZrO_2$  в высокотемпературную тетрагональную. При охлаждении в интервале 1100–600°C по данным рентгеновской дифракции наблюдается обратный переход тетрагональной модификации в моноклинную (Рис. 3.32), которая сохраняется до полного охлаждения до комнатной температуры.

Не менее полезными бывают исследования в изотермических условиях. В работе [113] описан пример исследования фазового перехода метастабильной гексагональной модификации ортоферрита иттрия  $YFeO_3$  в стабильную ромбическую. В качестве исходного материала для исследования был использован рентгеноаморфный порошок, синтезированный методом глицин-нитратного горения нитратов железа и иттрия. После предварительных исследований, включающих ДСК, была выбрана температура 650°C, при которой могут быть получены обе модификации  $YFeO_3$ . Рентгеноаморфный порошок исследовался методом высокотемпературной дифрактометрии при этой температуре и изотермической выдержке 360 минут, в течении которых каждые 30 минут производилась съёмка дифрактограмм. Изменение дифракционной картины в ходе эксперимента показано на Рис. 3.33. По этим данным были определены фазовый состав и средние размеры кристаллитов формирующихся фаз в зависимости от времени.

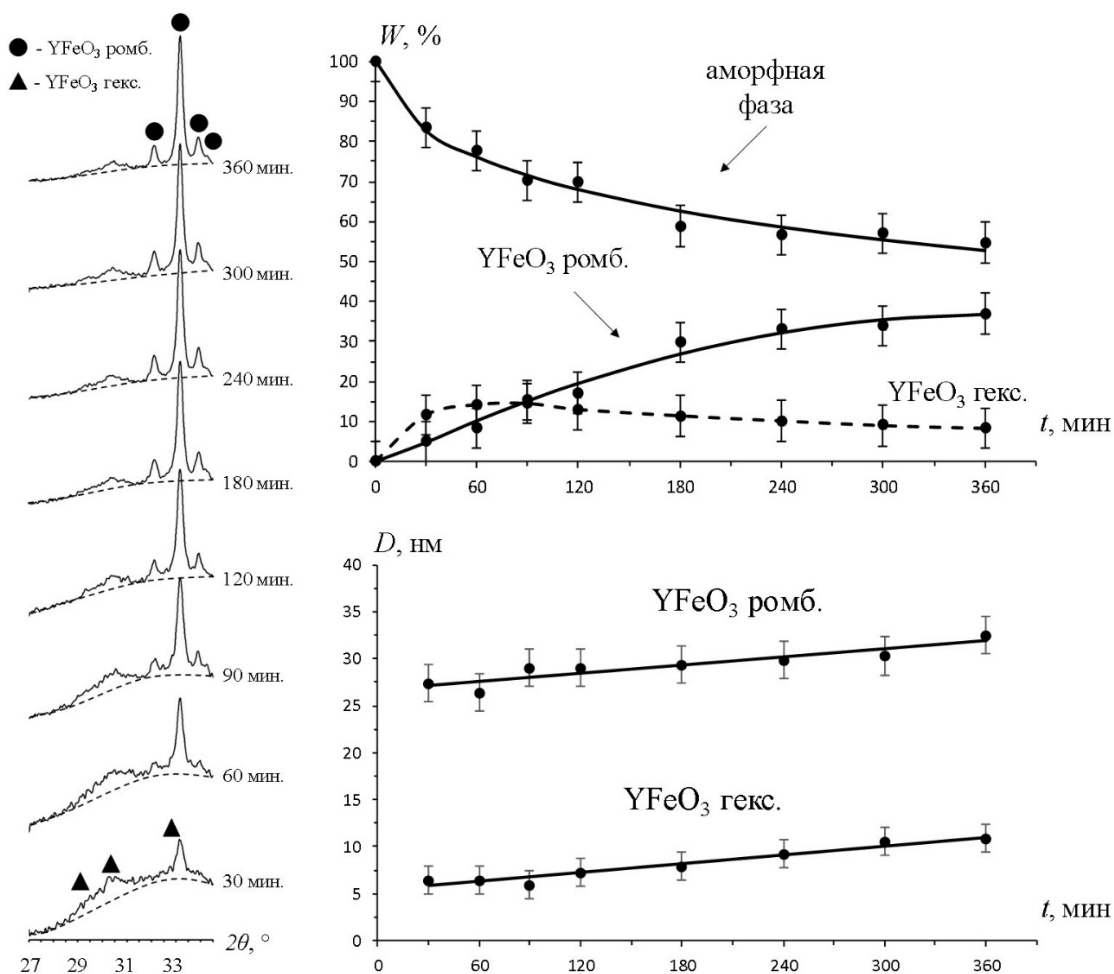


Рис. 3.33 – Картина рентгеновской дифракции, мольная доля ( $W$ ) и средний размер кристаллитов ( $D$ ) продуктов глицин-нитратного синтеза при температуре  $650^\circ\text{C}$  в зависимости от времени изотермической выдержки ( $t$ ).

Таким образом, было показано, что из рентеноаморфной фазы образуются обе модификации  $YFeO_3$ , средние размеры кристаллитов которых постепенно растут с увеличением изотермической выдержки. Однако, с определённого момента (около 90 минут) количество гексагональной фазы постепенно начинает убывать на фоне монотонно увеличивающегося количества ромбической, свидетельствуя о переходе гексагональной фазы в стабильную ромбическую. Поскольку данные о средних размерах кристаллитов оказались малоинформативными, были расчи-

таны распределения кристаллитов по размерам гексагональной и ромбической модификации для порошка, полученного методом отжига-закалки при  $650^{\circ}\text{C}$  и выдержке 90 минут (Рис. 3.34). Следует отметить, что получение распределения кристаллитов по размерам по данным рентгеновской дифрактометрии – это требующая отдельного обсуждения задача, поэтому подробно на ней останавливаться в этом учебном пособии мы не будем. В рассматриваемой работе использовался программный пакет для расчёта распределений PM2K [114].

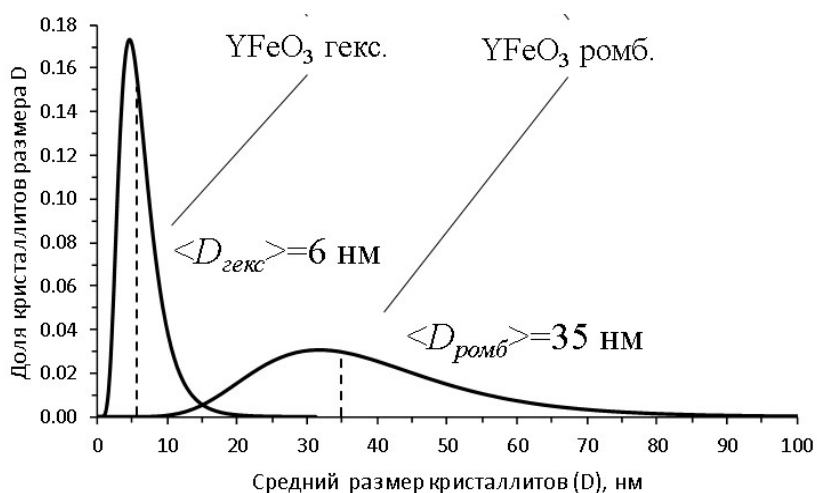


Рис. 3.34 – Распределения кристаллитов по размерам наночастиц  $\text{YFeO}_3$  при  $T = 650^{\circ}\text{C}$ .

Как свидетельствуют данные, приведённые на Рис. 3.34, гексагональная модификация  $\text{YFeO}_3$  отличается узким распределением кристаллитов по размерам с медианным значением около 6 нм, в то время как ромбическая обладает очень широким распределением с медианным значением около 35 нм. Область перекрывания этих распределений от 10 до 20 нм можно рассматривать как область перехода метастабильной модификации  $\text{YFeO}_3$  в стабильную. Таким образом, было показано, что гексагональная модификация может быть получена в метастабильном



состоянии в узком интервале размеров до  $15\pm 5$  нм, выше которого она необратимо переходит в стабильную ромбическую модификацию.

Разумеется, этот очень узкий круг примеров, ограниченный рамками учебного пособия, призван проиллюстрировать лишь некоторые возможности исследования веществ и материалов с помощью методов терморентгенографии и вызвать интерес читателя к их более глубокому изучению как в теории, так и на практике.

### **Заключение к главе 3**

В данной главе мы постарались показать известное на сегодняшний день многообразие методов исследования изменений свойств, связанных в том числе с химическими превращениями и другими фазовыми переходами, веществ и материалов, возникающих при изменении температуры. При этом многие вопросы и проблемы в данной области остались за рамками учебного пособия. Тем не менее, представленный здесь материал помогает обозначить современное состояние термических методов исследования и основных направлений их развития.

Становление классических термических методов в большой степени произошло в начале XX-го века (см. пп. 2.4.3 и 2.4.5). Обилие плодотворных результатов, полученных с помощью дифференциального термического анализа и термогравиметрии, послужило своего рода ядром кристаллизации, вокруг которого обретали форму новые подходы к измерению температуры и способу нагрева, рождались более точные весовые схемы, более быстрые и чувствительные регистрирующие устройства, к которому присоединялись удачно дополняющие методы дифракции и спектроскопии. Современный комплексный термический анализ, будь то одновременный эксперимент, проводимый на одной установке, или же объединённая общей идеей совокупность экспериментов на различных установках, ставит перед исследователем вопросы, связанные со

сложностью аппаратного оформления и соотнесения данных различных экспериментов. Маловероятно, что в обозримом будущем данные задачи будут полностью сняты с повестки дня, однако попытки их решения приводят не только к определённым методическим достижениям, но и к результатам глубокого фундаментального значения.

### **Контрольные вопросы**

1. Определите комплекс методов термического анализа, который вы считаете необходимым использовать для решения стоящей перед вами научной задачи.
2. Определите набор методов термического анализа, которые могут быть использованы только в синхронном режиме. Обоснуйте, почему необходимо (желательно) использовать режим именно синхронного термического анализа.
3. Предложите новый метод термического анализа поведения объектов по зависимости их свойств от температуры, информации об использовании которого отсутствует в литературе. Обоснуйте перспективность создания соответствующей приборной системы. Проанализируйте возможные сложности на пути создания и использования прибора.

## 4. СПРАВОЧНАЯ ИНФОРМАЦИЯ О ТЕРМИЧЕСКОМ ПОВЕДЕНИИ ВЕЩЕСТВ

В разделе представлен ряд наиболее важных источников информации в области термического поведения веществ и материалов, использование которых совершенно необходимо при проведении анализа и интерпретации результатов термического анализа. Для более подробного ознакомления с источниками термодинамической информации авторы рекомендуют обратиться к обзорам и книгам Г. В. Белова [115,116].

### 4.1. Справочники и монографии

#### *Справочники термодинамической информации*

Подготовка издания «Термические константы веществ» (ТКВ) под редакцией В. П. Глушко, первый том которого вышел в 1965 году [117], проводилась группой из более чем восьмидесяти экспертов в области химической термодинамики. Работа продолжалась около двадцати лет и привела к публикации в 1965 – 1982 годах справочного издания, включающего 10 томов, содержащих сведения о 26976 веществ, образованных практически всеми химическими элементами. Издание представляет собой набор критически отобранных и согласованных термодинамических величин (энтальпии и энергии Гиббса образования соединений; энтальпии, энтропии и теплоёмкости при температуре 298.15 К; энтальпии образования и энергии диссоциации при 0 К; температуры и энтальпии фазовых переходов; кристаллические структуры; критические параметры; потенциалы ионизации и сродства к электрону) всех исследованных неорганических, простых органических и металлоорганических соединений. Для всех рекомендуемых величин приводятся погрешности. Материал в справочнике представлен в виде таблиц, причём каждый элемент и его соединение рассматриваются в отдельной таблице.

История многотомного справочного издания «Термодинамические свойства индивидуальных веществ» (ТСИВ) также выходявшего под редакцией В. П. Глушко началась в середине XX века в связи потребностями бурно развивающейся ракетной техники. Известные в то время сведения о термодинамических свойствах продуктов сгорания топлив оказались недостаточными для расчёта двигателей и выбора топлив. В последующие годы работа над справочником вышла далеко за рамки этих первоначальных задач, поскольку различные направления развития науки и техники требовали данных о свойствах разнообразных веществ. Два первых издания этого справочника были подготовлены в 1953 – 1956 годах коллективом сотрудников Института горючих ископаемых АН СССР и Государственного института прикладной химии. В 1963 году эти работы были переведены из ИГИ в Институт высоких температур АН СССР. Последнее издание ТСИВ на русском языке было опубликовано в 1979 – 1982 годах в четырёх томах. Основная роль в подготовке этого издания принадлежала сотрудникам Отдела химической термодинамики ИВТАН. Планирование и координация работ по подготовке справочника осуществлялась ведущим автором всех изданий профессором Л. В. Гурвичем. Материалы V тома готовились к публикации в период 1985 – 2004 годов на русском и английском языках, поскольку предполагалось опубликовать их не только как V том русского издания, но и как IV том английского издания, опубликованного в 1989 – 1993 годах. Однако бумажный вариант этого издания так и не был опубликован.

За рубежом в разные годы были изданы справочники, включающие термодинамические свойства веществ, например [118–120].

Известный справочник по термодинамическим свойствам JANAF Thermochemical Tables создавался в интересах оборонной промышленности США [119]. Первоначально данные справочника использовались

для расчёта характеристик ракетных двигателей. Позднее оказалось, что эти данные можно использовать и для анализа процессов в других энергетических установках, а также для анализа геохимических процессов. Поэтому работы по получению информации о свойствах индивидуальных веществ стали финансироваться министерством энергетики США.

Также в качестве ценнейшего источника физико-химической информации следует упомянуть справочник Ландольта–Бёрнштейна ведущий свою историю с 1883 года и содержащий информацию о более чем 250000 веществ и материалов.

Проблемы, связанные с качеством информации о термодинамических свойствах индивидуальных веществ рассмотрены в публикациях [121,122].

#### *Справочники диаграмм состояния*

Большое значение справочников в области материаловедения было понято директором Института химии силикатов Никитой Александровичем Тороповым ещё в начале шестидесятых годов. Он явился инициатором создания многотомного справочника «Диаграммы состояния силикатных систем», первый том которого вышел в 1965 году [60,123], а последний, десятый, с несколько изменённым названием – в 1997 году [124]. С пятого тома, вышедшего в 1985 году, справочник изменил своё название на «Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов», что явилось отражением расширения охвата рассматриваемых систем и появлением тематической направленности в пятом и шестом выпусках.

Следует отметить, что практически одновременно Американским керамическим обществом начал издаваться многотомный справочник по диаграммам состояния «Phase diagrams for ceramists» [125].

По объёму представленного материала о фазовых диаграммах оксидов это самые большие, сравнимые друг с другом издания, не имеющие других аналогов в мире.

Несмотря на общие черты, связанные с большим объёмом собранного материала, указанные справочники кардинально различаются по своему построению. Справочники «Phase diagrams for ceramists» содержат только изображение диаграммы состояния и краткую информацию о первоисточнике. В справочниках «Диаграммы состояния силикатных систем» и «Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов» наряду с указанными данными приводится подробное описание систем, включающее сведения о методах синтеза и исследования фазовой диаграммы, структуре и свойствах фаз, возможных областях применения материалов. Кроме этого, как правило, даётся сравнение вариантов диаграммы состояния системы, построенных разными авторами. Такой подход, позволяет более полно и целенаправленно использовать информацию о фазовых состояниях систем для решения научных и прикладных задач. Наличие экспертного анализа и сравнения различных вариантов фазовой диаграммы особенно важно при обращении к справочным данным учёных и инженеров, не являющихся специалистами в области построения фазовых диаграмм.

Сборник «Диаграммы состояния металлических систем», выпущенный под редакцией Н. В. Агеева в 1955 – 1972 годах, содержит критический обзор и обобщение данных о фазовых равновесиях в двойных и многокомпонентных металлических системах [126]. Критерием отбора в этом сборнике является год публикации исследования.

В справочнике «Диаграммы состояния двойных металлических систем» под редакцией Н. П. Лякишева, издававшемся в 1996 – 2000 годах [127], приведены критически рассмотренные и обобщённые сведения о диаграммах состояния двойных металлических систем. Содержатся сведения об образующихся в системах соединениях и их кристаллических структурах, типах и температурах фазовых превращений, взаимных растворимостях компонентов друг в друге и изменении их с темпе-

ратурой. Сопоставление результатов исследований различных авторов позволило выбрать наиболее достоверные из них и оценить точность приводимых значений. Справочник содержит три тома. К сожалению, в справочнике приводится лишь одна версия диаграммы состояния, которую эксперты выбрали в качестве наиболее достоверной.

Серии справочников: трёхтомный «Binary alloy phase diagrams» [128] и десяти томный «Handbook of ternary alloy phase diagrams» [129], издаваемые Информационным обществом по материалам (ASM), содержат фазовые диаграммы более чем 4700 бинарных и 3300 тройных металлических систем. Они являются аналогами сборника «Диаграммы состояния металлических систем» и справочника «Диаграммы состояния двойных металлических систем», однако имеют тот же недостаток, что и справочник «Phase diagrams for ceramists».

Справочник «Диаграммы плавкости солевых систем» под редакцией В. И. Посыпайко [130] содержит данные по диаграммам плавкости систем из безводных неорганических солей и построен в традициях российской школы физико-химического анализа. Приведена экспертная оценка и дополнительные данные по методам и особенностям исследования.

Среди тематических справочников следует упомянуть такие как: справочник О. А. Банных «Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа»; справочники Г. В. Самсонова: «Физико-химические свойства окислов», «Анализ тугоплавких соединений», «Германиды», «Карбиды и сплавы на их основе», «Сульфиды»; справочник Р. А. Андриевского «Прочность тугоплавких соединений»; справочник Н. М. Воронова «Высокотемпературная химия окислов урана и их соединений»; справочник У. Холлека «Двойные и тройные карбидные и нитридные системы переходных металлов»; справочник М. В. Мохосоева «Диаграммы состояния молибдатных и вольфраматных

систем»; справочник В. Ф. Балакирева «Манганиты: Равновесные и нестабильные состояния».

#### 4.2. Журналы и конференции

Журнал *Thermochimica Acta* является одним из основных журналов, публикующим статьи, посвящённые термоаналитическим и калориметрическим методам и их применению в экспериментальной химии, физике, биологии и инженерных науках. Публикации журнала охватывают как фундаментальные исследования в области термоанализа, так и его практическое применение для исследования различных систем (<http://www.journals.elsevier.com/thermochimica-acta/>).

Журнал *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* публикует статьи, охватывающие все аспекты термического анализа, калориметрии и экспериментальной термодинамики. В определённом плане тематика этого журнала перекрывается с тематикой журнала *Thermochimica Acta* (<http://link.springer.com/journal/10973>).

Журнал *International Journal of Thermal Sciences* посвящён фундаментальным исследованиям по физике переходных процессов в целом с акцентом на тепловых аспектах, а также прикладным исследованиям различных процессов, энергетических систем и окружающей среды (<http://www.journals.elsevier.com/international-journal-of-thermal-sciences/>).

Журнал *CALPHAD (Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry)* публикует статьи, посвящённые разработке моделей, представляющих термодинамические свойства различных фаз, которые позволяют прогнозировать свойства многокомпонентных систем на основе двойных и тройных подсистем. Приводится критическая оценка данных и их включение в самосогласованные базы данных, разработка программного обеспечения для оптимизации и получения термодинамических параметров и разработки и использования банков данных для



расчётов. Публикуются экспериментальные измерения термодинамических данных и данных по фазовым равновесиям, фазовым превращениям, по аппаратному оформлению и т. д.

(<http://www.journals.elsevier.com/calphad>).

*Международная конференция CALPHAD* (<http://www.calphad.org/meetings/>) ежегодно проводится начиная с 1973 года и посвящена фазовым диаграммам и расчёту термодинамических свойств металлических и неметаллических систем, аморфных материалов и наносистем. На конференции рассматриваются вопросы программного обеспечения и разработки баз данных и их применения; моделирования фазовых превращений; компьютерной термодинамики и кинетики и т. д.

Возобновила работу *Международная конференция по термическому анализу и калориметрии в России (Russian and International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry: <http://crtac.com/>)*, основными темами которой являются термический анализ и калориметрия органических и неорганических веществ, изучение фазовых превращений, калориметрия реакционных смесей, исследование механизмов и кинетики химических реакций, а также инструментальное и методическое обеспечение исследований в области термического анализа и калориметрии.

### **4.3. Базы данных и расчётные коды**

Важной частью любого программного комплекса, предназначенного для термодинамического моделирования, является база данных по термодинамическим свойствам веществ, прежде всего, индивидуальных веществ [131,132]. Большое значение для термодинамического моделирования имеют и термодинамические данные о фазах переменного состава, которые могут быть получены как прямыми термодинамическими

экспериментами, так и путём термодинамического анализа данных из диаграмм фазовых равновесий [1,2,133–135].

В книге [116] подробно описаны программные средства для термодинамического моделирования равновесных состояний высокотемпературных систем. Их можно разделить на две группы:

- средства термодинамического моделирования общего назначения;
- специализированные средства термодинамического моделирования.

В состав первой группы можно включить универсальные программы и программные комплексы, такие, как ИВТАНТЕРМО [111,136], известную программу АСТРА [137], программный комплекс HSC Chemistry и т. д.

Ко второй группе относятся программные средства, разработка которых производилась с целью решения конкретной задачи или класса задач. В качестве примера такого продукта можно привести программный комплекс на основе базы данных фазовых диаграмм NUCLEA и расчётного модуля GEMINI2, ориентированный на анализ тяжёлых аварий с расплавлением активной зоны ядерных реакторов [138].

#### 4.3.1. Программный комплекс ИВТАНТЕРМО

Программный комплекс ИВТАНТЕРМО [111] предназначен для термодинамического моделирования высокотемпературных систем с химическими превращениями. В состав комплекса входят пять программ и база данных по термодинамическим свойствам индивидуальных веществ.

Принципиальной особенностью системы ИВТАНТЕРМО, отличающей её от подавляющего числа аналогичных банков и баз данных, является то, что накапливаемые в системе термодинамические данные не

заимствуются из различных источников, а вычисляются по постоянным, отобраным в результате критического анализа и обработки всех первичных данных, имеющихся в литературе. Соответствующие обработка и расчёты выполняются с помощью комплекса методов, алгоритмов и программ, созданных при подготовке справочного издания «Термодинамические свойства индивидуальных веществ» и развиваемых его авторами для ИВТАНТЕРМО:

THERBASE – предоставляет доступ ко всей информации о веществах, хранящейся в базе данных, проводить термодинамический анализ заданной химической реакции и т. д. Программа может отображать информацию в форме таблиц ТСИБ [139] и JANAF [119], построенных в заданном интервале температур с заданным шагом.

EQUICALC – позволяет рассчитывать равновесные состав и свойства сложных химически реагирующих систем.

DATANAL – предназначена для статистического анализа информации о термодинамических свойствах, хранящейся в базе данных. В ряде случаев приближенные оценки недостающих термодинамических параметров могут быть получены путем использования методов сравнительного расчёта, в основу которых положено химическое подобие веществ, близких по составу и строению.

APPROX – предназначена для расчёта коэффициентов аппроксимирующего полинома, если заданы значения температур и теплоемкостей, а также значения основных термодинамических параметров при комнатной температуре и теплоты фазовых переходов.

НВ – позволяет рассчитать тепловой и материальный балансы между группой исходных веществ и группой продуктов реакции по заданным значениям температуры и концентраций.

База данных ИВТАНТЕРМО – содержит сведения о термодинамических и термохимических свойствах около 2600 веществ, образованных

из 96 химических элементов. Информация, хранящаяся в файлах специального вида (так называемых «плоских файлах»), включает формулу вещества, сведения о фазовом состоянии, его название, класс точности, молекулярную массу, реакцию диссоциации (сублимации) и энтальпию этой реакции, а также энтальпии образования при 0 и 298.5 К, изобарную теплоёмкость, энтропию при 298.15 К, изменение энтальпии и составляющую ядерного спина. В базе данных содержатся коэффициенты аппроксимирующего полинома для приведённой энергии Гиббса и значения границ температурных интервалов, ограничивающих область применимости коэффициентов полинома. База данных при необходимости может быть расширена пользователем для пополнения теми соединениями, которые требуются для расчёта.

#### 4.3.2. Программный комплекс АСТРА

Программный комплекс АСТРА.4 [137] предусматривает следующие возможности:

- задание условий равновесия термодинамической системы с окружающей средой любой парой значений термодинамических параметров из числа следующих шести величин:  $p$  (давление),  $V$  (удельный объем),  $T$  (температура),  $S$  (энтропия),  $H$  (энтальпия),  $U$  (внутренняя энергия);
- проведение расчёта равновесного состояния термодинамической системы произвольного элементного состава;
- включение в число ожидаемых компонентов равновесного состава любых индивидуальных веществ за счёт изменения только исходных данных;
- определение равновесного фазового состава системы без предварительного указания термодинамически допустимых состояний.

Таким образом, для определения конкретных параметров состояния системы необходимо задать две её характеристики (например:  $p$  и  $T$ ;  $V$  и  $T$ ;  $H$  и  $p$  и т. д.), массовые содержания химических элементов в рабочем теле, список потенциально возможных в равновесии индивидуальных веществ с их термодинамическими функциями – энтропией и энтальпией.

В программном комплексе АСТРА.4 предусмотрена также возможность учёта некоторых неидеальностей: исключение из числа компонентов равновесия любых индивидуальных веществ; возможность назначать (фиксировать) концентрации одного или нескольких веществ с последующим расчётом равновесия по оставшейся части системы; рассмотрение неидеальных конденсированных растворов путём задания избыточной энергии Гиббса; учёт собственного объёма, занимаемого конденсированными веществами.

Расчёты состава фаз и характеристик равновесия проводятся с использованием справочной базы данных по свойствам индивидуальных веществ ИВТАНТЕРМО. База данных является составной частью программного комплекса.

При создании алгоритма расчёта в данном программном комплексе приняты следующие допущения математической модели:

- рассматриваются закрытые и изолированные термодинамические системы, в которых границы непроницаемы для обмена веществом, теплом и работой с окружающей средой;
- анализируются системы в состоянии внешнего и внутреннего термодинамического равновесия (полного или локального);
- считается, что исследуемая система является гетерогенной, т. е. состоящей из нескольких фаз;
- присутствие газовой фазы в системе обязательно;

- все газообразные индивидуальные вещества (атомы, молекулы, атомарные и молекулярные ионы, электронный газ) входят в состав одной газовой фазы;
- газовая фаза описывается уравнением состояния идеального газа;
- поверхностные эффекты на границе раздела фаз не учитываются, растворимость газов в конденсированных (жидких и твёрдых) фазах отсутствует, сами конденсированные вещества могут отсутствовать;
- конденсированные вещества либо образуют однокомпонентные не смешивающиеся фазы, либо включаются в состав идеальных конденсированных растворов;
- индивидуальные вещества, имеющие одинаковую химическую формулу, но входящие в различные фазы, считаются разными компонентами;
- вещества с одинаковой химической формулой, находящиеся в различных полиморфных модификациях, кристаллическом или жидком состоянии, рассматриваются как один компонент, у которого изменение свойств происходит скачкообразно при температурах превращений;
- объем конденсированных веществ пренебрежимо мал.

#### 4.3.3. Программные средства и базы данных, представленные в сети Интернет

В сети Интернет достаточно много ресурсов, посвящённых вопросам моделирования равновесных состояний сложных термодинамических систем. Тема очень обширна, поэтому приведём лишь ограниченный список адресов и кратких сведений о программах, предназначенных для термодинамических расчётов и о базах данных по термодинамиче-

ским свойствам веществ. Большинство из перечисленных сайтов указано и подробно рассмотрено в [116].

<http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl?show=welcom.html>

Электронная версия Справочника ТКВ («Термические константы веществ») разработана на базе одноименного справочного издания.

В состав электронной версии Справочника включены три приложения Справочника, в которых приводятся дополнительные сведения для некоторых веществ, рассматриваемых в соответствующем выпуске: симметрия и структурные типы кристаллических веществ, потенциалы ионизации веществ, критические постоянные веществ. Также приводятся сведения об источниках литературы.

<http://www.chem.msu.ru/rus/tsiv/>

Материалы 5-го и 6-го томов справочника ТСИВ, опубликованные только в электронном виде.

<http://webbook.nist.gov>

Термохимические таблицы NIST-JANAF содержат критически отобранные сведения о свойствах более 1800 веществ в широком диапазоне температур. Приводятся свойства, зависящие от температуры для неорганических веществ и для органических веществ, содержащих не более двух атомов углерода. Табулированы следующие свойства: теплоёмкость, энтропия, энергия Гиббса, энтальпия, энтальпия образования, энергия Гиббса образования, логарифм константы равновесия образования каждого вещества из элементов в их стандартных состояниях. Указанная база данных согласована с четвертым изданием термохимических таблиц JANAF [140].

<http://www.thermocalc.com/>

Thermo-Calc – программа, предназначенная для выполнения термодинамических расчётов и построения фазовых диаграмм. Thermo-Calc развивается с 1981 года профессором Бо Сундманом (Королевский Технологический институт, Швеция). При разработке программы особое внимание уделяется возможности исследования термодинамических систем с использованием неидеальных моделей. Программу можно использовать для анализа термодинамических систем в таких областях, как химия, металлургия, материаловедение, геохимия и т. д. в зависимости от той базы данных, которая подключена к комплексу. Процедуры, входящие в состав комплекса, можно использовать в прикладных программах для исследования процессов с химическими превращениями. Thermo-Calc содержит несколько модулей, при помощи которых исследователь может решать интересующие его задачи: модули для выбора и работы с базами данных; модуль расчёта равновесного состава и построения диаграмм; модуль оценки параметров термодинамических моделей на основании экспериментальной информации; модуль отображения термодинамических свойств веществ и химических реакций. Система является открытой, поэтому пользователь имеет возможность разработки своих модулей, используя документированный интерфейс системы.

<http://resource.npl.co.uk/mtdata/mtdatasoftware.htm>

Секция термохимии материалов в национальной физической лаборатории (Materials Thermochemistry Section at National Physical Laboratory, Teddington, Middlesex, UK) предоставляет данные о свойствах материалов в широком диапазоне параметров, которые могут быть использованы для прогнозирования поведения веществ и материалов в целях решения задач промышленности. MTDATA – программный комплекс для расчёта фазовых равновесий в многофазных многокомпонентных систе-



мах, в состав которого входит банк данных, содержащий критически отобранные термодинамические свойства. Программный комплекс ориентирован на решение задач металлургии, химии, материаловедения и геохимии. Область его применимости ограничена только наличием термодинамических данных.

<http://www.kintech.ru/>

Компания Кинтех, организованная учёными и инженерами Московского государственного университета и РНЦ Курчатовский институт атомной энергии. Основной продукт компании – Chemical WorkBench (Химический верстак) – программный комплекс для моделирования, оптимизации и проектирования широкого класса процессов, реакторов и технологий, обусловленных возможностью протекания химических реакций. В состав программного комплекса включён банк данных, содержащий сведения о термодинамических и термохимических свойствах веществ, а также информацию о константах скоростей химических реакций. Отличительной особенностью программы является возможность моделирования сложных многоступенчатых процессов с химическими превращениями, используя не только равновесные, но и кинетические модели. Структурной единицей модели процесса является реактор – модель некоторой части процесса. Программный комплекс позволяет представить реальный процесс в виде цепочки реакторов (термодинамически равновесного, реактора идеального смешения, реактора идеального вытеснения и т. д.). Можно задать параметры для каждого реактора, при этом между реакторами можно установить связь, т. е. передавать продукты реакции из одного реактора в другой.

<http://www.ansys.com/Products/Fluids/ANSYS-Chemkin-Pro>

CHEMKIN-PRO разработан для моделирования реакций в газовой фазе и на поверхности. В базовый пакет входят программы расчёта горения в адиабатическом реакторе и в реакторе идеального смешения (с учётом поверхностных эффектов процедуры анализа газофазной химической кинетики и кинетики плазмы, а также гетерогенной химической кинетики на границе газ – твёрдое); база данных по термодинамическим свойствам веществ; процедуры для расчёта свойств переноса газов и газовых смесей (коэффициенты диффузии, вязкости, теплопроводности); база данных для расчёта свойств переноса газов. На основе пакета созданы разнообразные прикладные программы расчёта процессов горения во фронте пламени, в соплах двигателей, в двухфазных течениях и т. д.

<http://www.kintecus.com/>

Kintecus предназначен для моделирования процессов в ядерных установках, в биологических системах, в атмосфере, процессов горения и многих других процессов, сопровождающихся химическими превращениями. Отличительной чертой программного обеспечения является возможность использования моделей CHEMKIN/SENKIN II/III, не требующая суперкомпьютера и перекомпиляции программы. В расчётах могут быть использованы термодинамические базы данных различных форматов. Kintecus позволяет исследовать изотермические и неизотермические процессы, а также адиабатические процессы при постоянном давлении или объёме. В расчётах можно использовать программируемые законы изменения объёма, температуры, концентрации веществ, при этом не требуется вносить изменения в текст программы.

<http://www.grc.nasa.gov/WWW/CEAWeb/>

Программа NASA CEA (Chemical Equilibrium with Applications) предназначена для расчёта равновесного состава и свойств сложных термодинамических систем. Область применения программы позволяет использовать её для расчёта характеристик ракетных двигателей, исследования процессов в ударных волнах, определения параметров точки Чепмена-Жуге, а также для анализа других равновесных состояний термодинамических систем. В программе предоставлена возможность использования независимых баз данных по свойствам переноса и термодинамическим свойствам индивидуальных веществ. Прилагаемая база данных содержит сведения о термодинамических свойствах более 2000 веществ. Программа широко используется для решения задач аэродинамики и термодинамики.

<http://www.kagaku.com/malt>

MALT2 (Materials-oriented Little Thermodynamic Database for Personal Computers) – база данных по термодинамическим свойствам индивидуальных веществ с программами расчёта равновесного состава и решения задач материаловедения, созданная японским обществом калориметрии и термического анализа (Japan Society of Calorimetry and Thermal Analysis). MALT2 содержит такие сведения, как стандартная энтальпия образования, стандартная энергия Гиббса образования, стандартная энтропия, теплоёмкость, сведения о теплотах фазовых переходов и изменениях энтальпии фазовых переходов для 5000 веществ; база данных ориентирована на анализ процессов производства керамики, полупроводников, ядерных топлив, материалов для производства ядерных реакторов, анализа плазмохимических процессов и т. д.

<http://www.hsc-chemistry.net/>

Программный комплекс HSC Chemistry предназначен для моделирования термодинамических состояний и процессов. База данных по термодинамическим свойствам веществ, входящая в состав программного комплекса, является компилятивной. Число веществ, информация о которых содержится в базе данных, превышает 10000. Сведения в базе данных не были оценены критически, однако в базе данных есть ссылка на источник информации. В базе данных предусмотрены поля для структурной формулы, химического названия, общеупотребительного названия, номера CAS, температуры плавления, кипения, цвета и растворимости в воде.

<http://www.mathtrek.com/>

EQS4WIN – программный комплекс, предназначенный для решения широкого класса задач, связанных с расчётом фазового и химического состава сложных термодинамических систем в состоянии равновесия. При разработке алгоритма EQS4WIN использован подход, основанный на минимизации энергии Гиббса системы. Программа позволяет рассчитывать равновесный состав систем, содержащих до трёх конденсированных растворов, газовую фазу и неограниченное число однокомпонентных конденсированных фаз. В состав программного комплекса входит база данных по термодинамическим свойствам веществ, сведения в которой заимствованы из таблиц JANAF.

<http://www.factsage.com/>

Программный комплекс FactSage появился в 2001 году в результате слияния термодинамических пакетов FACT-Win/F\*A\*C\*T и ChemSage/SOLGASMIX. Пользователи FactSage получают он-лайн доступ к оптимизированным термодинамическим базам данных для тысяч соедине-

ний, а также для сотен реакций металлов, оксидных систем, жидких и твёрдых растворов, расплавов, водных растворов и т. д. Критически оценённые базы данных для различных веществ были разработаны путём оптимизации литературных данных с использованием современных методов моделирования. С помощью программного комплекса FactSage можно рассчитать условия для многофазных, многокомпонентных равновесий, с широким разнообразием режимов. Например, общие N-компонентные сечения фазовой диаграммы могут быть легко получены с широким выбором переменных осей. Комплекс FactSage содержит хорошо подобранный список ссылок на сайты, имеющие отношение к вопросам неорганической химической термодинамики.

<http://www.opencalphad.com/>

OpenCalphad является открытым исходным кодом для выполнения термодинамических расчётов с использованием подхода CALPHAD. Код реализует несколько различных термодинамических моделей, которые позволяют вычислить такие термодинамические функции состояния как энергия Гиббса в зависимости от температуры, давления и состава. При минимизации энергии Гиббса (или Гельмгольца), равновесное состояние может быть определено для многокомпонентных систем в нескольких различных условиях так называемым «расчётом равновесия». Планируется, что по мере развития проекта появится возможность вычисления других теплофизических свойств и фазовых диаграмм. Код может читать термодинамические базы данных, используя самый популярный формат "tdb".

<http://www.computherm.com/>

Pandat – интегрированный вычислительный инструмент, разработанный на основе подхода CALPHAD к расчётам многокомпонентных

фазовых диаграмм и моделированию свойств материалов. В настоящее время включает в себя три модуля: PanPhaseDiagram (фазовые диаграммы и расчёт термодинамических свойств), PanPrecipitation (моделирование осадения) и PanOptimizer (оптимизация свойств), а также PanEngine API – динамически подключаемую библиотеку термодинамических функций построения фазовых диаграмм для интегрирования термодинамических расчётов в программное обеспечение пользователя.

<http://www.sentesoftware.co.uk/jmatpro.aspx>

Программный комплекс JMatPro представляет собой программное обеспечение для моделирования, вычисляющее широкий спектр свойств материалов для сплавов, в частности, многокомпонентных сплавов, используемых в промышленной практике. Используя JMatPro, можно сделать расчёты для стабильного и метастабильного фазового равновесия, процессов затвердевания, механических свойств, теплофизических и физических свойств, фазовых превращений, химических свойств.

<http://thermodata.online.fr/nuclea.html>

База данных NUCLEA включает в себя термодинамические данные для ряда веществ, использующихся в материалах ядерных реакторов, а также для продуктов деления, в виде термодинамически оптимизированных диаграмм фазовых равновесий. На основе данных NUCLEA пользователь может рассчитать минимизатором энергии Гиббса GEMINI2 термодинамическое состояние равновесия на любом этапе тяжёлой аварии и использовать результаты термодинамического подхода для улучшения предсказания сценариев тяжёлых аварий. Бинарные и тройные параметры энергии Гиббса в GEMINI/NUCLEA критически оценены с помощью сложных процедур оптимизации [138].

[http://www.uic.edu/~mansoori/Thermodynamic.Data.and.Property\\_html](http://www.uic.edu/~mansoori/Thermodynamic.Data.and.Property_html)

Сведения о сайтах, предоставляющих информацию о термодинамических данных и программах расчёта свойств.

<http://www.trc.nist.gov/>

TRC (Thermodynamics Research Center) специализируется на сборе информации, расчётах и определении погрешностей сведений о термодинамических, теплофизических и транспортных свойствах органических веществ. В базах данных TRC хранится информация четырёх типов:

- база данных сведений, идентифицирующих вещество, позволяющая связать эмпирическую формулу соединения с закодированным представлением его структурной формулы и одним или несколькими наименованиями. В базе данных хранится информация о примерно 15800 чистых веществ, свойствах 9000 бинарных и тройных растворов и примерно 2500 систем;
- база данных описаний около 17900 образцов, использованных при измерениях тех или иных свойств. Описание содержит происхождение образца, его чистоту и метод очистки;
- база данных, содержащая ссылки на оригинальные литературные источники, дополнительные сведения и ссылки на данные. Имена авторов хранятся в отдельной таблице и связаны со ссылками;
- база данных числовых значений свойств. Каждая запись содержит значения параметров состояния, при которых производилось измерение или расчёт значения свойства, а также величину его погрешности. В базе данных хранится примерно 850000 численных значений различных свойств.

<https://td.chem.msu.ru/develop/phdi/>

Программа PhDi (Phase Diagrams) разработана для расчета фазовых диаграмм:

- однокомпонентных систем в координатах «температура – мольный объём (или плотность)» при фиксированном давлении или «давление – мольный объём (или плотность)» при фиксированной температуре;
- двухкомпонентных систем в координатах «температура – состав» при фиксированном давлении или «давление – состав» при фиксированной температуре;
- многокомпонентных квазибинарных и квазиоднокомпонентных систем.

Программный пакет включает в себя базу данных и программу, позволяющую рассчитывать и анализировать получаемые фазовые диаграммы. В основе расчёта лежит метод выпуклых оболочек. Для построения выпуклых оболочек используются методы вычислительной геометрии, благодаря чему отпадает необходимость решать уравнения, системы уравнений или минимизировать характеристические функции, что обычно приходится делать при использовании других методов расчёта равновесий. Для расчёта фазовой диаграммы, в рабочем окне программы необходимо записать выраженные в явном виде аналитические зависимости соответствующих мольных характеристических функций (например, мольных энергий Гиббса) от их естественных термодинамических переменных (например, от температуры, давления, мольных концентраций компонентов) для всех фаз системы. Источником конкретных данных о свойствах фаз могут быть термодинамические справочники, компьютерные базы данных, статьи, результаты эксперимента, компиляции других данных и т. п.



## Заключение к главе 4

Все перечисленные программные продукты широко используются и при проведении научных исследований и на производстве. Применение этих программ позволяет существенно уменьшить временные и материальные затраты путём оптимизации экспериментальной работы в результате термодинамического прогнозирования поведения многокомпонентных систем. Журнал CALPHAD регулярно освещает научные достижения в области термодинамического моделирования фазовых диаграмм. Научные работы, описывающие использование метода CALPHAD публикуются и во многих других журналах. Несмотря на прогресс в данной области, следует обратить внимание читателя на то, что ряд практически важных проблем остаётся без поддержки и решения на уровне моделирования. Так, в современных программных кодах невозможно реализовать расчёт состава сосуществующих фаз в случаях, когда температуры этих фаз различны. Оценка таких состояний является крайне важной при анализе экстракционных процессов и безопасности АЭС [141,142]. Прогноз возможности существования ещё экспериментально не обнаруженных соединений только начинает развиваться и уже принёс свои результаты [143]. Требуют развития методы расчёта термодинамических свойств соединений, что было бы крайне полезным, так как термодинамические экспериментальные данные по многим соединениям носят крайне скупой и противоречивый характер. Идентификация и определение параметров термодинамических моделей фаз переменного состава остаётся неформализованной и трудоёмкой процедурой, порой требующей от исследователя титанических усилий и развитой интуиции. Таким образом, у будущих поколений исследователей остаётся широкий простор для деятельности.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

*“Знание только тогда знание, когда оно приобретено усилиями своей мысли, а не памятью”*

*(Толстой Л.Н., Круг чтения (9 ЯНВАРЯ (Знание)), 1928)*

Материал предложенного читателям пособия был ориентирован в большой степени на то, чтобы вызвать интерес к проблеме использования термических методов исследования в их научной работе. Если эта задача в какой-то степени была выполнена, то можно считать, что авторы достигли желаемого результата. Дальнейшее знакомство с термическими методами исследования должно происходить непосредственно при проведении самих исследований. Никакое описание того, как надо изучать те или иные объекты, не может заменить собственный опыт проведения исследований. В этом плане можно предложить инверсный вариант известного высказывания, сформулировав его следующим образом: "Только дураки учатся на чужих – дурацких – ошибках, а умные предпочитают учиться на своих – "умных" – ошибках, т. е. таких, которые по определению совершают умные люди".

В связи с этим, призываем читателя отложить книгу, синтезировать интересующий его материал (объект исследования) и приступить к изучению поведения материала. При этом надеемся, что читатель не забудет некоторые базовые моменты проведения экспериментального исследования: 1) необходимо иметь прогноз поведения материала в исследуемом диапазоне температур, особенно важно иметь априорную информацию о температурном диапазоне, в котором может появиться жидкая фаза, которая, как правило, более реакционно-активна, чем твёр-

дые фазы; 2) следует проанализировать возможность взаимодействия изучаемого материала с материалом контейнера в температурной области проведения исследований, так как в определённых случаях такое взаимодействие может привести не только к неточности получаемой информации, но и к разрушению контейнера, в котором находится изучаемый объект, и, как следствие, к возможному выходу из строя приборной системы; хочется обратить внимание что даже такие благородные металлы, как платина, могут по отношению к некоторым веществам проявлять химическую активность; 3) не следует забывать и о влиянии состава газовой фазы на поведение исследуемого материала, причём, та газовая среда, которая считается инертной при низких температурах, с повышением температуры может проявлять значительную химическую активность по отношению к исследуемому материалу.

Если вы, проводя исследования, испортили контейнер или даже пострадал и сам прибор - это не очень критично, почти с каждым экспериментатором такое бывало. Если у вас аналогичное происшествие повторилось, значит вы не проделали работу над своими ошибками. Надо быть более внимательным. Если подобные случаи стали системой общения с прибором, по-видимому, вам следует подумать о переходе в разряд исследователей-теоретиков. Не следует при этом расстраиваться, так как, став теоретиком, вы сможете руководить группой экспериментаторов, которые будут получать интересующие вас данные, а вам останется только самая приятная часть научной работы - анализировать результаты, строить гипотезы, открывать новые эффекты и писать статьи о достижениях вашего научного коллектива.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Воронин Г.Ф. Основы термодинамики. М.: Изд-во МГУ, 1987. 192 с.
2. Люпис К. Химическая термодинамика материалов / ред. Ватолин Н.А., Стомахин А.Я. М.: Metallurgia, 1989. 503 с.
3. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. М.: Мир, 2009. 464 с.
4. Гиббс Д.В. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с.
5. Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М. Фейнмановские лекции по физике. Выпуск 4. Кинетика. Теплота. Звук. 10-е изд. / ред. Смородинский Я.А. Москва: УРСС: Книжный дом “ЛИБРОКОМ,” 2015. 272 с.
6. Чивилихин С.А., Попов И.Ю., Богданов М.С., Лесничий В.В., Гусаров В.В. Гидродинамика скручивания наносвитка // Известия ВУЗов. Физика. 2009. № 11. С. 3–6.
7. Чивилихин С.А., Попов И.Ю., Свитенков А.И., Чивилихин Д.С., Гусаров В.В. Формирование и эволюция ансамбля наносвитков на основе соединений со слоистой структурой // ДАН. 2009. Т. 429, № 2. С. 185–186.
8. Thill A., Guiose B., Geertsen V., Belloni L. How the diameter and structure of  $(\text{OH})_3\text{Al}_2\text{O}_3\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}\text{OH}$  imogolite nanotubes are controlled by an adhesion versus curvature competition // J. Phys. Chem. C. 2012. Vol. 116, № 51. P. 26841–26849.
9. Красилин А.А., Гусаров В.В. Энергетика радиального роста нанотубулярного кристалла // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42, № 2. С. 1–8.

10. Скворцов А.М. Обычные и необычные фазовые переходы // СОЖ. 1996. № 8. С. 103–108.
11. Ehrenfest P. Phasenumwandlungen im üblichen und erweiterten Sinn, klassifiziert nach den entsprechenden Singularitäten des thermodynamischen Potenziales // Proc. Amsterdam Acad. 1933. Vol. 36. P. 153–157.
12. Pippard A.V. The elements of classical thermodynamics. Cambridge: Univ. Press, 1964. 264 p.
13. Лифшиц Е.М. К теории фазовых переходов второго рода // ЖЭТФ. 1941. Т. 11, № 2. С. 255–268.
14. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. В 10 томах. Том. 5. Статистическая физика. Часть 1. 5–е изд. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. 616 с.
15. Гельфанд И.М., Шапиро З.Я. Однородные функции и их приложения // УМН. 1955. Т. 10, № 3. С. 3–70.
16. Курнаков Н.С. Введение в физико-химический анализ / ред. Аносов В.Я., Клочко М.А. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1940. 562 с.
17. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.А. Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976. 503 с.
18. Смородинский Я.А. Температура. М.: Наука, 1981. 160 с.
19. Кузнецов Б.Г. Эволюция картины мира. М.: Изд-во АН СССР, 1961. 352 с.
20. Šesták J. Heat, thermal analysis and society. Nucleus НК, 2004. 400 с.
21. Чередниченко Л.К. Физиологическая калориметрия. М.-Л.: Наука, 1965. 136 с.
22. La Recreation Mathematique. Pont-à-Mousson: Jean Appier Hanzelet / ed. Appier J. 1624. 230 p.
23. Куинн Т. Температура. М.: Мир, 1985. 448 с.

24. Бродянский В.М. От твердой воды до жидкого гелия (история холода). М.: Энергоатомиздат, 1995. 336 с.
25. Раков Э.Г. Долгий путь термометров. Часть 1 [Электронный ресурс]. <http://him.1september.ru/article.php?ID=200800401> (01.12.2016).
26. Раков Э.Г. Долгий путь термометров. Часть 2 [Электронный ресурс]. <http://him.1september.ru/article.php?ID=200800901> (01.12.2016).
27. Раков Э.Г. Долгий путь термометров. Часть 3 [Электронный ресурс]. [http://him.1september.ru/view\\_article.php?ID=200801302](http://him.1september.ru/view_article.php?ID=200801302) (01.12.2016).
28. Воскресенский П.И. Техника лабораторных работ. 10–е, стереотип. изд. М.: Химия, 1973. 717 с.
29. Храмов Ю.А., Амонтон Г. Физики: Биографический справочник. 2–е, испр. изд. / ред. Ахиезер А.И. М.: Наука, 1983. 400 с.
30. Teylers museum [Электронный ресурс]. <http://www.teylersmuseum.nl/en> (01.12.2016).
31. In-depth: thermometer [Электронный ресурс]. <http://catalogue.museogalileo.it/indepth/Thermometer.html> (01.12.2016).
32. Differential thermoscope [Электронный ресурс]. [http://physics.kenyon.edu/EarlyApparatus/Thermodynamics/Differential\\_Thermoscope/Differential\\_Thermoscope.html](http://physics.kenyon.edu/EarlyApparatus/Thermodynamics/Differential_Thermoscope/Differential_Thermoscope.html) (01.12.2016).
33. Maxwell J.C. Illustrations of the dynamical theory of gases // Sci. Pap. James Clerk Maxwell / ed. Niven W.D. New York: Dover, 2003. P. 377–409.
34. Resolution 3 of the 10th CGPM (1954) [Электронный ресурс] <http://www.bipm.org/en/CGPM/db/10/3/> (01.12.2016).

35. The International 5 System of Units (SI) [Электронный ресурс] <http://www.bipm.org/en/publications/si-brochure/> (01.12.2016).
36. On the possible future revision of the 13 International System of Units, the SI [Электронный ресурс] <http://www.bipm.org/en/CGPM/db/24/1/> (01.12.2016).
37. Градус Уэджвуда [Электронный ресурс]. [https://ru.wikipedia.org/wiki/Градус\\_Уэджвуда](https://ru.wikipedia.org/wiki/Градус_Уэджвуда) (01.12.2016).
38. Конус Зегера [Электронный ресурс]. [https://ru.wikipedia.org/wiki/Конус\\_Зегера](https://ru.wikipedia.org/wiki/Конус_Зегера) (01.12.2016).
39. Trousset J. Nouveau dictionnaire encyclopédique universel illustré. Quartrieme volume. Paris, 1891. 780 p.
40. Thermodynamic and practical temperature scales [Электронный ресурс]. <http://www.bipm.org/en/measurement-units/history-si/temperature-scales/> (01.12.2016).
41. Термопара [Электронный ресурс]. <https://ru.wikipedia.org/wiki/Термопара> (01.12.2016).
42. Обзор термопар [Электронный ресурс]. [http://www.devicesearch.ru/article/obzor\\_termopar](http://www.devicesearch.ru/article/obzor_termopar) (01.12.2016).
43. Resistance thermometer [Электронный ресурс]. [https://en.wikipedia.org/wiki/Resistance\\_thermometer](https://en.wikipedia.org/wiki/Resistance_thermometer) (01.12.2016).
44. Уэндландт У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. 526 с.
45. Свенчанский А.Д. Электрические промышленные печи. Первая часть. Электрические печи сопротивления. М.-Л.: Госэнергоиздат, 1958. 286 с.
46. Гарнер В. Химия твёрдого состояния. М.: Изд-во ин. лит., 1961. 230 с.
47. Гусаров В.В., Суворов С.А. Температура плавления локально-равновесных поверхностных фаз в поликристаллических системах на основе одной объёмной фазы // ЖПХ. 1990. Т. 63, № 8. С. 1689.

48. Топор Н.Д., Огородова Л.П., Мельчакова Л.В. Термический анализ минералов и неорганических соединений. М.: Изд-во МГУ, 1987. 190 с.
49. Берг Л.Г. Введение в термографию. 2-е изд. М.: Наука, 1969. 396 с.
50. Komarek K.L., Ipser H. Phase equilibria and thermodynamics: measurements // Pure Appl. Chem. 1984. Vol. 56, № 11. P. 1511–1526.
51. Bechta S.V., Krushinov E.V., Almjashv V.I., Vitol S.A., Mezentseva L.P., Petrov, Yu.B., Lopukh D.B., Khabensky V.B., Barrachin M., Hellmann S., Froment K., Fisher M., Tromm W., Bottomley D., Defoort F., Gusarov V.V. Phase diagram of the  $UO_2$ – $FeO_{1+x}$  system // J. Nucl. Mater. 2007. Vol. 362, № 1. P. 46–52.
52. Bechta S.V., Granovsky V.S., Khabensky V.B., Gusarov V.V., Almiashev V.I., Mezentseva L.P., Krushinov E.V., Kotova S.Yu., Kosarevsky R.A., Barrachin M., Bottomley D., Fichot F., Fischer M. Corium phase equilibria based on MASCA, METCOR and CORPHAD results // Nucl. Eng. Des. 2008. Vol. 238, № 10. P. 2761–2771.
53. Bakardjieva S., Barrachin M., Bechta S., Bezdicka P., Bottomley D., Brissonneau L., Cheynet B., Dugne O., Fischer E., Fischer M., Gusarov V., Journeau C., Khabensky V., Kiselova M., Manara D., Piluso P., Sheindlin M., Tyrpekl V., Wiss T. Quality improvements of thermodynamic data applied to corium interactions for severe accident modelling in SARNET2 // Ann. Nucl. Energy. 2014. Vol. 74. P. 110–124.
54. Quaini A., Guéneau C., Gossé S., Alpettaz T., Brackx E., Domenger R., Chocard A., Hodaj F. Experimental contribution to the corium thermodynamic modelling – The U–Zr–Al–Ca–Si–O system // Ann. Nucl. Energy. 2016. Vol. 93. P. 43–49.
55. Галахов Ф.Я. Микропечь на температуры до 2000 °С // Заводская лаборатория. 1951. Т. 17, № 2. С. 254–255.



56. Галахов Ф.Я. Закалочная печь на температуру до 2500 °С // Экспериментальная техника и методы исследования при высоких температурах. Третье совещ. по эксперимент. технике и методам высокотемператур. исследований. М.: Изд-во АН СССР, 1959. С. 184–186.
57. Галахов Ф.Я. Высокотемпературная микропечь для изучения гетерогенных равновесий в системах тугоплавких оксидов // Современные методы исследования силикатов и строительных материалов. М.: Госстройиздат, 1961. 178 с.
58. Галахов Ф.Я. Изучение глиноземной области алюмосиликатных систем: дис. ... д-ра хим. наук. Ленинград, 1959. 250 с.
59. Мезенцева Л.П., Попова В.Ф., Альмяшев В.И., Ломанова Н.А., Уголков В.Л., Бешта С.В., Хабенский В.Б., Гусаров В.В. Фазовые и химические превращения в системе  $\text{SiO}_2\text{--Fe}_2\text{O}_3(\text{Fe}_3\text{O}_4)$  при различных парциальных давлениях кислорода // ЖНХ. 2006. Т. 51, № 1. С. 126–133.
60. Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Курцева Н.Н. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Вып. 1. Двойные системы. 2–е, доп. изд. / ред. Торопов Н.А. Л.: Наука, 1969. 822 с.
61. Борисова Н.В., Галахов Ф.Я., Глушкова В.Б., Кожина Е.Л., Кравчинская М.В., Петрова М.А., Удалов Ю.П., Ширвинская А.К. Диаграммы состояния тугоплавких оксидов. Справочник. Вып. 5. Двойные системы. Часть 1 / ред. Галахов Ф.Я. Л.: Наука, 1985. 284 с.
62. Торопов Н.А., Келер Э.К., Леонов А.И., Румянцев П.Ф. Высокотемпературный микроскоп // Вестник АН СССР. 1962. № 3. С. 46–48.

63. Укше Е.А., Букун Н.Г. Твердые электролиты. М.: Наука, 1977. 176 с.
64. Петров Ю.Б., Ратников Д.Г. Холодные тигли. М.: Metallurgia, 1972. 112 с.
65. Петров Ю.Б. Индукционная плавка окислов. Л.: Энергоатомиздат, 1983. 104 с.
66. Петров Ю.Б. Индукционная плавка оксидов в холодных тиглях. Л., 1986. 489 с.
67. Вержбицкий Ф.Р. Высокочастотно-термический анализ. Иркутск: Изд-во Иркутского университета, 1986. 240 с.
68. Soultanidis N., Barron A.R. TGA/DSC-FTIR Characterization of Oxide Nanoparticles [Электронный ресурс]  
<http://cnx.org/contents/GYDIpe4K@2/TGADSC-FTIR-Characterization-o> (01.12.2016).
69. Ringuette S., Stowe R., Dubois C., Charlet G., Kwok Q., Jones D.E.G. Deuterium effect on thermal decomposition of deuterated gap: 1. Slow thermal analysis with a TGA-DTA-FTIR-MS // J. Energ. Mater., 2006. Vol. 24, № 4. P. 307–320.
70. Marcilla A., Gómez A., Menargues S. TGA/FTIR study of the evolution of the gases evolved in the catalytic pyrolysis of ethylene-vinyl acetate copolymers. Comparison among different catalysts // Polym. Degrad. Stab. 2005. Vol. 89, № 3. P. 454–460.
71. Mullens J., Van Werde K., Vanhoyland G., Nouwen R., Van Bael M.K., Van Poucke L.C., The use of TGA-MS, TGA-FTIR, HT-XRD and HT-DRIFT for the preparation and characterization of PbTiO<sub>3</sub> and BaTiO<sub>3</sub> // Thermochim. Acta. 2002. Vol. 392. P. 29–35.
72. Bart J.C.J. Plastic Additives. IOS Press, 2006. 824 p.
73. Sprunt J.C., Jayasooriya U.A., Wilson R.H. A simultaneous FT-Raman–DSC (SRD) study of polymorphism in sn-1,3-distearoyl-2-

- oleoylglycerol (SOS) // PCCP, 2000. Vol. 2, № 19. P. 4299–4305.
74. Beard M.A., Ghita O.R., McCabe J., Evans K.E. Monitoring dehydration kinetics using simultaneous thermal and spectral methods // J. Raman Spectrosc. 2010. Vol. 41, № 10. P. 1283–1288.
75. Materazzi S., Curini R. On-line evolved gas analysis by infrared spectroscopy coupled to thermoanalytical instruments // Appl. Spectrosc. Rev. 2001. Vol. 36, № 1. P. 1–9.
76. Kalnin D., Garnaud D., Amenitsch H., Ollivon M. Monitoring fat crystallization in aerated food emulsions by combined DSC and time-resolved synchrotron X-ray diffraction // Food Res. Int. 2002. Vol. 35, № 10. P. 927–934.
77. Bryant G.K., Gleeson H.F., Ryan A.J., Fairclough J.P.A., Bogg D., Goossens J.G.P., Bras W. Raman spectroscopy combined with small angle x-ray scattering and wide angle x-ray scattering as a tool for the study of phase transitions in polymers // Rev. Sci. Instrum. 1998. Vol. 69, № 5. P. 2114–2117.
78. Price D.M. Micro-thermal analysis and related techniques // Handb. Therm. Anal. Calorim. 2008. Vol. 5. P. 55–91.
79. Логвиненко В.А., Паулик Ф., Паулик И. Квазиравновесная термогравиметрия в современной неорганической химии. Новосибирск: Наука, 1989. 111 с.
80. Юинг Г. Инструментальные методы химического анализа. М.: Мир, 1989. 608 с.
81. Ивичева С.Н., Каргин Ю.Ф., Куцев С.В., Шворнева Л.И., Юрков Г.Ю. Влияние анионов, стабилизирующих золи, при синтезе порошков высокодисперсного диоксида титана и 3D-нанокompозитов на основе SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> // ФТТ. 2013. Т. 55, № 5. С. 1027–1034.

82. Takeguchi K., Hirakura Y., Yamazaki K., Shimada I., Ieda S., Okada M., Takiyama H. Characterization and thermodynamic stability of polymorphs of Di(arylamino)aryl compound ASP3026 // *Chem. Pharm. Bull.* 2015. Vol. 63, № 6. P. 418–422.
83. Kishi A., Tanaka M., Mochizuki A. Comparative study on water structures in polyHEMA and polyMEA by XRD-DSC simultaneous measurement // *J. Appl. Polym. Sci.* 2009. Vol. 111, № 1. P. 476–481.
84. Okude A., Takiyama H. Selective recrystallization of metastable polymorph of melt acetaminophen by using tempering operation // *J. Ind. Eng. Chem.* 2015. Vol. 31. P. 263–268.
85. Pili B., Bourgaux C., Amenitsch H., Keller G., Lepêtre-Mouelhi S., Desmaële D., Couvreur P., Ollivon M. Interaction of a new anticancer prodrug, gemcitabine–squalene, with a model membrane: Coupled DSC and XRD study // *Biochim. Biophys. Acta – Biomembr.* 2010. Vol. 1798, № 8. P. 1522–1532.
86. Yonemochi E., Hoshino T., Yoshihashi Y., Terada K. Evaluation of the physical stability and local crystallization of amorphous terfenadine using XRD–DSC and micro-TA // *Thermochim. Acta.* 2005. Vol. 432, № 1. P. 70–75.
87. Gao G.-Y., Lin S.-Y. Thermodynamic investigations of nitroxoline sublimation by simultaneous DSC-FTIR method and isothermal TG analysis // *J. Pharm. Sci.* 2010. Vol. 99, № 1. P. 255–261.
88. Lin S.-Y., Wang S.-L. Advances in simultaneous DSC–FTIR microspectroscopy for rapid solid-state chemical stability studies: Some dipeptide drugs as examples // *Adv. Drug Deliv. Rev.* 2012. Vol. 64, № 5. P. 461–478.
89. Quatela A., Tfayli A., Baillet-Guffroy A. Examination of the effect of Stratum Corneum isolation process on the integrity of the barrier function: a confocal Raman spectroscopy study // *Ski. Res. Technol.*

2016. Vol. 22, № 1. P. 75–80.
90. Wu T., Lin S.-Y., Lin H.-L., Huang Y.-T. Simultaneous DSC-FTIR microspectroscopy used to screen and detect the co-crystal formation in real time // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2011. Vol. 21, № 10. P. 3148–3151.
91. Wiedemann H.G., Bayer G. Application of simultaneous thermomicroscopy/DSC to the study of phase diagrams // *Therm. Anal.* 1985. Vol. 30. P. 1273–1281.
92. Камзин А.С., Боков В.А. Мёссбауэровские исследования мультиферроиков  $\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$  // *ФТТ.* 2013. Т. 55, № 6. С. 1103–1109.
93. Gouveia D.X., Ferreira O.P., Souza Filho A.G., da Silva M.G., de Paiva J.A.C., Alves O.L., Filho J.M. Probing the thermal decomposition process of layered double hydroxides through in situ  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer and in situ X-ray diffraction experiments // *J. Mater. Sci.* 2007. Vol. 42, № 2. P. 534–538.
94. Friedrich W., Knipping P., Laue M. Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen // *Ann. Phys.* 1913. Vol. 346, № 10. P. 971–988.
95. Франк-Каменецкий В.А. Руководство по рентгеновскому исследованию минералов. Л.: Недра, 1975. 399 с.
96. Порай-Кошиц М.А. Основы структурного анализа химических соединений. 2–е изд. М.: Высшая школа, 1989. 192 с.
97. Шепелев Ю.Ф. Инструментальные методы рентгеновской дифрактометрии поликристаллов: Учеб. пособие. СПб: Изд-во СПбГУ, 2004. 56 с.
98. Шаскольская М.П. Кристаллография. 2–е изд. М.: Высшая школа, 1984. 376 с.
99. Pecharsky V., Zavalij P. Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials. Second ed. Boston, MA:

- Springer US, 2009. 744 p.
100. Westgren A. Roentgen spectrographic investigation of iron and steel // Iron Steel Inst. 1921. Vol. 207. P. 307–337.
  101. Филатов С.К. Высокотемпературная кристаллохимия: Теория, методы и результаты исследований. Л.: Недра, 1990. 288 с.
  102. Бубнова Р.С., Кржижановская М.Г., Филатов С.К. Практическое руководство по терморентгенографии поликристаллов. Часть I: Осуществление эксперимента и интерпретация полученных данных: учебное пособие. СПб: Изд-во СПбГУ, 2011. 70 с.
  103. Бубнова Р.С., Филатов С.К. Терморентгенография поликристаллов. Часть II. Определение количественных характеристик тензора термического расширения: учебное пособие. СПб: Изд-во СПбГУ, 2013. 143 с.
  104. Бубнова Р.С., Филатов С.К. Высокотемпературная кристаллохимия боратов и боросиликатов. СПб: Наука, 2008. 760 с.
  105. Фетисов Г.В. Синхротронное излучение. Методы исследования структуры веществ / ред. Асланов Л.А. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007. 672 с.
  106. Navrotski G. A synchrotron radiation primer, a vacuum primer, a comparison of world synchrotron radiation sources [Электронный ресурс]  
<http://www.synchrotron.uj.edu.pl/documents/1457771/16372439/publikacja-Synchrotron-Primer.pdf> (01.12.2016).
  107. Hummer D.R., Heaney P.J., Post J.E. In situ observations of particle size evolution during the hydrothermal crystallization of TiO<sub>2</sub>: A time-resolved synchrotron SAXS and WAXS study // J. Cryst. Growth. 2012. Vol. 344, № 1. P. 51–58.
  108. Wong J., Larson E.M., Waide P.A., Frahm R. Combustion front dynamics in the combustion synthesis of refractory metal carbides and

- di-borides using time-resolved X-ray diffraction // *Synchrotron Radiat.* 2006. Vol. 13. P. 326–335.
109. Norby P., Hanson J.C., And A.N.F., Vaughan G., Flaks L., Gualtieri A. Formation of  $\alpha$ -eucryptite,  $\text{LiAlSiO}_4$ : An in-situ synchrotron X-ray powder diffraction Study of a high temperature hydrothermal synthesis // *Chem. Mater.* 2000. Vol. 12, № 5. P. 1473–1479.
110. Vasilevskaya A.K., Almjasheva O.V., Gusarov V.V. Peculiarities of structural transformations in zirconia nanocrystals // *J. Nanoparticle Res.* 2016. Vol. 18, № 7. P. 188.
111. Belov G.V., Iorish V.S., Yungman V.S. IVTANTHERMO for Windows – database on thermodynamic properties and related software // *Calphad.* 1999. Vol. 23, № 2. P. 173–180.
112. Yashima M., Ohtake K., Kakihana M., Arashi H., Yoshimura M. Determination of tetragonal-cubic phase boundary of  $\text{Zr}_{1-x}\text{R}_x\text{O}_{2-x/2}$  (R = Nd, Sm, Y, Er and Yb) by Raman scattering // *J. Phys. Chem. Solids.* 1996. Vol. 57, № 1. P. 17–24.
113. Попков В.И., Альмяшева О.В., Шмидт М.П., Изотова С.Г., Гусаров В.В. Особенности формирования наночастиц  $\text{YFeO}_3$  при термообработке продуктов глицин-нитратного горения // *ЖНХ.* 2015. Т. 60, № 10. С. 1308–1314.
114. Scardi P., Leoni M., Delhez R. Line broadening analysis using integral breadth methods: a critical review // *J. Appl. Crystallogr.* 2004. Vol. 37, № 3. P. 381–390.
115. Белов Г.В. Источники информации о термодинамических свойствах веществ в сети интернет // *Инженерный вестник МГТУ им. Баумана.* 2013. № 77–48211/616088. С. 563–582.
116. Белов Г.В. Термодинамическое моделирование: методы, алгоритмы, программы. М.: Научный Мир, 2002. 184 с.
117. Термические константы веществ: Справочник / ред. Глушко В.П.

- М.: ВИНТИ, 1965. 985 с.
118. Gurvich L.V., Veyts I.V. Thermodynamic properties of individual substances. In 5 volumes. 4<sup>th</sup> ed. New York: Hemisphere Pub. Co., 1989.
  119. Chase M.W.J., Davies C.A., Downey J.R.J., Frurip D.J., McDonald R.A., Syverud R.A. JANAF thermochemical tables. Third ed. 1985.
  120. Barin I., Knacke O., Kubaschewski O. Thermochemical properties of inorganic substances. Berlin: Springer, 1977.
  121. Iorish V.S., Belov G.V. On quality of adopted values in thermodynamic databases // Netsu Sokutei. 1997. Vol. 24, № 4. P. 199–205.
  122. Belov G.V., Trusov B.G. Influence of thermodynamic and thermochemical data errors on calculated equilibrium composition // Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie. 1998. Vol. 102, № 12. P. 1874–1879.
  123. Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Курцева Н.Н. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Вып. 1. Двойные системы. 1–е изд. / ред. Торопов Н.А. М.-Л.: Наука, 1965. 550 с.
  124. Григорьева Л.Ф., Косулина Г.И., Петрова М.А., Сечной А.И. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. Справочник. Вып. 6. Системы керамических высокотемпературных сверхпроводников / ред. Гребенщиков Р.Г. СПб: Наука, 1997. 336 с.
  125. Levin E.M., Robbins C.R., McMurdie H.F. Phase diagrams for ceramists. American Ceramic Society, 1964.
  126. Алисова С.П., Будберг П.Б., Агеев Н.В. Диаграммы состояния металлических систем. Вып. I-XVIII / ред. Агеев Н.В. Москва: ВИНТИ. 1955-1972.
  127. Диаграммы состояния двойных металлических систем:



- Справочник: В 3 томах: Т.1 / ред. Лякишев Н.П. М.: Машиностроение, 1996. 992 с.
128. Massalski T.B., Okamoto H., Subramanian P.R., Kacprzak L. Phase Diagrams. 3 volume set. 2<sup>nd</sup> ed. 1990-1993.
129. Villars P., Prince A., Okamoto H. Handbook of ternary alloy phase diagrams. 10 volume set. 1995.
130. Диаграммы плавкости солевых систем. В двух частях / ред. Посыпайко В.И., Алексеева Е.А. М.: Metallurgy, 1977.
131. Мазурин О.В., Гусаров В.В. Будущее информационных технологий в материаловедении // Физика и химия стекла. 2002. Т. 28, № 1. С. 74–86.
132. Альмяшев В.И., Гусаров В.В., Мазурин О.В. Информационно-аналитическая система по фазовым диаграммам и свойствам тугоплавких оксидов как элемент будущей единой информационной системы для материаловедов // Новые достижения в химии и технологии материалов. Сборник материалов конференции. Санкт-Петербург, 2002. С. 62–65.
133. Суворов С.А., Семин Е.Г., Гусаров В.В. Фазовые диаграммы и термодинамика оксидных твёрдых растворов. Л.: Изд-во ЛГУ, 1986. 140 с.
134. Диаграммы состояния металлических систем. Термодинамические расчёты и экспериментальные методы. Сборник статей / ред. Агеев Н.В. М.: Наука, 1981. 276 с.
135. Кауфман Л., Бернштейн Х. Расчёт диаграмм состояния с помощью ЭВМ / ред. Аптекарь И.Л., Шиняев А.Я. М.: Мир, 1972. 326 с.
136. Белов Г.В., Иориш В.С., Юнгман В.С. Моделирование равновесных состояний термодинамических систем с использованием ИВТАНТЕРМО для Windows // Теплофизика высоких температур. 2000. № 2. С. 209–214.

137. Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М.: Металлургия, 1994. 352 с.
138. Cheynet B., Chevalier P.-Y., Fischer E. Thermosuite // Calphad. 2002. Vol. 26, № 2. P. 167–174.
139. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание: в 4-х тт. 3–е, перераб. изд. / ред. Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. М.: Наука, 1982.
140. Chase M.W.J. NIST-JANAF Thermochemical tables, 4<sup>th</sup> ed. // J. Phys. Chem. Ref. Data, Monogr. 9. 1998. P. 1951.
141. Гусаров В.В., Альмяшев В.И., Хабенский В.Б., Бешта С.В., Грановский В.С. Распределение компонентов между несмешивающимися расплавами в условиях неизотермичности системы // Физика и химия стекла. 2006. Т. 32, № 6. С. 875–882.
142. Almjashv V.I., Gusarov V.V., Khabensky V.B., Bechta S.V., Granovsky V.S. Influence of the temperature difference at immiscibility liquids interface on their phase instability // OECD/NEA MASCA2 seminar, Cadarache, France, 2007. P. 3.3.
143. Modern methods of crystal structure prediction / ed. Oganov A.R. WILEY-VCH, 2011. 274 p.

Подписано в печать 23.01.2017 г.  
Формат 64x80 1/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.  
Усл. печ. л. 11,2. Тираж 100 экз.  
Заказ № 4421.

Отпечатано в ООО «Издательство “ЛЕМА”»  
199004, Россия, Санкт-Петербург, 1-я линия В.О., д.28  
тел.: 323-30-50, тел./факс: 323-67-74  
e-mail: [izd\\_lemma@mail.ru](mailto:izd_lemma@mail.ru)  
<http://www.lemaprint.ru>

