

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
МОСКОВСКИЙ ИНЖЕНЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
(ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ)

Н.В. Бойко, И.А. Евстюхина, С.Г. Рудаков

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМОАНАЛИЗА ДЛЯ
ИССЛЕДОВАНИЯ
КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД

*Рекомендовано УМО «Ядерные физика и технологии»
в качестве учебного пособия
для студентов высших учебных заведений*

Москва 2008

УДК 538.953.01(075)
ББК 22.317я7
Б77

Бойко Н.В., Евстюхина И.А., Рудаков С.Г. Применение термоанализа для исследования конденсированных сред: Учеб. пособие. – М.:МИФИ, 2008. – 104 с.

Содержит сведения о физико-химических основах и истории развития методов термического анализа веществ и конденсированных сред. Приводится описание устройств и принципа работы дифференциального сканирующего калориметра, термомеханического анализатора и термогравиметрического анализатора. Рассматриваются перспективы развития термического анализа и возможности применения термоаналитических методик для исследования конденсированных сред и высокотемпературных процессов.

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

Пособие подготовлено в рамках Инновационной образовательной программы

Рецензент д-р физ.-мат.наук проф. Чернов В.М.

ISBN 978-5-7262-0982-1

© Московский инженерно-физический институт
(государственный университет), 2008

Редактор Шумакова Н.В.

Оригинал-макет изготовлен Бойко Н.В.

Подписано в печать 04.12.2008. Формат 60×84 1/16

Печ. л. 6,5 Уч.-изд. л. 6,5 Тираж 150 экз.

Изд. №4/96 Заказ № 2-2406

Московский инженерно-физический институт (государственный университет)
115409, Москва, Каширское ш., 31
Типография «Тровант», г.Троицк Московской обл.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|-----|
| ВВЕДЕНИЕ..... | 4 |
| Глава 1. ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ. ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД..... | 4 |
| 1.1. Первое и второе начала термодинамики. Теплоемкость. Условия равновесия..... | 4 |
| 1.2. Основные термодинамические функции и связь между ними.. | 11 |
| 1.3. Равновесие фаз и фазовые превращения в конденсированных средах. Диаграммы состояний..... | 16 |
| 1.4. Тепловое расширение твердых тел..... | 23 |
| 1.5. Диффузия. Коэффициент диффузии и энергия активации..... | 29 |
| Глава 2. МЕТОДЫ ТЕРМОАНАЛИЗА И СОВРЕМЕННОЕ ТЕРМОАНАЛИТИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ..... | 35 |
| 2.1. Термический анализ. История появления и развития термиче- ских методов исследования вещества..... | 35 |
| 2.2. Дифференциальная сканирующая калориметрия..... | 46 |
| 2.3. Термогравиметрический анализ..... | 54 |
| 2.4. Термомеханический анализ..... | 56 |
| 2.5. Современное термоаналитическое оборудование..... | 59 |
| Глава 3. ВОЗМОЖНОСТИ СОВРЕМЕННЫХ ТЕРМОАНАЛИТИ- ЧЕСКИХ МЕТОДИК В ИССЛЕДОВАНИИ КОНДЕНСИРОВАН- НЫХ СРЕД..... | 64 |
| 3.1. Определение температуры и энтальпии фазовых переходов.. | 64 |
| 3.2. Определение чистоты материалов..... | 66 |
| 3.3. Определение удельной теплоемкости..... | 69 |
| 3.4. Определение энергии активации процессов..... | 72 |
| 3.5. Построение фазовых диаграмм состояния..... | 77 |
| 3.6. Определение коэффициента теплового расширения..... | 83 |
| 3.7. Определение степени кристалличности материалов..... | 86 |
| 3.8. Изучение процесса диффузии и определение коэффициента диффузии..... | 88 |
| 3.9. Применение комплекса термоаналитических методов для разработки новой технологии получения ВТСП проводов..... | 92 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ..... | 104 |

ВВЕДЕНИЕ

Термический анализ (ТА) – метод исследования физико-химических превращений, происходящих в веществе в условиях программированного изменения температуры. Методом ТА обнаруживается сам факт протекания процесса, температурный интервал, в котором он происходит, и его эндо- или экзотермический характер.

Широкое распространение термоаналитических методов исследования объясняется быстротой получения разнообразной физико-химической информации, возможностью изучения различных по своей природе объектов, а также наличием стандартного современного оборудования. Методы ТА применяются в науке и технике, например, в физическом материаловедении, а также в различных отраслях промышленности, среди которых химическая и нефтехимическая промышленность, производство керамики, полимерных материалов, лакокрасочная промышленность, производство резины и резинотехнических изделий, смазочных материалов, угольная промышленность, и разработка новых материалов. Термоаналитические методы также получили широкое распространение при исследовании радиационной и термической стабильности материалов, окисляемости, пожаробезопасности, износостойкости, виброустойчивости.

В настоящем учебном пособии рассмотрены методы измерений тепловых характеристик конденсированных сред (металлов и сплавов), применяемые в металлофизических исследованиях и в производстве.

Глава 1. ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ. ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД

1.1. Первое и второе начала термодинамики. Теплоемкость. Условия равновесия

Один из наиболее общих теоретических подходов при исследовании и интерпретации физико-химических, в частности термодинамических, свойств систем основан на принципах классической

термодинамики. В основе термодинамики лежит несколько эмпирических законов, устанавливающих связь между теплотой и работой. Математический аппарат термодинамики оперирует с макроскопическими свойствами вещества, не углубляясь до молекулярного и тем более атомарного уровней. Математическая обработка этих законов дает целый ряд весьма полезных уравнений, позволяющих решать различные задачи. При использовании термодинамики в физическом металловедении она, в первую очередь, позволяет определить, находится ли данная система в равновесии или же реакция будет протекать дальше. Операции с термодинамическими функциями, характеризующими вещество, позволяют ответить на вопрос о принципиальной возможности или невозможности тех или иных превращений веществ в заданных условиях, а также о возможности преобразования энергии.

Это главные вопросы в энергетике и технологии производства материалов. Выводы делаются на основании трёх законов термодинамики.

Рассмотрим в качестве примера некоторое постоянное количество вещества, которое назовем термодинамической системой. Энергию системы можно увеличить, совершив над системой работу или сообщив ей некоторое количество тепла. Энергия системы может быть уменьшена, если работа производится самой системой или из системы отводится тепло. Таким образом, для системы постоянной массы **первый закон термодинамики** может быть выражен уравнением

$$\Delta U = Q - A, \quad (1.1)$$

где Q – количество теплоты, полученное системой; ΔU – изменение внутренней энергии системы в данном процессе; A – работа, произведенная системой.

Для бесконечно малого изменения состояния системы

$$dU = \delta Q - \delta A.$$

Основной эмпирический факт, выражаемый уравнением (1.1), состоит в том, что работа может превращаться в тепло. Эквивалентность теплоты и механической работы становится особенно ясной, если рассмотреть циклический процесс. Так как начальное и конечное состояния цикла одинаковы, то изменение энергии равно

нулю $\Delta U=0$ и, следовательно, $Q=A$, т.е. работа, совершенная системой во время цикла, равна количеству теплоты, поглощенному системой.

Теплота измеряется в единицах энергии – эргах, джоулях и калориях (1 кал = 4.18 Дж).

Следует отметить важное свойство энергии U – она является функцией только состояния системы. Величины Q и A не являются функциями состояния системы; они зависят от способа перехода из начального в конечное состояния. Соответственно этому δQ и δA не являются полными дифференциалами. Это обстоятельство и отмечается использованием символа δ , а не d .

Как показывают результаты экспериментов, во многих случаях приращение температуры тела прямо пропорционально количеству теплоты, сообщенного ему. Для количественного описания этого соотношения вводится коэффициент пропорциональности C между количеством теплоты, сообщаемого телу, и изменением его температуры, называемым **теплоёмкостью**:

$$C = \frac{\delta Q}{dT}. \quad (1.2)$$

Этот коэффициент позволяет определить количество теплоты δQ , которое необходимо сообщить телу для повышения его температуры на величину dT .

Теплоемкость, отнесенная к единице массы, называется **удельной теплоемкостью**. Теплоемкость, отнесенная к одному молю, называется **молярной теплоемкостью**. Теплоемкость определяется через понятие количества теплоты, а теплота зависит от процесса, значит и теплоемкость зависит от процесса. Сообщать теплоту можно при различных условиях. Однако при различных условиях на одно и то же увеличение температуры тела потребуются различные количества теплоты. Следовательно, тела можно характеризовать не одной теплоемкостью, а бесчисленным множеством (столько же, сколько можно придумать всевозможных процессов, при которых происходит теплопередача).

Однако на практике обычно пользуются определением двух теплоемкостей – **теплоемкость при постоянном объеме** C_V и **теплоемкость при постоянном давлении** C_P .

Если телу сообщается теплота δQ , а температура растет на величину dT , то формулы теплоемкостей C_V и C_P будут иметь вид:

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V, C_P = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_P. \quad (1.3)$$

Теплоемкости C_V и C_P связаны между собой:

$$C_P - C_V = \frac{\beta^2}{\chi_T} VT, \quad (1.4)$$

где β – коэффициент теплового расширения, χ_T – коэффициент изотермической сжимаемости, равный $-\frac{\Delta V}{V \cdot \Delta P}$.

Для твердых тел практически не существует различия между C_P и C_V (коэффициент объемного расширения твердых тел мал).

Обычно рассматривают только работу системы, совершенную против внешнего давления, т.е. $\delta A = PdV$. В случае постоянного объема ($dV=0$) $\delta A = 0$ и $\delta Q = dU + PdV \approx dU$ (где U – внутренняя энергия тела, энергия нормальных колебаний кристаллической решетки) и

$$C_V = \left(\frac{dU}{dT} \right). \quad (1.5)$$

Сформулированное выше первое начало термодинамики определяет соотношение между количеством подводимой к телу теплоты, совершаемой при этом механической работой и изменением внутренней энергии тела. При этом первое начало термодинамики не ограничивает возможность протекания термодинамического процесса в любом направлении. В частности, оно допускает как процесс самопроизвольной передачи теплоты от более нагретого тела к менее нагретому, так и обратный процесс самопроизвольного перехода теплоты от холодного тела к горячему. Но из повседневного опыта нам известно, что теплота всегда переходит от более горячего тела к более холодному. Обратный процесс в природе самопроизвольно не наблюдается и для его организации требуется

создание специальных холодильных машин, работающих с использованием внешних источников энергии.

Указанное обстоятельство, впервые отмеченное Карно, привело к формулировке второго начала термодинамики, дающего ограничение на направление протекания термодинамических процессов. Первая формулировка второго начала термодинамики была дана Рудольфом Юлиусом Эмануэль Клаузиусом в следующем виде: "Теплота сама по себе не может перейти от более холодного тела к более теплomu". Несколько иная формулировка второго начала термодинамики была предложена Томсоном (лордом Кельвином): "В природе не возможен круговой процесс, единственным результатом которого была бы механическая работа, совершаемая за счет отвода теплоты от теплового резервуара". Приведенные формулировки второго начала термодинамики эквивалентны между собой.

Для использования второго закона его необходимо представить в виде такого уравнения, которое можно было бы рассматривать совместно с уравнением, выражающим первый закон. Для вывода уравнения используем систему, схематически представленную на рис.1.1.

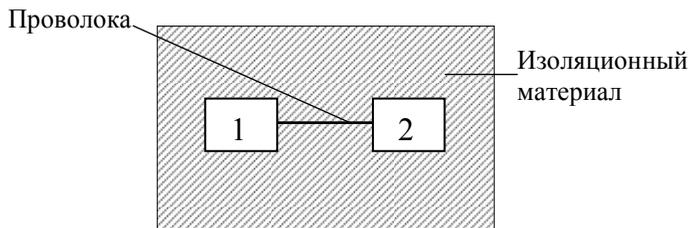


Рис.1.1. Схематическое изображение системы, используемой для рассмотрения изменения энтропии изолированной системы

Система состоит из двух кусков металла 1 и 2 , соединенных тонкой проволокой, и окружена со всех сторон теплоизолирующим веществом, которое предотвращает потерю тепла в окружающую среду. Если температура первого куска T_1 больше температуры второго T_2 , тепло будет переходить от первого куска ко второму. Количество тепла Q_1 , отданное первым куском равно количеству тепла полученного вторым $Q_1 = -Q_2$, поскольку $T_1 > T_2$, можно написать следующее неравенство:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = Q_2 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = Q_2 \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} > 0. \quad (1.6)$$

Неравенство (1.6) содержит величину $\frac{Q}{T}$, связанную с важнейшей термодинамической функцией состояния системы – энтропией S .

Изменение энтропии системы ΔS , получающей путем обратимого процесса тепло от теплового резервуара с температурой T , равно $\Delta S = Q_r/T$.

Индекс означает обратимость процесса. Обратимый переход тепла возможен только в том случае, когда температура теплоприемника на бесконечно малую величину меньше температуры теплового резервуара, теряющего тепло, т.е. разность температур этих двух тел стремится к нулю. Термин "обратимый" означает, что при данных условиях направление перехода тепла может быть изменено на обратное бесконечно малым изменением разности температур двух тел. Для обратимых процессов интеграл от Q/T по всему циклу равен нулю (равенство Клаузиуса) и не зависит от конкретного вида траектории, по которой происходит процесс, а определяется только начальным и конечным равновесными состояниями термодинамической системы. Таким образом, величина S является функцией, зависящей только от равновесного состояния термодинамической системы. Она не зависит от конкретного вида термодинамического процесса, приведшего систему в указанное состояние. Следовательно, элементарное приведенное количество теплоты $\frac{\delta Q}{T}$ должно представлять собой полный дифференциал функции S , зависящей только от состояния термодинамической системы, то есть:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (1.7)$$

Тогда **второй закон термодинамики**, как постулат, утверждает, что для самопроизвольного бесконечно малого процесса дифференциал

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}. \quad (1.8)$$

Знак ">" стоит для необратимых процессов, знак "=" для обратимых изменений в системе. Для изолированных систем, которые не обмениваются с окружением теплом, формула (1.8) принимает вид

$$dS \geq 0, \quad (1.9)$$

что означает – необратимые процессы в изолированных системах сопровождаются ростом энтропии.

Согласно неравенствам (1.8) и (1.9) можно записать ещё одну формулировку второго начала термодинамики. В адиабатически изолированной термодинамической системе энтропия не может убывать: она или сохраняется, если в системе происходят только обратимые процессы, или возрастает, если в системе протекает хотя бы один необратимый процесс. Таким образом, при термодинамическом равновесии энтропия изолированной термодинамической системы максимальна.

Согласно второму началу термодинамики, элементарное количество теплоты δQ связано с изменением энтропии системы dS следующим неравенством (см. формулу (1.8)):

$$TdS \geq \delta Q. \quad (1.10)$$

Совместно с первым началом термодинамики

$$\delta Q = dU + \delta A = dU + PdV, \quad (1.11)$$

выражение (1.10) дает **основное неравенство термодинамики** в виде:

$$TdS \geq dU + PdV. \quad (1.12)$$

В этом выражении знак равенства соответствует равновесным термодинамическим процессам, а знак неравенства – неравновесным.

Для анализа равновесных процессов выражение (1.12) может быть записано в виде уравнения

$$TdS = dU + PdV, \quad (1.13)$$

которое носит название **основного уравнения термодинамики равновесных (обратимых) процессов**. Уравнение (1.13) позволяет проводить расчет любых равновесных термодинамических процессов.

1.2. Основные термодинамические функции и связь между ними

Часто бывает важно знать, возможно ли протекание какой-либо реакции или процесса и как далеко они могут пойти. Знание условий термодинамического равновесия позволяет предсказать, каких изменений можно ожидать, исходя из заданных начальных условий. Описание равновесных термодинамических процессов может быть выполнено с помощью **метода термодинамических потенциалов**.

Основное уравнение термодинамики равновесных процессов (1.13) совместно с уравнением состояния $P = P(V, T)$ и выражением для внутренней энергии $U = U(V, T)$ образуют систему из трех уравнений, связывающую между собой пять функций состояния: V , T , P , U и S . Если в качестве независимых параметров выбрать объем V и температуру T , то эта система уравнений оказывается полностью разрешимой и позволяет определить давление P , внутреннюю энергию U и энтропию S .

В зависимости от того, какие параметры состояния термодинамической системы приняты как независимые переменные, можно ввести следующие **термодинамические потенциалы**.

1. Рассмотрим случай, когда независимыми параметрами состояния являются давление P и энтропия S . Преобразуем уравнение (1.13) к виду

$$TdS + VdP = d(U + PV). \quad (1.14)$$

Введение функции состояния

$$H(P, S) = U + PV \quad (1.15)$$

позволяет представить уравнение (1.14) в форме

$$dH = TdS + VdP. \quad (1.16)$$

С учетом правила нахождения полного дифференциала dH имеем:

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P, \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S. \quad (1.17)$$

Функция $H(P, S)$ является термодинамическим потенциалом при независимых параметрах P и S , и называется **энтальпией**.

Если процесс происходит при постоянном давлении ($P=\text{const}$), то, учитывая формулу $TdS = \delta Q$, из выражения (1.16) имеем:

$$dH = \delta Q$$

и

$$C_P = \frac{\delta Q}{dT} = \frac{dH}{dT}, \quad (1.18)$$

где C_P - теплоемкость при постоянном давлении.

Физический смысл энтальпии состоит прежде всего в том, что при изобарическом процессе изменение энтальпии равно поглощенному количеству теплоты. Энтальпию удобно применять для описания адиабатически изолированных систем, находящихся при постоянном давлении.

2. Если в качестве независимых параметров выбрать объем V и температуру T , и уравнение (1.13) представить в виде

$$d(U - TS) = -SdT - PdV, \quad (1.19)$$

то функция состояния

$$F(V, T) = U - TS \quad (1.20)$$

будет термодинамическим потенциалом. Термодинамический потенциал $F(V, T)$ называется **свободной энергией** или **термодинамическим потенциалом Гельмгольца**.

Действительно, применяя правило нахождения полного дифференциала для выражения

$$dF = -SdT - PdV \quad (1.21)$$

имеем:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, \quad P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T. \quad (1.22)$$

При изотермическом процессе ($T=\text{const}$) с учетом выражения для работы $PdV = \delta A$, формула (1.21) дает

$$dF = -\delta A. \quad (1.23)$$

Из этого выражения следует, что при изотермическом процессе свободная энергия является функцией состояния, уменьшение которой равно работе, совершенной системой. При изотермическом

процессе свободная энергия изменяется таким же образом, как внутренняя при адиабатическом процессе.

При описании необратимого процесса, для которого необходимо применять неравенство (1.12), имеем:

$$dF < -SdT - PdV. \quad (1.24)$$

Если в системе происходит необратимый процесс, при котором температура и давление остаются постоянными, то для такого процесса $dF < 0$, а для обратимого, соответственно, $dF = 0$. Это означает, что при необратимом процессе свободная энергия уменьшается, и достигает своего минимума при достижении термодинамической системой состояния равновесия. Условие минимума свободной энергии для состояний, при которых $T = \text{const}$ и $V = \text{const}$, применяется при определении параметров, характеризующих равновесное состояние термодинамической системы.

3. При выборе в качестве независимых переменных давления P и температуры T и введения функции состояния в форме

$$G(P, T) = U - TS + PV, \quad (1.25)$$

уравнение (1.19) может быть преобразовано к виду:

$$dG = -SdT + VdP. \quad (1.26)$$

Так как dG является полным дифференциалом, то имеем:

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T. \quad (1.27)$$

Функция $G(P, T)$ называется **термодинамическим потенциалом Гиббса (энергией Гиббса)**.

При постоянных давлении и температуре изменение энергии Гиббса соответствует максимальной полезной работе, которую можно получить от системы.

При описании необратимого процесса на основании формулы (1.24) имеем:

$$dG < -SdT + VdP. \quad (1.28)$$

Из этого выражения следует, что для необратимого процесса, происходящего при постоянных значениях температуры и давления, потенциал Гиббса уменьшается: $dG < 0$. После достижения системой состояния равновесия потенциал Гиббса принимает минимальное значение и становится постоянной величиной: $dG = 0$.

Это позволяет использовать условие минимума потенциала Гиббса для описания равновесных состояний, при которых $T=\text{const}$ и $V=\text{const}$.

В термодинамике для описания систем обычно используют четыре термодинамических потенциала и их дифференциалы:

$$\begin{aligned} U &= U(S, V) & dU &= TdS - PdV; \\ H &= U + PV & dH &= TdS + VdP; \\ F &= U - TS & dF &= -SdT - PdV; \\ G &= H - TS & dG &= -SdT + VdP. \end{aligned}$$

Все эти термодинамические потенциалы являются, во-первых, аддитивными и однозначными функциями состояния и, во-вторых, их убыль при соответствующих условиях определяет работу системы против действующих на нее сил.

Между термодинамическими потенциалами могут быть установлены соотношения, позволяющие выразить одни потенциалы через другие. Подстановка выражения (1.22) для энтропии в формулу (1.20) дает **уравнение Гиббса – Гельмгольца**:

$$U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \quad (1.29)$$

связывающее между собой внутреннюю энергию U и свободную энергию F .

Аналогично, подстановка в формулу (1.25) выражений (1.15) и (1.27) дает уравнение

$$H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P, \quad (1.30)$$

устанавливающее взаимосвязь энтальпии H и потенциала Гиббса G .

Уравнение $dU = TdS - PdV$ справедливо, если масса системы остается постоянной в процессе изменения. Однако, если к системе прибавить малое количество вещества " i " dn_i , то прирост внутренней энергии системы будет равен $\left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V, S, n_j} \cdot dn_i$, где $\left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V, S, n_j}$ –

изменение внутренней энергии при введении одного моля вещества " i " при постоянстве всех остальных компонент " j ", а dn_i – количество

во молей добавленного вещества. Таким образом, для систем, масса которых может меняться, общее выражение для изменения внутренней энергии при совершении только работы расширения имеет вид:

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V,S,n_j} \cdot dn_i, \quad (1.31)$$

где суммирование проводится по всем видам добавляемых веществ. Из (1.31) видно также, что $\sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V,S,n_j} \cdot dn_i$ представляет

собой изменение внутренней энергии за счёт изменения количества вещества при S и $V = \text{const}$. Используя выражение (1.31), можно получить аналогичные формулы для изменений H , F и G .

Можно ввести термодинамический потенциал μ , называемый **химическим потенциалом**, который получается дифференцированием любого из термодинамических потенциалов:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{V,S,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial N} \right)_{P,S,n_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V,n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{P,T,n_j}, \quad (1.32)$$

где n_j – условие постоянства концентраций всех веществ "j" кроме вещества "i".

Теперь фундаментальные уравнения термодинамики можно записать в следующем виде:

$$\begin{aligned} dU &= TdS - PdV + \sum_i \mu_i \cdot dn_i; \\ dH &= TdS + VdP + \sum_i \mu_i \cdot dn_i; \\ dF &= -SdT - PdV + \sum_i \mu_i \cdot dn_i; \\ dG &= -SdT + VdP + \sum_i \mu_i \cdot dn_i. \end{aligned}$$

Все определения химического потенциала (1.32) эквивалентны. Однако в термодинамике обычно используют определе-

ние $\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{P,T}$, поскольку процессы, связанные с изменением со-

става изучаются чаще всего при P и $T = \text{const}$ и эти параметры являются стандартными для характеристической функции G .

Кроме химического потенциала, можно так же ввести **удельный термодинамический потенциал**, рассчитанный на единицу массы вещества в системе

$$\varphi(P, T) = \frac{G(P, T)}{M}, \quad (1.33)$$

где M – масса вещества в системе.

Соотношение между химическим и удельным термодинамическим потенциалами

$$\mu(P, T) = m\varphi(P, T), \quad (1.34)$$

где m – масса одной частицы вещества.

Деление выражения (1.26) на массу M позволяет записать его для удельного термодинамического потенциала

$$d\varphi = -sdT + vdP. \quad (1.35)$$

Здесь введены обозначения для удельной энтропии: $s = S / M$ и удельного объема: $v = V / M$.

Удельный термодинамический потенциал φ (химический потенциал μ) применяется для описания термодинамических систем с переменным числом частиц. Примером такой системы является система, в которой происходит фазовый переход вещества из одного агрегатного состояния в другое.

1.3. Равновесие фаз и фазовые превращения в конденсированных средах. Диаграммы состояний

Фазой называется макроскопическая физически однородная часть вещества, отделенная от остальных частей системы границами раздела. Важнейшим вопросом в учении о фазах является выяснение условий, при которых система, состоящая из двух или более фаз, находится в равновесии.

Если через границы фаз не происходит макроскопический перенос, а сами фазы находятся в состоянии термодинамического равновесия, то такая термодинамическая система, несмотря на свою неоднородность, будет находиться в состоянии термодинамического равновесия.

Для равновесия фаз необходимо, чтобы между ними наблюдалось тепловое и механическое равновесие. Первое из этих условий означает равенство температур T_1 и T_2 с разных сторон границы раздела фаз: $T_1=T_2=T$. Второе условие не обязательно соответствует равенству давлений P_1 и P_2 с разных сторон границы раздела, так как сама эта граница, в случае, если её форма не представляет собой плоскости, может создавать дополнительное межфазное давление ΔP_{12} . Поэтому в общем случае условие механического равновесия имеет вид: $P_2 = P_1 + \Delta P_{12}$, где ΔP_{12} – дополнительное давление на первую фазу, создаваемое границей её раздела со второй. Если считать границы раздела фаз плоскими, то выполняется условие равенства давлений по обе стороны границы раздела фаз: $P_2 = P_1 = P$.

Равенство давлений и температур еще не означает, что система находится в равновесии, так как соприкасающиеся фазы могут превращаться друг в друга. Такие превращения называются **фазовыми превращениями**. Поэтому, чтобы система находилась в равновесии, необходимо равновесие по отношению к взаимным превращениям фаз. Примерами фазовых превращений могут служить изменения агрегатного состояния вещества, полиморфные превращения.

Условие равновесия фаз можно получить из законов термодинамики. Как уже говорилось выше, при равновесии системы температуры и давления всех фаз ее одинаковы. Если их поддерживать постоянными, то термодинамический потенциал системы может только убывать. При равновесии он принимает минимальное значение.

Рассмотрим термодинамическую систему, состоящую из нескольких фаз, содержащих различные вещества. Система находится в равновесии при P и $T = \text{const}$. Предположим, что в этих условиях небольшое количество dn_i вещества "i" переходит из фазы Φ_1

в фазу Φ_2 , причём равновесие в системе сохраняется. Условие равновесия при P и $T = \text{const}$, это постоянство термодинамического потенциала, т.е. $dG_{\Phi_1} + dG_{\Phi_2} = 0$ или $-\mu_{i,\Phi_1} \cdot dn_i + \mu_{i,\Phi_2} \cdot dn_i = 0$, откуда

$$\mu_{i,\Phi_1} = \mu_{i,\Phi_2}. \quad (1.36)$$

Таким образом, **условие равновесия двух фаз Φ_1 и Φ_2 по отношению к веществу "i" – равенство химических потенциалов вещества "i" в обеих фазах.** Если химический потенциал вещества "i" в фазе Φ_1 не равен химическому потенциалу того же вещества в фазе Φ_2 , то вещество будет самопроизвольно переходить из фазы с более высоким значением химического потенциала в фазу, где его химический потенциал ниже. Такой процесс приближает систему к равновесию и будет продолжаться до выравнивания химических потенциалов вещества "i" в обеих фазах. Таким образом, в случае равновесия химический потенциал каждого компонента одинаков для каждой фазы так же, как температура и давление. Компоненты – это минимальное число веществ, из которых можно построить систему.

Если система, состоящая из нескольких фаз, содержит более одного компонента, то условие равновесия – это равенство химических потенциалов каждого компонента во всех фазах. Рассмотрим закрытую систему, которая состоит из " Φ " фаз, обозначаемых a, b, \dots, Φ , и содержит " K " компонентов, обозначаемых $1, 2, \dots, K$. Система находится в равновесии при $P, T = \text{const}$, причём температура и давление равны во всех фазах.

Подсчитаем полное число переменных, которые нужно знать для однозначного определения состояния системы. Состав одной фазы определяется $(K - 1)$ концентрациями. Одна концентрация определяется из очевидного соотношения $\sum_{i=1}^K c_i = 1$ для каждой фазы.

Следовательно, чтобы задать состав " Φ " фаз нужно задать $\Phi \cdot (K - 1)$ значений концентраций. Кроме состава нужно задать P и T , чтобы полностью задать состояние системы. Если на равновесие

не влияют другие факторы (например, электрические или поверхностные), то полное число переменных = $\Phi \cdot (K - 1) + 2$.

Теперь определим количество уравнений, которые можно составить для нахождения этих переменных. В равновесии это уравнения равенства химических потенциалов компонент вида (1.36) в различных фазах:

$$\begin{aligned} \mu_{1,a} &= \mu_{1,b} = \dots = \mu_{1,\Phi}, \\ \mu_{2,a} &= \mu_{2,b} = \dots = \mu_{2,\Phi}, \\ &\dots\dots\dots \\ \mu_{K,a} &= \mu_{K,b} = \dots = \mu_{K,\Phi}. \end{aligned}$$

Здесь в каждой строке $(\Phi - 1)$ независимых уравнений, а всего строчек K . Следовательно, имеется $K \cdot (\Phi - 1)$ уравнений, которые определяют $K \cdot (\Phi - 1)$ переменных. Число переменных, которые остались неопределёнными, равно:

$$[\Phi \cdot (K - 1) + 2] - K \cdot (\Phi - 1) = K + 2 - \Phi.$$

Таким образом, можно произвольно задавать значения $K + 2 - \Phi$ переменных не разрушая систему, т.е. не изменяя числа фаз. Число степеней свободы системы " f " равно

$$f = K + 2 - \Phi. \tag{1.37}$$

Равенство (1.37) называется **правилом фаз Гиббса**.

Максимальное число фаз в системе реализуется при $f = 0$. При одном компоненте в системе $\Phi_{\text{макс}} = 3$, если $K = 2$, то $\Phi_{\text{макс}} = 4$.

Давление рассматривается как независимая переменная в связи с тем, что энергия фазы зависит от величины внешнего давления. Однако большая часть работ в материаловедческой практике проводится при постоянном давлении, равном атмосферному. В этом случае правило фаз Гиббса записывается так:

$$f = K + 1 - \Phi. \tag{1.38}$$

Это уравнение неприменимо для процессов, происходящих при очень высоком внешнем давлении или давлении, меняющимся в ходе реакции, а также процессов, в которых давление паров системы становится сравнимым с полным давлением, как, например, при вакуумном плавлении.

При изменении внешних воздействий на равновесную гетерогенную систему вещество из одной фазы может переходить в дру-

гую, такое превращение называется фазовым переходом. При равновесном переходе вещества из одной фазы в другую, как и при фазовом равновесии, температура, давление и химический потенциал вещества в фазах одинаковы. Что же касается других термических величин или соответствующих им производных от энергии Гиббса G , то они при одних фазовых переходах терпят разрыв, а при других – непрерывны. Поэтому различают фазовые переходы первого и второго рода.

Фазовые переходы первого рода – это переходы, при которых первые производные от G $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$, $V = -\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$ испытывают скачки. При этих переходах скачком изменяется удельный объем или плотность вещества и поглощается или выделяется теплота. Фазовыми переходами первого рода являются плавление, кристаллизация, кипение, полиморфные превращения, переход проводника в сверхпроводящее состояние в магнитном поле и т.д.

Фазовые переходы второго рода – это переходы, при которых первые производные от G непрерывны, а терпят разрыв производные второго и более высоких порядков: теплоемкость

$$C_P = -T\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P, \text{ сжимаемость } \chi_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T, \text{ коэффициент}$$

теплового расширения $\beta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P}\right)$ и т.д. При таких переходах

теплота не выделяется и не поглощается, но для них характерны скачкообразные изменения теплоемкости, температурного коэффициента расширения и сжимаемости вещества. Примерами фазовых переходов второго рода являются превращение магнитного сплава из ферромагнитного состояния в парамагнитное, переход металла или сплава в сверхпроводящее состояние и переход жидкого гелия в сверхтекучее состояние.

Если рассматривать фазовые превращения только в твердом состоянии, то при любом фазовом превращении в твердом состоянии происходит перестройка атомной структуры системы. Фазовые превращения в твердом теле по механизму протекающих процессов

делятся на диффузионные и бездиффузионные процессы. К диффузионным относятся как процессы, протекающие через стадии образования и роста зародышей новой фазы, так и процессы, связанные с раслаиванием твердого раствора на участки с большей и меньшей концентрацией компонента. Бездиффузионные процессы – это процессы, происходящие за счет коллективных перегруппировок атомов на расстояния порядка межатомных (например мартенситное и массивное превращения).

Поведение термодинамической системы можно отобразить с помощью диаграмм, по осям которых откладываются термодинамические параметры или функции состояния. **Фазовые диаграммы (диаграммы состояний)** дают представление о фазовом состоянии вещества. Диаграмма состояния показывает устойчивые состояния, т.е. состояния, которые при данных условиях обладают минимумом свободной энергии, и поэтому ее также называют диаграммой равновесия, так как она показывает, какие при данных условиях существуют равновесные фазы. По диаграмме состояния можно определить температуры фазовых превращений, изменение фазового состава, приблизительно, свойства сплава, виды обработки, которые можно применять для сплава.

Если молекулы вещества одинаковы, т.е. фаза однокомпонентна, то ее свойства определяются всего двумя термодинамическими параметрами, например температурой T и давлением P . Диаграммы состояний однокомпонентной системы обычно строят на плоскости в координатах T – P (температура–давление) (рис. 1.2)

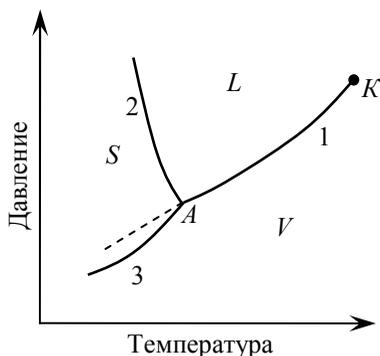


Рис. 1.2. Диаграмма состояния однокомпонентной системы: S , L и V – области существования твердой, жидкой и паровой фаз соответственно; 1 , 2 и 3 – кривые кипения (испарения), плавления и возгонки (сублимации) соответственно; K – критическая точка; A – тройная точка

Состояние двойной системы определяется тремя независимыми параметрами – T , P и содержанием B (%) одного из компонентов, поэтому диаграмма состояния такой системы трехмерна. Обычно принимают постоянными T или P и рассматривают соответствующие плоские сечения диаграммы состояния, называемые соответственно изотермическими ($P - B$) или изобарными ($T - B$). В конденсированных системах роль давления P сравнительно невелика и в качестве параметров состояния обычно выбирают T и состав B (концентрацию одного из компонентов) (рис. 1.3). При построении диаграммы состояния тройных систем один из независимых параметров (P или T) или два (P и T) фиксируют и рассматривают пространственные изобарные или изотермические диаграммы или плоские изобарно-изотермические диаграммы, соответствующие одному из сечений пространственной диаграммы состояния.

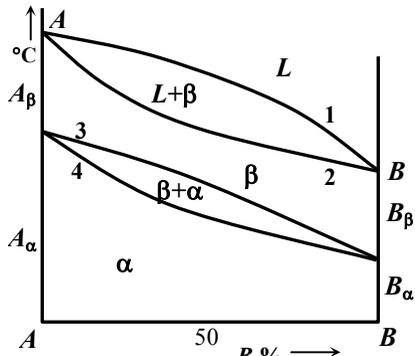


Рис. 1.3. Диаграмма состояния

Построение диаграмм состояния наиболее часто осуществляется при помощи термического анализа.

В результате получают серию кривых охлаждения, на которых при температурах фазовых превращений наблюдаются точки перегиба и температурные остановки. По кривым охлаждения строят диаграмму состава в координатах: по оси абсцисс – концентрация компонентов, по оси ординат – температура.

Температуры, соответствующие фазовым превращениям, называют критическими точками. Некоторые критические точки имеют названия, например, точки отвечающие началу кристаллизации называют точками **ликвидус**, а концу кристаллизации – точками **солидус**.

Шкала концентраций показывает содержание компонента B . Основными линиями являются линии ликвидус 1 , выше этой линии сплавы находятся в жидком состоянии, и солидус 2 , ниже этой ли-

нии сплавы находятся в твердом состоянии, а также линии соответствующие фазовым превращениям в твердом состоянии 3, 4.

1.4. Тепловое расширение твердых тел

Все кристаллы (и жидкости, за очень малыми исключениями) при увеличении температуры в той или иной степени расширяются. Природа этого явления при детальном рассмотрении достаточно сложная. Считают, что тепловое расширение связано с увеличением средних расстояний между атомами кристалла, что может быть обусловлено многими причинами, в том числе асимметричной зависимостью потенциальной энергии от смещения атомов из положения равновесия, изменениями величин сил взаимодействия между атомами при увеличении температуры, перегруппировками разных атомов, изменением преимущественных ориентаций их электронных облаков и некоторыми другими причинами. Рассмотрим первую причину, поскольку она, как правило, является самой главной.

Причины теплового расширения можно легко понять, рассматривая классический осциллятор с учетом ангармонических членов в выражении для потенциальной энергии, записанном через средние смещения пар атомов при температуре T :

$$U(x) = cx^2 - gx^3 + fx^4, \quad (1.39)$$

где x – смещение атома из положения равновесия; c , g , и f – положительные константы.

Член с x^3 описывает асимметрию взаимного отталкивания атомов, член с x^4 – сглаживание колебаний при больших амплитудах. Среднее значение смещения вычислим, используя функцию распределения Больцмана:

$$\langle x \rangle = \left(\int_{-\infty}^{\infty} x \exp\left(-\frac{U(x)}{kT}\right) dx \right) \cdot \left(\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{U(x)}{kT}\right) dx \right)^{-1}. \quad (1.40)$$

Считая, что ангармонические члены в выражении для энергии малы по сравнению с kT , подынтегральные функции в (1.40) можно разложить в ряд:

$$\int x \exp\left(-\frac{U(x)}{kT}\right) dx \cong \int \exp\left(-\frac{cx^2}{kT}\right) \left(x + \frac{gx^4}{kT} + \frac{fx^5}{kT}\right) dx =$$

$$= 3\pi^{1/2} g(kT)^{3/2} / 4c^{5/2}. \quad (1.41)$$

Заметим, что квадратичный член cx^2 в (1.40) оставлен в экспоненте,

а разложен $\exp\left(gx^3 + \frac{fx^4}{kT}\right) = 1 + \frac{gx^3}{kT} + \frac{fx^4}{kT} + \dots$,

$$\int \exp\left(-\frac{U(x)}{kT}\right) dx \cong \int \exp\left(-\frac{cx^2}{kT}\right) dx = (\pi kT / c)^{1/2},$$

и тогда получим, что среднее смещение пар атомов пропорционально абсолютной температуре

$$\langle x \rangle = 3gkT / 4c^2. \quad (1.42)$$

Этот результат соответствует часто используемым для прикладных расчетов эмпирическим законам о тепловом расширении тел:

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \quad (1.43)$$

где β – объемным коэффициентом теплового расширения; V – объем; T – температура. Индекс P означает постоянство давления.

Соотношение Грюнайзена связывает коэффициент теплового расширения с другими величинами:

$$\beta = \gamma \frac{C_V}{V_M} \chi_T. \quad (1.44)$$

Здесь γ – параметр Грюнайзена; C_V – теплоемкость при постоянном объеме; χ_T – коэффициент изотермической сжимаемости, равный

$-\frac{\Delta V}{V \cdot \Delta P}$; V_M – молекулярный объем. Параметр Грюнайзена может

быть представлен как $\gamma = -\frac{\partial \ln \theta}{\partial \ln V}$, где θ – температура Дебая.

Выражение (1.44) позволяет оценить температурную зависимость β . По Грюнайзену γ не зависит от температуры. Так как χ_T и V_M с температурой изменяются слабо, то температурный ход β определяется зависимостью $C_V(T)$. Следовательно, коэффициент теплового расширения должен стремиться к нулю при $T \rightarrow 0$ К. При

повышенных температурах рост β затухает, но вновь усиливается при $T > 2\theta$.

Определение объемного коэффициента расширения при повышенных и высоких температурах затруднено или невозможно. Поэтому практически определяют линейный коэффициент расширения

$$\alpha = \frac{1}{l} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right),$$

составляющий одну треть объемного.

Существует группа веществ, имеющих отрицательные значения α , то есть сжимающихся при нагревании. Например, у германия, кремния и α -урана этот эффект наблюдается в узком интервале температур, примыкающем к 0 К. Тепловое расширение α -урана резко анизотропно. Ромбическая решетка его сжимается вдоль оси b и расширяется по осям a и c в широком интервале высоких температур.

Значения α дают информацию о точности гармонического приближения для описания процессов колебаний атомов в данном веществе при разных температурах и о параметрах s и g , что важно для развития теории твердых тел. Кроме того, любая перестройка структуры вещества, любое изменение сил взаимодействия в веществе изменяют α . Поэтому точное измерение $\alpha(T)$ широко используется в физике и технике как простой метод определения температур фазовых переходов, подбора оптимальных термообработок, контроля состава и качества материалов и т.д.

Коэффициент теплового расширения связан со многими другими физическими характеристиками.

О связи β и C_V уже упоминалось. Эту связь используют для вычисления C_V по известным значениям C_P . Из формулы (1.4) очевидно, что $C_P - C_V$ не зависит от знака β . Для веществ, коэффициент расширения которых меняет знак, наблюдается минимум $C_P - C_V$ при температуре изменения знака β . В экстремальной точке $C_P = C_V$, то есть $\beta = 0$.

Резко выражена зависимость коэффициента расширения от температуры плавления вещества, характеризуемая различными эмпирическими соотношениями. В частности,

$$\bar{\alpha} \cdot T_{пл}^n = A. \quad (1.45)$$

Здесь $\bar{\alpha}$ – средний линейный коэффициент теплового расширения, постоянные n и A различны по оценкам разных исследователей. Наиболее достоверными считаются значения $n=1,17$, $A=7,24 \cdot 10^{-2}$. Из выражения (1.45) следует, что чем ниже температура плавления металла, тем больше коэффициент его теплового расширения. Относительное изменение объема при нагреве от 0 К до температуры плавления $T_{пл}$ для многих металлов величина практически постоянная, равная 0,06...0,07.

Коэффициент теплового расширения связан с упругостью металлов. Заметим, что в случае квадратичной зависимости $U(x)$ величина второй производной $d^2U(x)/dx^2$, равная $2c$ и также равная параметру γ (жесткость связи атомов) имеет одно и то же значение при любых x . В случае реальной зависимости $U(x)$ (формула 1.39) кривизна кривой $U(x)$, а также связанные с ней величины $d^2U(x)/dx^2$ и параметра "жесткости" γ будут уменьшаться при возрастании x . Модули упругости, зависящие от γ , при этом должны уменьшаться при увеличении среднего значения x , возрастающего при увеличении температуры. В этом – одна из главных причин уменьшения модулей упругости при увеличении температуры.

Магнитные явления в металлах и сплавах могут вносить заметный вклад в их тепловое расширение. Наиболее заметные изменения коэффициента расширения наблюдаются вблизи точек Кюри и Нееля, когда происходит разрушение упорядоченной ориентации спинов электронов внутренних недостроенных оболочек. При этих температурах происходит переход соответственно от ферромагнетизма к парамагнетизму или от антиферромагнетизма к парамагнетизму.

При нагреве хрома, марганца и железа, имеющих положительную производную dA/da (рис. 1.4), происходит уменьшение коэффициента расширения (α хрома почти до нуля), а у никеля, обладающего отрицательной производной dA/da , коэффициент расширения возрастает. Наибольшее изменение коэффициента расширения наблюдается у кобальта, значения $A(a/r)$ для которого являются промежуточными между значениями для железа и никеля (рис. 1.5).

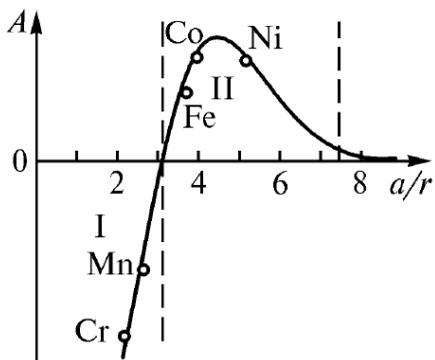


Рис. 1.4. Условия существования антиферромагнетизма (область I) или ферромагнетизма (область II) в зависимости от обменного интеграла A и отношения межатомного расстояния a к радиусу внутренней недорострой оболочки r

Для металлов с ГЦК и ОЦК решетками выполняется зависимость

$$\beta V = k\chi_T. \quad (1.46)$$

Экспериментальные точки хорошо укладываются на прямую в координатах $\beta V - \chi_T$.

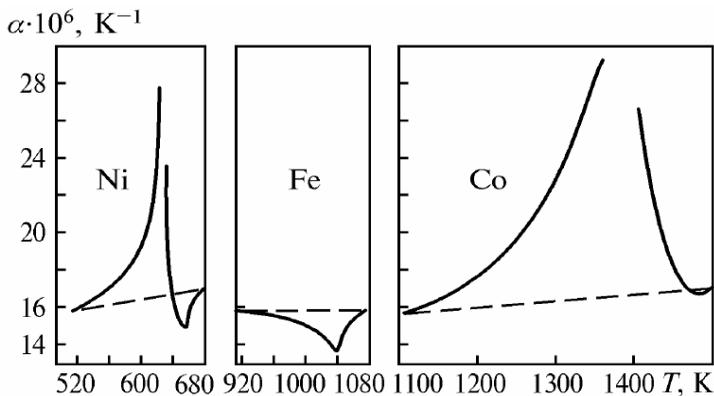


Рис.1.5. Температурная зависимость линейного коэффициента теплового расширения никеля, железа и кобальта

Коэффициент теплового расширения зависит также от ряда факторов. Рассмотрим некоторые из них.

Влияние пластической деформации на коэффициент расширения описывается соотношением

$$\beta = \beta_0(1 + A\varepsilon), \quad (1.47)$$

где β_0 – коэффициент расширения недеформированного металла; $A \approx \chi_T E_\gamma / 3$ (E – модуль нормальной упругости, γ – параметр Грюнайзена), ε – степень деформации. Значения A для ряда металлов находятся в пределах 1,3...2,3. Таким образом, деформация увеличивает коэффициент термического расширения металла.

Дефекты кристаллического строения любого происхождения должны влиять на тепловое расширение веществ. Наиболее изучено влияние вакансий. Дополнительное увеличение объема, обусловленное их появлением,

$$\Delta V = BV_0 \exp\left(-\frac{E_V}{kT}\right), \quad (1.48)$$

где B – постоянная; V_0 – исходный объем; E_V – энергия образования вакансий; k – константа Больцмана. Увеличение плотности дефектов решетки повышает коэффициент теплового расширения.

Влияние примесей может быть различным. Обычно считается, что изменение объема металлов при их нагревании мало чувствительно к примесям. Даже при содержании примесей порядка 1 % коэффициент расширения и его температурная зависимость изменяются слабо, если примеси не вызывают появления новых фаз. Иная картина наблюдается на полупроводниковых материалах. Электрически активные примеси – доноры или акцепторы – увеличивают коэффициент теплового расширения, что связывают с влиянием свободных носителей заряда на теплоемкость решетки и параметр Грюнайзена. Нейтральные примеси не влияют на тепловое расширение полупроводников.

Разработано несколько простых и очень точных методов экспериментального определения α . Одним из самых распространенных методов является точное определение зависимости длины образца (дилатометрия / термомеханический анализ (ТМА)) при его нагреве. По измеренной зависимости $l(T)$ вычисляется $\alpha = \frac{1}{l} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)$.

1.5. Диффузия. Коэффициент диффузии и энергия активации

Из термодинамики, а также из практического опыта следует, что любая однофазная система, находящаяся в равновесии, должна быть однородной. Например, если двойной сплав после кристаллизации получается неоднородным, то путем отжига при температуре вблизи солидуса его можно привести в однородное состояние. Это происходит за счет перемещения атомов каждого компонента из областей с повышенной концентрацией в области с более низким их содержанием. Атомы могут переходить из одного узла решетки в другой. Такое движение называется **диффузией**. Задачи по изучению диффузии можно подразделить на две категории. Первая категория задач связана с изучением скорости перемещения атомов, в то время как механизм самого перемещения не играет роли. Вторая категория задач по диффузии связана с изучением атомного механизма диффузии. Невозможно непосредственно наблюдать в кристалле отдельные атомные перемещения, которые приводят в итоге к переносу множества атомов на большие расстояния. Тем не менее некоторые общие кристаллографические особенности процесса диффузии вполне очевидны, если принять во внимание геометрию кристалла. Прежде всего, диффузия почти всегда осуществляется постепенно, причем длина элементарных шагов порядка одного атомного диаметра, т. е. несколько ангстрем. Атомы движутся отдельными прыжками из одного положения в решетке в другое. В сумме эти элементарные прыжки обеспечивают перемещение атомов на большие расстояния.

На рис. 1.6 показаны схемы атомных перемещений, которые необходимы для осуществления диффузии.

Наиболее вероятными атомными механизмами диффузии являются движения вакансий и атомов внедрения. Рассмотрим диффузию примесных атомов по междоузельным положениям; полученные результаты будут применимы и для случая диффузии вакансий. Скорость диффузии атомов определяется энергией, необходимой для передвижения атомов по кристаллической решетке (энергия активации). **Энергия активации** – это энергия, необходимая для перемещения атомов из одного положения в другое, для разрушения связей и деформирования решетки.

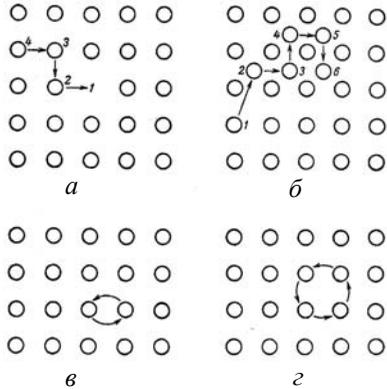


Рис. 1.6. Атомные перемещения, которые приводят к диффузии:
a – движение вакансий; *б* – движение атомов внедрения; *в* – обмен местами между атомами; *г* – кольцевой обмен четырех атомов

Зависимость потенциальной энергии атома от его положения схематически изображена на рис.1.7.

Для того чтобы произошла диффузия, атом должен преодолеть потенциальный энергетический барьер E_m , созданный его соседями, в данном случае атому необходимо сообщить энергию равную энергии активации E ($E = E_m$).

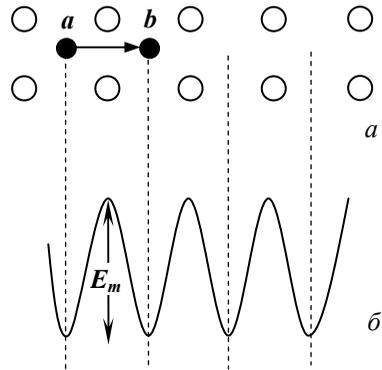


Рис.1.7. Диффузия по междоузлиям:
a – схема диффузии; *б* – потенциальная энергия кристалла в зависимости от расположения диффундирующего атома

При обычных тепловых колебаниях относительно положения равновесия атом ν раз в секунду "ударяется" о потенциальный барьер. Большую часть времени энергия атома слишком мала для преодоления барьера, но иногда флуктуация повышает энергию атома до величины E , и атом переходит через барьер. Интервал, в течение которого атом обладает энергией, необходимой для преодоления барьера, пропорционален $\exp(-E/k_B T)$. В случае движения

атома по междоузлиям, если ν – собственная частота колебаний атома в герцах, то для вероятности p того, что в течение секунды атом будет обладать тепловой энергией, необходимой для преодоления потенциального барьера, приближенно можно написать:

$$p \approx \nu \exp(-E/k_B T). \quad (1.49)$$

Величина p называется **частотой перескоков**, E – энергия активации. Частоты ν имеют значения порядка 10^{14} Гц.

Математический анализ диффузии в твердых телах и вывод соответствующих уравнений были впервые проведены Адольфом Фиком, теперь они известны как первый и второй законы Фика. Фик рассматривал перемещение отдельных атомов, а исследовал перенос большого количества атомов через определенную плоскость решетки. **Первый закон Фика** устанавливает пропорциональность диффузионного потока градиенту их концентрации, а **второй закон Фика** описывает изменение концентрации, обусловленное диффузией.

Оценим скорость диффузионного прохождения множества атомов через определенную плоскость решетки.

Пусть концентрация частиц N зависит от местоположения и изменяется во времени, т.е. N – функция x , y , z и времени t . Поток частиц, проходящих через единицу площади, обозначим через J . **Тогда величина J , пропорциональная градиенту N , будет характеризовать явление диффузии.**

Рассмотрим одномерный случай, т.е. диффузия происходит только в направлении оси x . Концентрация изменяется в направлении оси x , а в плоскостях, перпендикулярных к направлению диффузии, постоянна. Температура постоянна. Тогда концентрация будет функцией места и времени $N = N(x, t)$. В точке x через образец проведено сечение, перпендикулярное к направлению диффузии (рис. 1.8). В частном случае одномерной диффузии величина

$\text{grad}N = \frac{\partial N}{\partial x}$ представляет собой повышение концентрации N в на-

правлении оси x .

Первый закон Фика для одномерного случая:

$$J_x = -D \frac{\partial N}{\partial x}, \quad (1.50)$$

где D – коэффициент диффузии (диффузионная подвижность). Размерность D : $[D]=[\text{см}^2/\text{с}]$. Знак минус означает, что поток направлен от высокой концентрации к низкой, т.е. в сторону отрицательного градиента.

Если $\frac{\partial N}{\partial x} = 0$, то $J_x = 0$

Первый закон Фика в случае трехмерной диффузии:

$$\vec{J} = -D \text{grad } N = -D \nabla N, \quad (1.51)$$

где ∇ – оператор Гамильтона.

В случае изотропной среды, когда D не зависит от направления, векторы \vec{J} и $\text{grad}N$ лежат на одной прямой, но направлены в противоположные стороны.

Хотя такое определение закона диффузии часто считается исчерпывающим, следует сделать одно замечание. Термодинамическое рассмотрение диффузии показывает, что причина диффузии – это, строго говоря, наличие градиента химического потенциала, а не только градиента концентрации.

Второй закон Фика может быть получен из первого закона при использовании законов сохранения вещества.

Рассмотрим элементарный объем с единичной поверхностью ($S=1$), перпендикулярной к направлению x , и толщиной dx (рис.1.9), через который в результате диффузии проникает поток частиц. Считаем, что концентрация N в рассматриваемом объеме меняется во времени, а коэффициент диффузии не зависит от концентрации диффундирующего элемента.

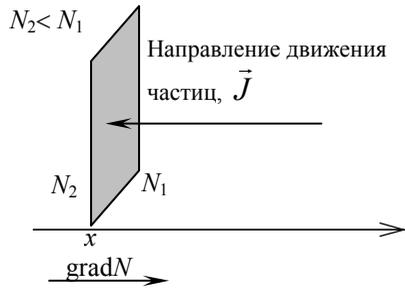


Рис. 1.8. Направление градиента концентрации и потока частиц, проходящих через единицу площади

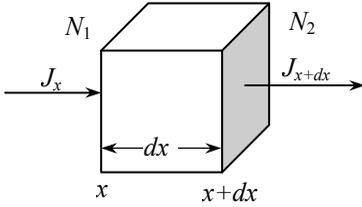


Рис. 1.9. Элементарный объем, через который в результате диффузии проникает поток частиц J_x

оставит $J_x S \delta t$, а количество вышедших частиц $J_{x+dx} S \delta t$. Разность этих величин $(J_x - J_{x+dx}) S \delta t$ будет равна изменению количества частиц $\delta N S dx$ в объеме: $\delta N S dx = (J_x - J_{x+dx}) S \delta t$.

Если толщина dx мала, то можно воспользоваться разложением в ряд Тейлора и выразить J_{x+dx} через J_x : $J_{x+dx} \cong J_x + \frac{\partial J}{\partial x} dx$.

$$\text{Тогда: } \frac{\partial N}{\partial t} dx = J_x - J_{x+dx} = J_x - \left(J_x + \frac{\partial J}{\partial x} dx \right) = - \frac{\partial J}{\partial x} dx.$$

$$\text{Так как } J_x = -D \frac{\partial N}{\partial x}, \text{ то } \frac{\partial N}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial x} \left(-D \frac{\partial N}{\partial x} \right).$$

Получаем **второй закон Фика:**

$$\frac{\partial N}{\partial t} = D \frac{\partial^2 N}{\partial x^2}. \quad (1.52)$$

Для трехмерного случая (рис. 1.10) получаем:

$$\frac{\partial N_{(x,y,z,t)}}{\partial t} = D \nabla^2 N. \quad (1.53)$$

Коэффициент диффузии часто оказывается зависящим от температуры по экспоненциальному закону. Рассмотрим две параллельные плоскости примесных атомов, расположенные в междоузельных положениях. Расстояние между плоскостями равно постоянной решетки a .

Чтобы узнать, как с течением времени в определенном месте при потоке вещества J изменится концентрация N , рассмотрим два потока: входящий в элемент объема J_x и выходящий из этого элемента объема J_{x+dx} .

Количество частиц, вошедших в объем за элементарное время δt по направлению x , составит $J_x S \delta t$, а количество вышедших частиц $J_{x+dx} S \delta t$.

Разность этих величин $(J_x - J_{x+dx}) S \delta t$ будет равна изменению количества частиц $\delta N S dx$ в объеме: $\delta N S dx = (J_x - J_{x+dx}) S \delta t$.

Если толщина dx мала, то можно воспользоваться разложением в ряд Тейлора и выразить J_{x+dx} через J_x : $J_{x+dx} \cong J_x + \frac{\partial J}{\partial x} dx$.

$$\text{Тогда: } \frac{\partial N}{\partial t} dx = J_x - J_{x+dx} = J_x - \left(J_x + \frac{\partial J}{\partial x} dx \right) = - \frac{\partial J}{\partial x} dx.$$

$$\text{Так как } J_x = -D \frac{\partial N}{\partial x}, \text{ то } \frac{\partial N}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial x} \left(-D \frac{\partial N}{\partial x} \right).$$

Получаем второй закон Фика:

$$\frac{\partial N}{\partial t} = D \frac{\partial^2 N}{\partial x^2}. \quad (1.52)$$

Для трехмерного случая (рис. 1.10) получаем:

$$\frac{\partial N_{(x,y,z,t)}}{\partial t} = D \nabla^2 N. \quad (1.53)$$

Коэффициент диффузии часто оказывается зависящим от температуры по экспоненциальному закону. Рассмотрим две параллельные плоскости примесных атомов, расположенные в междоузельных положениях. Расстояние между плоскостями равно постоянной решетки a .

Рассмотрим в кристалле направление $[100]$ и перпендикулярную ему плоскость L , и проходящую через узлы решетки (отмечены кружочками на рис. 1.11 *a*). Также рассмотрим две параллельные соседние плоскости 1 и 2, проходящие, соответственно, слева и справа через ближайшие к выбранной плоскости междоузлия (обозначены квадратиками). Расстояние между плоскостями 1 и 2, равное расстоянию между междоузлиями, равно также параметру решетки и "длине перескока" a . Пусть на участке площади s плоскости 1 находится S_1 междоузельных атомов, а на таком же по площади участке плоскости 2 – S_2 междоузельных атомов (см. рис. 1.11, *a*).

Можно рассчитать входящие в закон диффузии концентрации N_1 и N_2 междоузельных атомов в точке с координатой x и $x+\Delta x$. Концентрация междоузельных атомов в точке x :

$N_1 = \frac{S_1}{\Delta V} = \frac{S_1}{sa}$, а в точке $x+\Delta x$: $N_2 = \frac{S_2}{\Delta V} = \frac{S_2}{sa}$, где s – участок площади.

Тогда число междоузельных атомов на единицу поверхности ($s=1$) в плоскости 1 равно $S_1 = N_1 a$, а в плоскости 2 равно $S_2 = N_2 a$.

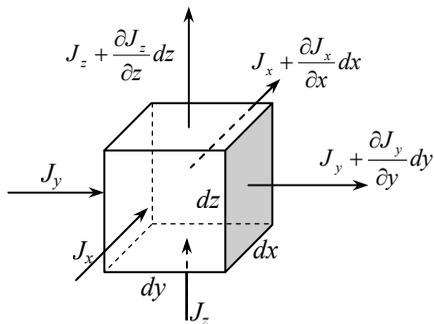


Рис.1.10. Элементарный объем $dx dy dz$, через который в результате диффузии проникает поток частиц J

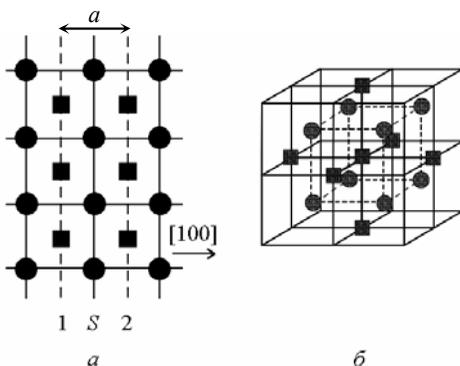


Рис. 1.11. Расположение узлов и междоузлий кубической примитивной решетки (*a*). Расположение междоузлий ближайших к заданному (*b*) в этой решетке

Число атомов ΔS_1 , пересекших за единицу времени плоскость s слева направо (из плоскости 1 в плоскость 2): $\Delta S_1 = p S_1$. Число атомов ΔS_2 , пересекших за единицу времени плоскость s справа налево (из плоскости 2 в плоскость 1): $\Delta S_2 = p S_2$, где p – частота перескоков ($p \approx \nu \exp(-E/k_B T)$).

Результирующее число атомов на единицу поверхности, пересекающих промежутки между плоскостями в одну секунду, $\Delta S = p(S_1 - S_2) = pa(N_1 - N_2)$ определяет поток атомов J_N . $J_N \approx pa(N_1 - N_2)$. Концентрации N_1 и N_2 связаны между собой уравнением $N_2 = N_1 + a \frac{\partial N}{\partial x}$. Тогда $J_N \approx -pa^2 \frac{\partial N}{\partial x}$. Так как $J = -D \frac{\partial N}{\partial x}$, то $-pa^2 \frac{\partial N}{\partial x} = -D \frac{\partial N}{\partial x}$.

Или

$$D = D_0 \exp(-E/k_B T), \quad (1.54)$$

где $D_0 = \nu a^2$.

Глава 2. МЕТОДЫ ТЕРМОАНАЛИЗА И СОВРЕМЕННОЕ ТЕРМОАНАЛИТИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

2.1. Термический анализ. История появления и развития термических методов исследования вещества

Термическим анализом (ТА) называют группу методов исследования, в основе которых лежит наблюдение за одним или несколькими физическими свойствами материала в зависимости от времени при изменении температуры образца в заданной атмосфере. Изменение температуры может достигаться путем нагрева (охлаждения) образца равномерно или по другому заданному закону. Термические процессы, будь то химические реакции, изменение состояния или превращение фазы, сопровождаются всегда более или менее значительным изменением внутреннего теплосодержания системы. Превращение влечет за собой поглощение тепла – эндотермическое превращение либо выделение тепла – экзотермиче-

ское превращение. Эти тепловые эффекты могут быть обнаружены методами термоанализа.

Принципиальная схема простейшего термоаналитического устройства представлена на рис. 2.1. Она используется практически во всех вариантах термоанализа.

В большинстве случаев образец находится внутри тигля, который, в свою очередь, находится в контакте с сенсором, измеряющим соответствующее свойство. При линейном изменении температуры окружающей среды датчик фиксирует изменения свойств образца и конвертирует их в электрический сигнал. Выходной сигнал с датчика

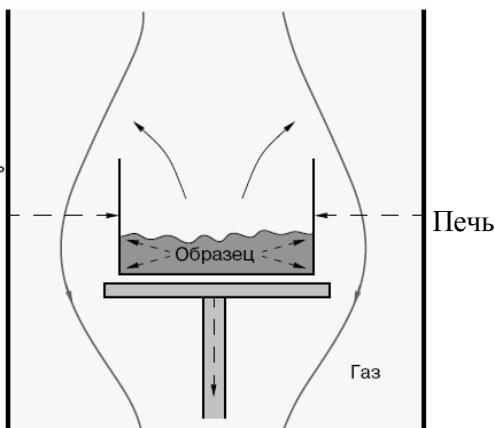


Рис.2.1. Термоаналитическая ячейка

усиливается и подается на запоминающее устройство. При этом датчик фиксирует температуру в течение всего процесса в непосредственной близости от образца. Система датчиков с образцом (ячейка) находится внутри печи в заданной атмосфере. Управление печью осуществляется с помощью программатора температур, и в зависимости от требований экспериментатора температуру печи можно увеличивать, уменьшать или поддерживать постоянной. Зависимость измеренного свойства от температуры, записанная датчиками, после обработки выводится на экран компьютера и представляет собой термоаналитическую кривую. Температура образца или время нагрева откладывается по оси абсцисс, а зависящая от температуры величина – по оси ординат. Такой график называется термограммой (рис.2.2).

Термический анализ материалов условно можно разделить на два вида: прямой термический анализ (ТА) или метод температурных кривых и дифференциальный термический анализ (ДТА). Прямой ТА как средство исследования материалов был впервые

использован в 1886–1887 гг. А. Ле-Шателье, который зарегистрировал кривые нагревания для известняков и глинистых минералов. Небольшое количество глины с равномерной скоростью быстро нагревалось до температуры 1300 К, в то время как Ле-Шателье с помощью вложенной в пробу термопары и подключенного к ее клеммам гальванометра наблюдал за тем, в какой степени температура пробы следует темпу нагревания. Результаты измерения были зарегистрированы фотографированием через равномерные промежутки времени узкой световой полосы, отраженной на фотопластинку от зеркала гальванометра.

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

Согласно указанным превращениям, на фотопластинке Ле-Шателье (рис. 2.2) в случае, когда ничто не оказывало влияния на

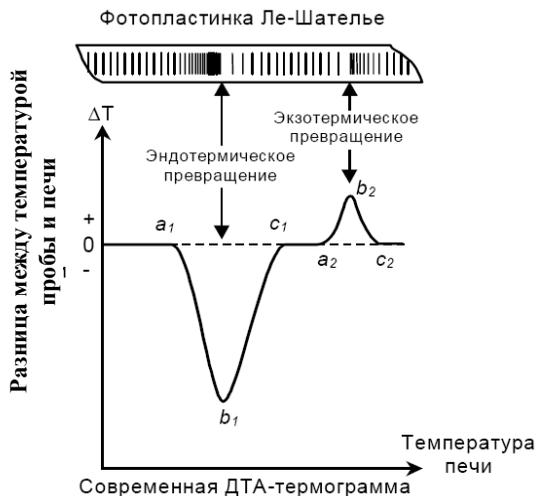


Рис. 2.2. Метод Ле-Шателье

равномерное повышение температуры пробы, были получены линии, расположенные на одинаковом расстоянии друг от друга. Однако при потере каолинитом структурной воды (поглощение тепла) линии сгустились, а при кристаллизации продукта, происходящей с выделением тепла, они появились на больших расстояниях друг от друга. По густоте линий Ле-Шателье мог

сделать приближенный вывод об относительном содержании каолинита в глине.

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

Первые приборы для прямого термического анализа регистрировали через определенные интервалы времени температуру образца при его равномерном нагревании или охлаждении. В результате этого записывалась термограмма в координатах "температура образца – время". При отсутствии превращений кривая нагревания (охлаждения) идёт плавно; превращения отражаются появлением на кривой изломов или горизонтальных участков (см. рис.2.2).

На рис. 2.3 показана термограмма изотермического превращения при медленном нагреве, протекающего с поглощением теплоты.

На кривой нагрева образца можно выделить следующие участки:

– $0 \dots t_1$ – нагрев образца с постоянной скоростью. Вся теплота, передаваемая от печи к образцу, расходуется на его нагрев;

– в момент t_1 начинается превращение в поверхностном слое образца, часть подводимой теплоты затрачивается на превращение, скорость нагрева уменьшается до момента t_2 , температура термомпары, находящейся на оси образца, отстает от температуры его поверхности;

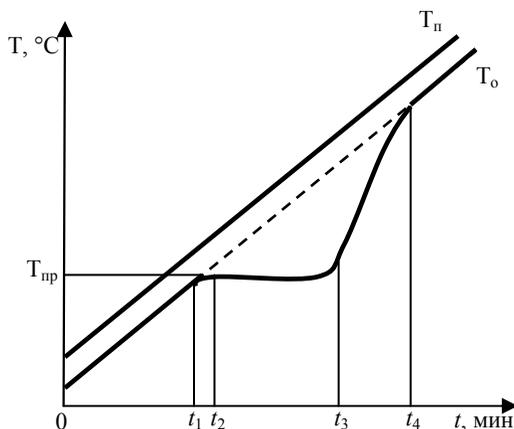


Рис. 2.3. Термограмма изотермического превращения при нагреве: T_p , T_o , $T_{пр}$ – температуры печи, образца и превращения

– в момент t_2 температура термомпары, находящейся на оси образца, отстает от температуры его поверхности;

– начиная с момента t_2 , превращение охватывает все большую часть объема, вся подводимая теплота расходуется на превращение, температура образца остается постоянной;

– разность температур между печью и образцом $T_{\text{п}} - T_0$ возрастает во время превращения вплоть до момента его завершения T_3 , поэтому после завершения превращения наблюдается период ускоренного нагрева образца $T_3 \dots T_4$. По мере уменьшения разности температур $T_{\text{п}} - T_0$ скорость нагрева уменьшается, поэтому моменту t_3 соответствует перегиб кривой $T_0(T)$;

– с момента t_4 устанавливается постоянство разности температур между печью и образцом и дальнейший нагрев происходит с постоянной скоростью.

Количество исходной фазы (или фаз) непрерывно уменьшается по мере развития превращения – уменьшается и количество поглощенной теплоты. Это приводит к началу повышения температуры образца до окончания превращения и к «скруглению» конца площадки. Из вышесказанного следует, что отчетливая горизонтальная площадка (см. рис.2.3) на термограмме получается лишь в том случае, когда вся подводимая теплота расходуется на превращение, а его объемная скорость постоянна. Ускорение нагрева может вызвать увеличение скорости превращения, но лишь до некоторого предела, определяемого особенностями его кинетики. Поэтому при быстром нагреве вместо горизонтальной площадки на термограмме может наблюдаться наклонный участок (рис. 2.4,б).

Вид термограмм экзотермического процесса определяется скоростью выделения теплоты. Аналогичные термограммы получают и при охлаждении образцов (рис. 2.4,а).

При исследовании превращений в твердом состоянии обычно применяют образцы с отношением высоты к диаметру от 1 до 2. Масса образца находится в пределах от нескольких граммов до нескольких десятков граммов, иногда до 150...200 г. Внутри печи (нагревателя) устанавливают тигель с образцом, температуру которого измеряют термопарой (см. рис.2.1). Если температуру печи равномерно повышать, то в отсутствие тепловыделения в образце измеряемая температура тигля будет всегда меньше температуры печи (при охлаждении наоборот), но больше температуры образца из-за ограниченности теплопередачи.

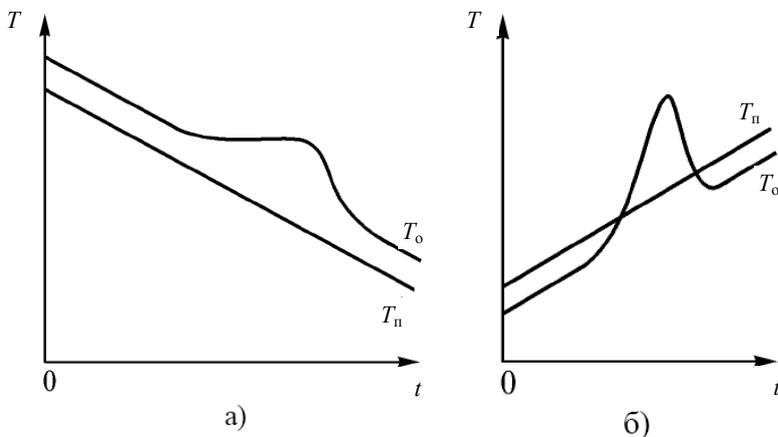


Рис. 2.4. Термограммы экзотермических превращений при: а – охлаждении (изотермическое превращение); б – нагреве (быстрое превращение)

Разность температур $\Delta T = T_n - T_o$ между образцом T_o и стенкой печи T_n обуславливает тепловой поток от нагревателя к образцу:

$$\dot{Q} = \frac{A}{X} \lambda(T) (T_n - T_o), \quad (2.1)$$

где A – площадь сечения теплового потока; X – длина пути теплового потока; $\lambda(T)$ – эффективный коэффициент теплопроводности.

В области высоких температур основным каналом передачи теплоты становится излучение. Поэтому в этой области вид уравнений, связывающих величину теплового потока и перепад температур, изменится и тепловой поток будет пропорционален $T_n^4 - T_o^4$. Это необходимо учитывать при проведении количественных оценок на основании данных, полученных методами ТА и ДТА в области температур выше 500°C .

Данные об отклонении температуры образца от температуры печи позволяют получать информацию о скорости изменения энthalпии исследуемого образца. Из (2.1) следует, что при отсутствии превращения количеству теплоты, полученному образцом при нагреве от T_1 до T_2 , пропорциональна площадь S_1 на термограмме, ограниченная прямыми нагрева печи и образца и отрезками орди-

нат, соответствующих T_1 и T_2 , заключенными между этими прямыми (рис. 2.5,а).

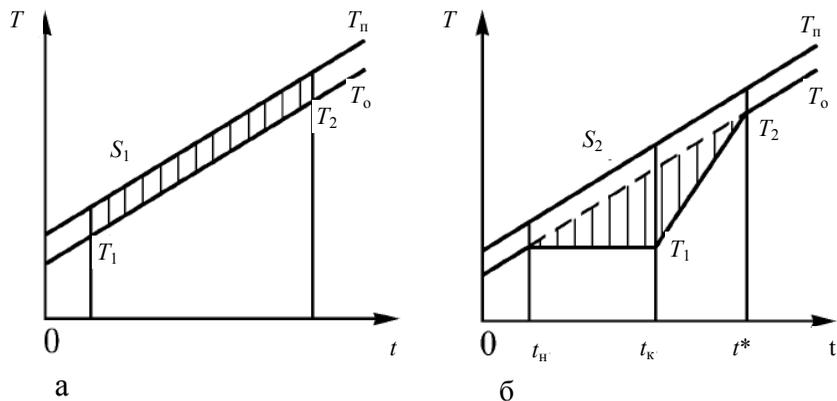


Рис. 2.5. К определению теплового эффекта превращения методом термического анализа: t_n , t_k – моменты начала и конца превращения, t^* – момент окончания периода ускоренного нагрева после завершения превращения

Если происходит фазовое превращение, то тепловому эффекту превращения будет пропорциональна площадь S_2 на рис. 2.5,б. К сожалению, погрешность метода прямого термического анализа, связанная с невозможностью прецизионного проведения независимых измерений двух температур, не позволяет получать количественные данные.

Простой термический анализ имеет невысокую чувствительность. При малом удельном тепловом эффекте на единицу массы или при небольшом количестве превращающейся фазы перегибы на термических кривых, соответствующих превращению, становятся едва заметными, и такие превращения могут быть не обнаружены. Разность в температурах в исследуемом образце и эталоне характеризует интенсивность процесса, а температура, при которой наблюдается экстремальная разность, указывает условия протекания процесса. ДТА-кривая представляет собой график, по оси ординат которого отложена разность температур, наблюдаемая между образцом и эталоном, а по оси абсцисс отложено время, которое пропорционально температуре в печи в том случае, если темпера-

тура последней увеличивалась равномерно во времени (см. рис.2.2).

Прямая горизонтальная часть кривой и ее дополнительный отмеченный пунктирной линией участок являются основной линией, которая была бы получена, если бы в исследуемом веществе не произошло никакого термического превращения. Кривые ДТА условно строят так, что эндотермический максимум откладывают от основной линии вниз, а экзотермический максимум – вверх. До начала превращения образец и эталон равномерно нагреваются и при правильно выбранном эталоне разность температур между ними $\Delta T = T_o - T_s$ близка к нулю (рис.2.6).

Если происходит фазовое превращение, то тепловому эффекту превращения будет пропорциональна площадь S_2 на рис. 2.5,б. К сожалению, погрешность метода прямого термического анализа, связанная с невозможностью прецизионного проведения независимых измерений двух температур, не позволяет получать количественные данные.

Во время превращения скорость нагрева или охлаждения образца изменяется (например, в случае изотермического процесса температура образца остается постоянной), а эталон продолжает нагреваться или охлаждаться, как на рис. 2.6. Поэтому разность температур образца и эталона возрастает и достигает максимума к моменту конца превращения. В дальнейшем ΔT быстро уменьшается до значения, близкого к нулю. Таким образом, на дифференциальной кривой появляется экстремум, соответствующий концу превращения.

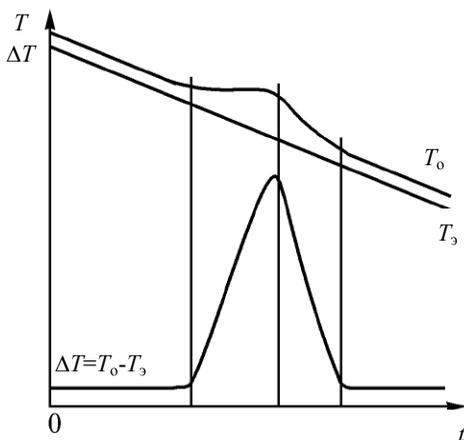


Рис. 2.6. Дифференциальная термограмма изотермического превращения, протекающего при охлаждении с выделением теплоты

Существует много различных приборов для ДТА, отличающихся устройством нагревательного элемента, регистрирующих приборов и т.п. Однако принцип действия этих приборов в общем один и тот же. Примером установки для дифференциального термического анализа может служить пирометр Н.С. Курнакова, созданный им еще в 1903 г. (рис.2.7). При нагреве спаев термопар, находящихся в образце и эталоне, возникает термоЭДС, в цепи появляется ток, вызывающий поворот рамок гальванометров и соединенных с ними зеркалец. Лучи света, направляемые на зеркальца от специальных осветителей, отражаются от них и отклоняются при повороте зеркалец. Отраженные лучи проходят через цилиндрическую линзу, собираются в точки и попадают на фотобумагу, закрепленную на вращающемся барабане. В результате на фотобумаге записываются кривые зависимостей температуры образца и разности температур образца и эталона от времени.

С самого начала создания дифференциального термического

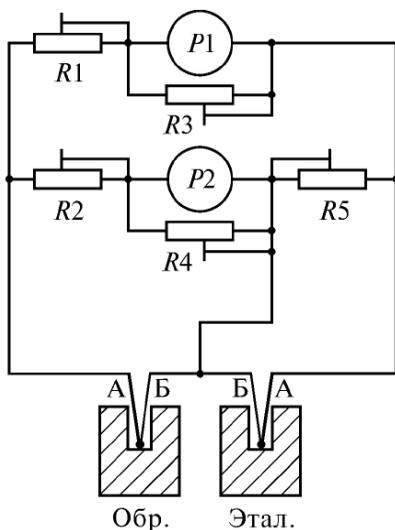


Рис. 2.7. Принципиальная электрическая схема пирометра Н.С. Курнакова: А, Б – разновидности термопарных проволок.

Показания гальванометра $P1$ пропорциональны разности температур образца и эталона. Ветвь дифференциальной термопары, находящуюся в образце, можно использовать для измерения его температуры, подключив к ней гальванометр $P2$. Это позволяет отказаться от применения отдельной термопары для измерения температуры образца. Резисторы $R1$ и $R2$ служат для регулирования чувствительности гальванометров, $R3$ и $R4$ – для установки режима критического успокоения их

анализа специалисты стремились использовать кривые ДТА для определения количественных соотношений. При сравнительно невысоких температурах, когда можно пренебречь лучистым тепло-

обменом, методом ДТА можно не только определить температуру превращения в образце, но и измерить его тепловой эффект.

Если бы удалось создать идеально симметричную систему, то для нее при использовании общего нагревателя площадь сечения теплового потока и длина его пути для обоих образцов (исследуемое вещество и эталон) были бы равны между собой (см. формулу

2.1) и, следовательно, $\left. \frac{A}{X} \right|_o = \left. \frac{A}{X} \right|_s = \frac{A}{X}$, а также были бы равны ко-

эффициенты теплопроводности $\lambda(T)_o = \lambda(T)_{э\tau} = \lambda(T)$. Тогда разница тепловых потоков зависела бы только от природы двух сравниваемых веществ: образца и эталона. Действительно, так как

$\dot{Q}_o = \left. \frac{A}{X} \right|_o \lambda(T)_o (T_n - T_o)$ и $\dot{Q}_s = \left. \frac{A}{X} \right|_s \lambda(T)_s (T_n - T_s)$, то можно за-

писать $\dot{Q}_s - \dot{Q}_o = \frac{A}{X} \lambda(T) (T_o - T_s)$ или более кратко

$$\Delta \dot{Q} = f(T) \Delta T. \quad (2.2)$$

Из (2.2) следует, что разница между тепловыми потоками от двух датчиков (образца и эталона) пропорциональна фиксируемой разнице температуры. Коэффициент пропорциональности $f(T)$, называемый обычно коэффициентом чувствительности, в общем случае зависит от температуры и других параметров эксперимента (в том числе от материала и геометрии контейнера) и определяется экспериментально. Так же как и в простом термическом анализе теплоте превращения будет соответствовать площадь на термограмме. Но если в случае простого ТА эта площадь ограничена прямыми нагрева печи T_n и образца T_o и отрезками ординат, соответствующих T_1 и T_2 , заключенными между этими прямыми, то в ДТА площадь ограниченная кривыми $\Delta T(t)$ и базовой линией (прямая горизонтальная линия на рис.2.6). Метод количественной оценки ДТА является правильным, но весьма неточным и затруднительным. На практике оказывается, что количественная оценка кривых ДТА этим методом может производиться лишь с точностью, не превышающей 5...10 %. Повысить точность количественного определения теплового эффекта можно увеличив точность оп-

ределения разности температур между пробой и эталоном. Развитие метода ДТА в направлении повышения точности количественного определения тепловых эффектов привело к созданию нового метода исследования – дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

В настоящее время термические методы анализа представляют собой широко распространенные, простые и надежные способы исследования и контроля материалов. Без них невозможно обойтись ни в химии, ни в геологии, ни в физике, ни в технике, если приходится исследовать новые материалы или вещества, их составляющие. В табл. 2.1 представлены наиболее известные термоаналитические методы.

Таблица 2.1

Термические методы анализа

| Метод | Измеряемое свойство | Исследуемые процессы |
|--|---|--|
| Термогравиметрия (ТГА) | Масса | Распад фазы, дегидратация, окисление |
| Дифференциальный термический анализ (ДТА) и сканирующая калориметрия (ДСК) | Температурная разность между стандартным и исследуемым веществами | Температуры и теплоты фазовых переходов и химических реакций, теплоемкость |
| Термомеханический анализ (ТМА), динамический механический анализ (ДМА) | Деформации | Механические изменения, деформация, демпфирующие свойства |
| Анализ газовой фазы | Состав газовой фазы | Разложение, катализ и поверхностные реакции |
| Диэлектрический термический анализ (ДЭА) | Диэлектрическая проницаемость | Фазовые изменения, изменения в полимерах |
| Термооптометрия | Оптические свойства | Фазовые изменения, поверхностные реакции, цветовые изменения |
| Особые методы | | |
| Синхронный термоанализ | Объединены два или более метода изучения образца одновременно | |
| Термоанализ с заданной скоростью процесса | Скорость изменения свойств поддерживается постоянной | |

Совмещение различных методов термоанализа позволяют подойти к характеристике материала с различных точек зрения и полностью исследовать возможности использования данного материала в различных условиях работы конкретного изделия. Полученная с их помощью информация дает возможность идентифицировать материалы сложной структуры и состава, контролировать наличие добавок и примесей, влажность и летучие вещества, зольность, наличие и степень кристаллизации, устойчивость к статическим и динамическим нагрузкам при различных температурах и в различных газовых средах, коэффициент расширения материала и диэлектрическую проницаемость.

В данном учебном пособии в следующих разделах будут рассмотрены такие методы термоанализа как дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), термогравиметрический анализ (ТГА) и термомеханический анализ (ТМА), а также применение этих методов в исследовании материалов.

2.2. Дифференциальная сканирующая калориметрия

Метод **дифференциальной сканирующей калориметрии** (ДСК) позволяет количественно измерять эндотермические или экзотермические изменения энтальпии в исследуемом образце. При ДСК-сканировании капсула с образцом либо нагревается, либо охлаждается с линейной скоростью (это "сканирующая" часть ДСК). В процессе сканирования выход энергии или поглощение ее образцом сравнивается количественно (т.е. калориметрически) с реперным материалом (т.е. дифференциально). ДСК-кривые представляют собой зависимость теплового потока от температуры (времени).

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) – метод, весьма схожий с ДТА, и ДСК-кривая по форме такая же, как и в методе ДТА, но по площади пиков можно количественно определить тепловые эффекты (энтальпию процессов). Кроме этого метод дифференциальной сканирующей калориметрии в отличие от ДТА позволяет определять удельную теплоемкость исследуемого образца. Различие между дифференциальным термическим анализом

(ДТА) и дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК) состоит в применении различных типов термочувствительных датчиков. Если в ДТА используют, как правило, одну термопару и между термопарой и тиглем точечный контакт, то в ДСК это целая батарея термопар и термопара имеет контактную площадку (увеличение количества спаев термопары увеличивает общую чувствительность измеряемого сигнала) (рис.2.8).

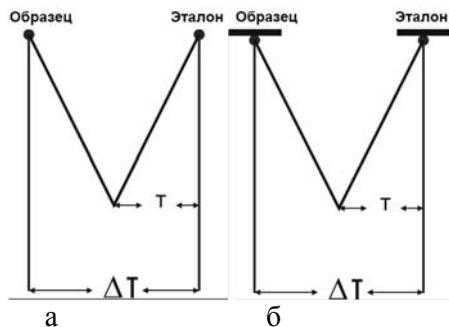


Рис. 2.8. Различие термопар в методах ДТА (а) и ДСК(б).

В ДТА образец и эталон нагреваются одним источником теплоты, а температуру измеряют введенными в них чувствительными датчиками. Характерными чертами ДСК являются наличие индивидуальных нагревателей образца и эталона, а также используемый принцип компенсации мощности (рис.2.9). В приборе, использующем принцип

компенсации мощности, калориметр представляет собой комбинацию из печи и температурного датчика. При достижении температуры превращения энергия, выделяемая или поглощаемая образцом, компенсируется изменением в подводимой к печи мощности. В результате система постоянно находится в состоянии «температурного нуля».

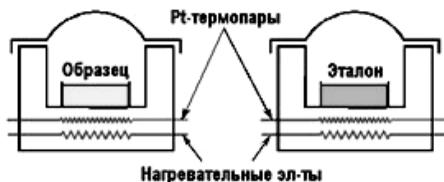


Рис. 2.9. ДСК. Принцип компенсации мощности

Количество энергии, необходимое для поддержания системы в состоянии равновесия, прямо пропорционально теплоте изменений, происходящих в исследуемом образце. В отличие от систем, работающих по

принципу теплового потока, в данном случае не возникает необходимости в сложных пересчётах результатов.

Различие методов ДСК и ТГА, их достоинства и недостатки условно можно представить в следующем виде:

| ДСК | ДТА |
|---|--|
| Преимущества <ul style="list-style-type: none">• термопара имеет контактную площадку;• высокая воспроизводимость базовой линии;• точное определение энтальпии;• точное определение удельной теплоемкости;• быстрый теплообмен: малая постоянная времени прибора малое влияние конвекции излучения;• возможность точной калибровки (для температуры и энтальпии) ;• определение c_p. | Недостатки <ul style="list-style-type: none">• точечный контакт между термопарой и тиглем;• низкая воспроизводимость базовой линии;• низкая точность при определении энтальпии;• значительно влияние конвекции излучения на теплообмен;• ограниченная воспроизводимость и точность калибровки энтальпии;• оценка c_p вовсе неточна. |
| Недостатки <ul style="list-style-type: none">• рекомендуется сравнительно малая масса образца до 2 г;• необходимо тщательное позиционирование образца и тигля;• ограничения при очень высоких температурах (металлические конструкции до 1650°C). | Преимущества <ul style="list-style-type: none">• возможны большие массы навесок (важно для неомогенных материалов до 50 г) ;• легкое позиционирование образца. |

На рис. 2.10 представлена в качестве примера ячейка ДСК (910 DSC SYSTEM фирмы Du Pont). Исследуемый образец массой 5-20 мг помещают внутрь кюветы (тигля). В зависимости от условий эксперимента и исследуемого вещества могут применяться алюминиевые (до 600°C), платиновые или керамические (Al_2O_3) кюветы (тигли).

Кювету с образцом 5 и кювету сравнения (без образца) 9 устанавливают внутрь калориметрической ячейки платформы из константанового диска 11. Управление печью осуществляется с помощью программатора температур, и в зависимости от требований экспериментатора температуру печи можно увеличивать, уменьшать или поддерживать постоянной.

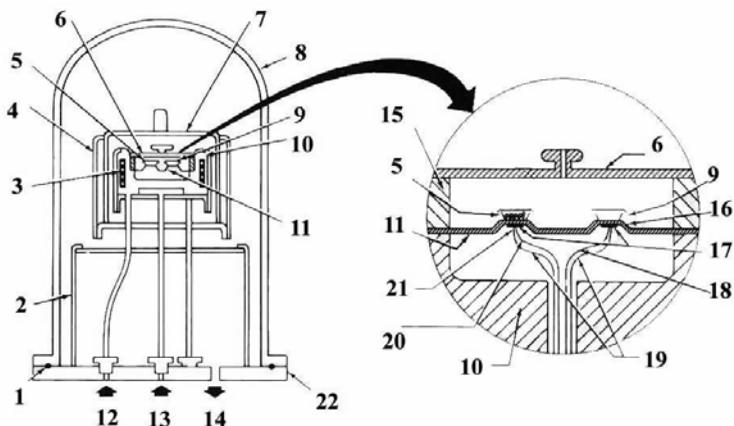


Рис. 2.10. Принципиальная схема модуля ДСК (910 DSC SYSTEM):

1 – резиновое уплотнительное кольцо; 2 – обтекатель; 3 – нагреватель; 4 – теплозащитный экран; 5 – кювета (тигель) с образцом; 6 – крышка; 7 – кожух; 8 – стеклянный колпак; 9 – пустой тигель (эталон); 10 – печка; 11 – константановый (термоэлектрический) диск; 12 – продувочный газ, позволяющий контролировать атмосферу, в которой находится образец в процессе эксперимента; 13 – охладитель; 14 – вакуум; 15 – корпус (серебряное кольцо); 16 – платформа для образца; 17 – хромелевая пластина; 18 – эталонная алюмелевая проволока; 19 – хромелевая проволока; 20 – алюмелевая проволока; 21 – спай термопары; 22 – опорная плита модуля ДСК

Обычно кюветы нагревают с линейной скоростью. Очевидно, что при этом температура кюветы будет всегда ниже (при охлаждении – наоборот) температуры печи. Разница в температурах кюветы и нагревательного элемента является причиной возникновения теплового потока (перенос энергии в виде тепла от источника тепла – печь, к теплоприемнику – кювета). Различие в тепловых потоках к кювете с образцом и к кювете сравнения будет обусловлено только природой анализируемого вещества. При прохождении через константановый диск дифференциальные потоки тепла к кювете сравнения и кювете с образцом измеряются площадкой термопар, сформированной соединением 21 константанового диска и хромелевых пластин 17. Эти термопары связаны в последовательные соединения и измеряют дифференциальный тепловой поток, исполь-

зую тепловой эквивалент закона Ома: $\Delta\dot{Q} = \frac{\Delta T}{R}$, где $\Delta\dot{Q}$ – тепло-

вой поток, ΔT – разница температур между эталоном и образцом, R – тепловое сопротивление константанового диска. Хромелевая и алюмелевая проволоки, прикрепленные к хромелевым пластинам, формируют термопары, которые непосредственно измеряют температуру образца.

Зависимость теплового потока от температуры (времени), записанная датчиками калориметра, после обработки выводится на экран компьютера и представляет собой ДСК-кривую (рис.2.11, 2.12).

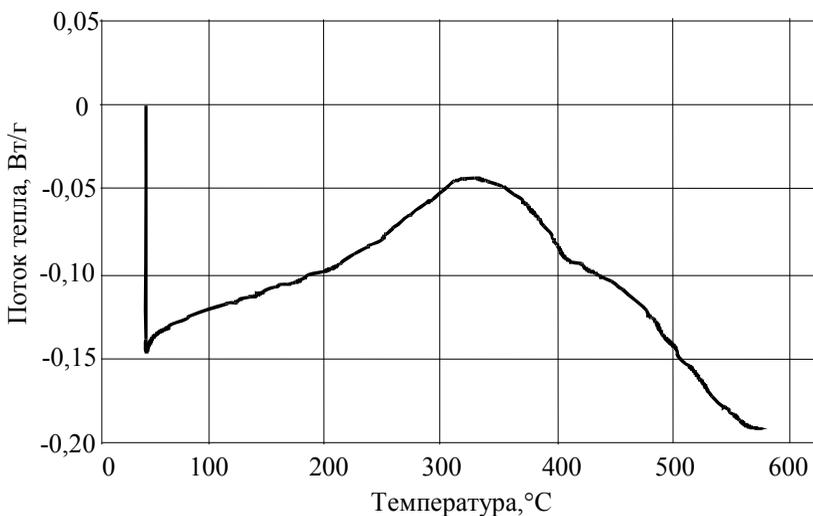


Рис.2.11. ДСК-кривая образца сплава Fe-Cr (скорость нагрева образца 5 °C/мин)

Полученные ДСК-кривые обрабатываются с помощью специальных программ, которые позволяют рассчитывать теплоемкость, тепловые эффекты (энтальпия фазового перехода), температуры фазовых переходов, температуру стеклования. На рис. 2.12 представлен в качестве примера расчет ДСК-кривой.

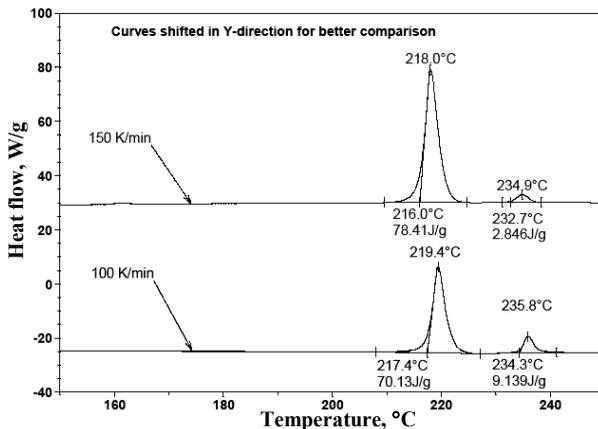
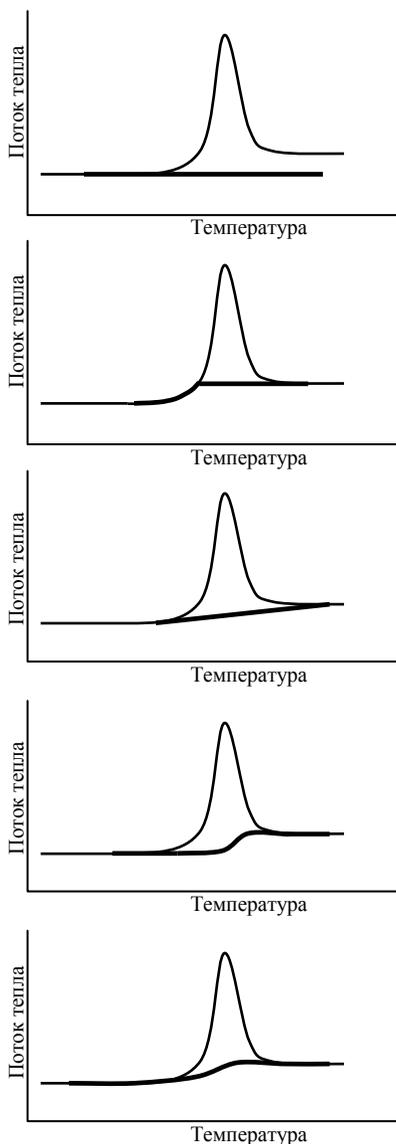


Рис. 2.12. Пример расчета ДСК-кривой Anhydrous Dexamethasone Acetate [TA-302, “DSC Detection of Polymorphism in Pharmaceutical Anhydrous Dexamethasone Acetate”, TA Instruments]

Площадь пика, ограниченная кривой ДСК и базовой линией, прямо пропорциональна тепловому эффекту (п.2.1), что дает возможность измерения энтальпии фазовых превращений (см. п.3.1.). Базовая линия – это линия, которая была бы получена, если бы в исследуемом веществе не произошло никакого термического превращения. Программы по обработке ДСК-кривых позволяют проводить коррекцию базовой линии. Возможность выбора подходящей формы базовой линии является важным для количественного определения энтальпии фазового превращения. На рис. 2.13 представлены основные типы базовых линий. Выбор базовой линии зависит от предполагаемого типа реакции и протекающих в результате нагрева процессов в исследуемом веществе.

На протекание фазовых превращений и химических реакций существенное влияние оказывает и скорость изменения температуры образца. Современные ДСК позволяют варьировать температуру от 0 К/мин (статический процесс или термостатирование) до 100 К/мин (обычно используют для инициирования сгорания либо желая сохранить состав образца при его охлаждении).



1. Горизонтальная слева идет горизонтально от начальной точки до правой границы оцениваемого интервала.

2. Горизонтальная справа начинается справа, предполагая здесь окончание реакции. Базовая линия проводится горизонтально, пока она ниже линии сигнала. Если базовая линия пересекается с кривой сигнала, то далее она следует вдоль кривой.

3. Линейная. Соединяет по прямой первую и последнюю точки оцениваемого интервала.

4. Горизонтальная, пропорциональная площади. Соединяет начальную и конечную точки при помощи кривой, пропорциональной площади пика между кривой и базовой линией. Начало и конец базовой линии горизонтальны.

5. Тангенциальная, пропорциональная площади. Наиболее универсальный тип. В начальной и конечной точках переходит в соответствующие касательные к измеренной кривой.

Рис. 2.13. Типы базовых линий

Так как перенос тепла от печи к образцу не является мгновенным, то существует некоторое термическое запаздывание в прогреве различных частей аппаратуры, причем, чем выше скорость нагрева, тем больше запаздывание. С увеличением скорости нагрева пики энерговыделений смещаются в сторону больших температур. Если достаточно быстро нагревать образец, то можно расплавить вещество еще до его распада, в то время как при медленном нагреве вещество распадается до плавления. Чтобы приблизиться к равновесным условиям, следует нагревать как можно медленнее. Кроме того, варьируя скорость нагрева, можно добиться разделения двух явлений, температуры которых близки (рис. 2.14). Из рисунка видно, что за счет уменьшения скорости нагрева гексатриаконтана с 40 до 2,5 К/мин удалось разделить пики энерговыделений на ДСК-кривой.

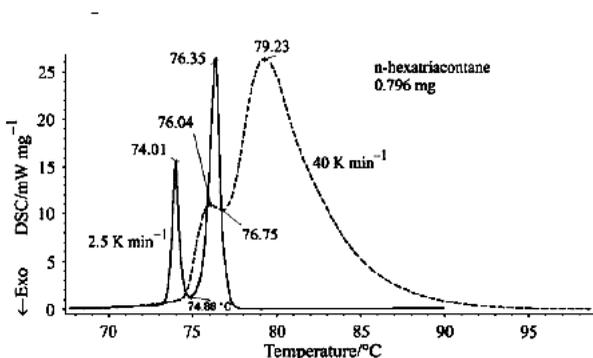


Fig. 7 *n*-hexatriacontane: Improvement of DSC resolution (uncorrected curves, relative scaling at Y-axis) through reduction of heating rate

Рис.2.14. Повышение разрешающей способности ДСК за счет изменения скорости нагрева. [Marti et al (2004) J. Thermal Analysis Calorim 77]

ДСК-измерения потока тепла, связанного со структурными и фазовыми переходами, дают ценную информацию по интересующим физическим свойствам материалов:

- определение температуры и энтальпии фазовых переходов;
- определение последовательности стадий сложной реакции и теплоту химических реакций;
- построение фазовых диаграмм;

- исследование кинетики реакций;
 - исследование кристаллизации и процессов стеклования и определение температурных интервалов и термодинамических параметров этих процессов (энтальпия, энергия активации);
 - определение чистоты материалов;
 - определение удельной теплоемкости.
- С помощью дифференциальной сканирующей калориметрии можно изучать влияние различных сред на термодинамические параметры фазовых превращений термореактивных материалов.

2.3. Термогравиметрический анализ

Термогравиметрический анализ (ТГА) – метод термического анализа, позволяющий получать данные об изменении и скорости изменения веса образца при равномерном нагревании или охлаждении исследуемого материала, а также во время изотермических отжигов при разных температурах. ТГА-кривая представляет собой график изменения веса образца с температурой или временем.

Принципиальная схема ТГА изображена на рис.2.15.

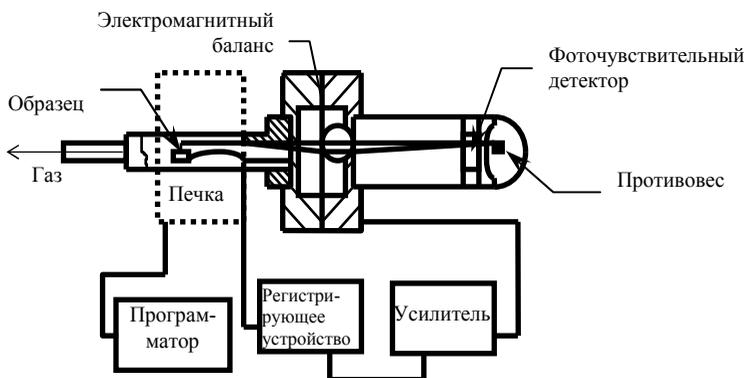


Рис. 2.15. Принципиальная схема термогравиметрического анализатора

Набор или потеря веса образцом приводят к смещению равновесия коромысла весов, на котором он находится. При этом флажок на другом плече коромысла изменяет величину светового потока от лампочки к фотодиоду. Величина электрического тока, необходимая для возвращения флажка и тока через фотодиод в начальное состояние, а также весов в состоянии равновесия пропорциональна изменению веса образцом. Измерения могут проводиться на воздухе, в вакууме и других неагрессивных средах. Управление экспериментом, результат измерения и его обсчет проводится с помощью компьютера.

Зависимость изменения веса образца от температуры (времени), записанная датчиками прибора, после обработки выводится на экран компьютера и представляет собой ТГА-кривую (рис.2.16). По-

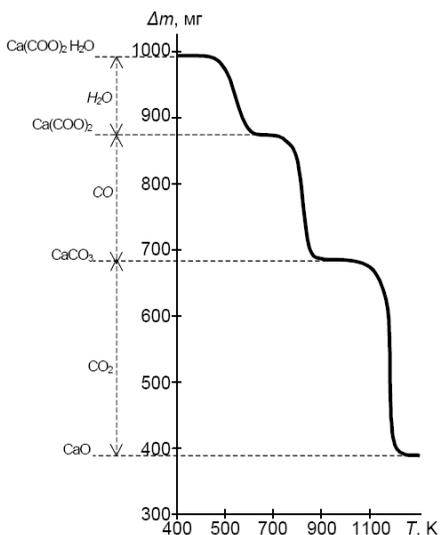


Рис.2.16. ТГА-кривая оксалата кальция

лученные ТГА-кривые обрабатываются с помощью специальных программ, которые позволяют произвести расчеты потери массы в зависимости от температуры и времени нагревания, определить степени потери массы с горизонтальными или касательными базовыми линиями. На основании кривой ТГ можно судить о том, каким образом изменялась при нагревании масса образца, например, при каких температурах и на сколько миллиграммов менялась масса оксалата кальция (рис. 2.16).

Таким образом можно судить о температурных интервалах прохождения химических реакций или фазовых превращений.

Методика термогравиметрического анализа позволяет:

- исследовать процессы разложения веществ;
- определять термическую стабильность материалов;

- изучать процессы окисления/восстановления;
- исследовать кинетику реакций с различными средами в широком температурном интервале для определения рабочего ресурса сложных материалов;
- проводить анализ состава соединений, их тепловой и окислительной стабильности.

2.4. Термомеханический анализ

Термомеханический анализ (ТМА) – метод, с помощью которого измеряется деформация образца под неосциллирующей нагрузкой, когда он подвержен температурному воздействию в контролируемой атмосфере. Прилагаемыми нагрузками могут быть сжатие, растяжение и изгиб. ТМА-кривые представляют собой зависимость изменения линейных или объемных размеров образца от температуры и времени (рис.2.17).

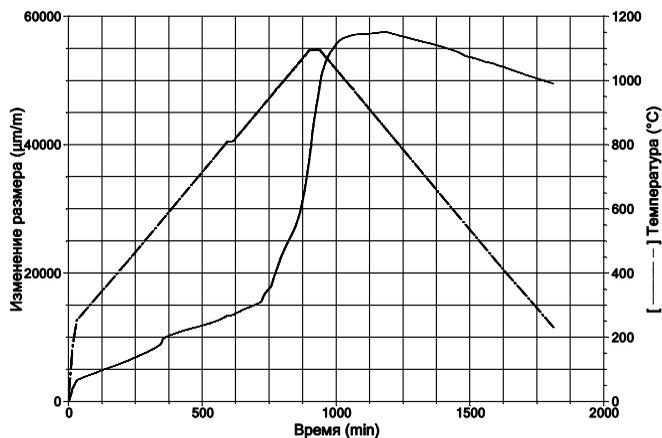


Рис.2.17. Пример ТМА-кривой образца сплава на основе Fe-Cr

Обычно ТМА используется для изучения линейного расширения, определения температуры стеклования, точки размягчения материала при заданной величине нагрузки и диапазоне температур.

Для решения различных научных и практических задач разработано множество конструкций анализаторов как простых, так и

весьма сложных. Во многих анализаторах образец помещают в кварцевую трубку с запаянным концом. Образец, находящийся на специальном кварцевом держателе, помещается в печь и нагревается или охлаждается в соответствии с заданной программой. На образец подается фиксированная, переменная или нулевая нагрузка. Непрерывно измеряется линейный размер образца. Как правило, управление экспериментом, результат измерения и его обсчет проводится с помощью прилагаемого программного обеспечения.

В качестве примера на рис. 2.18 представлен термомеханический анализатор SETSYS Evolution фирмы SETARAM Instrumentation, который устанавливается в центральный модуль, состоящий из печи, электроники, управления газом, контроля среды и т.д. В этом приборе применяется электромагнитное нагружение, которое делает возможным автоматическое управление усилием на образце.

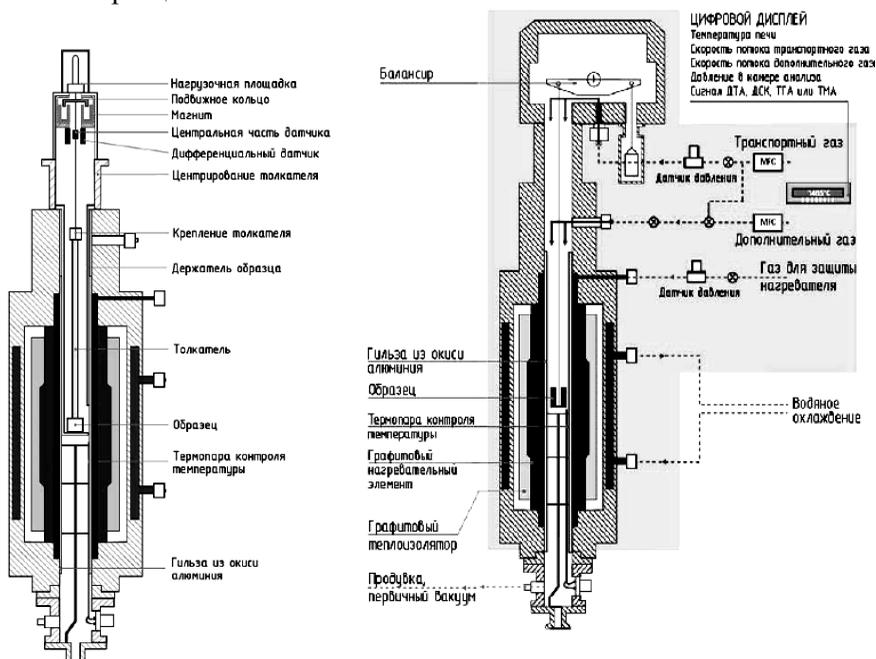


Рис. 2.18. Термомеханический анализатор

В зависимости от поставленных задач исследования различных материалов (объемные массивные образцы или волокна и пленки) можно измерять механические характеристики образцов, используя различные типы датчиков (рис. 2.19).

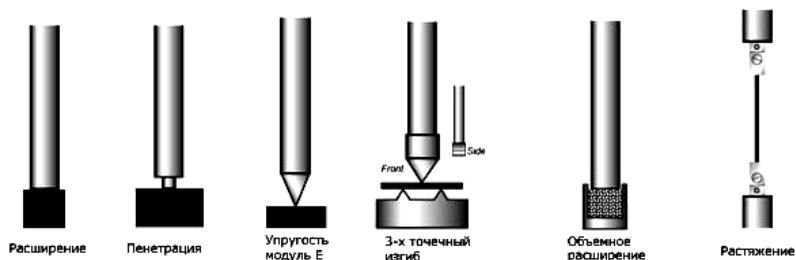


Рис. 2.19. Различные типы датчиков, применяемые в ТМА в зависимости от исследовательских задач

Области применения ТМА:

- исследование устойчивости к воздействию циклов растяжение/сжатие пленок и волокон;
- определение температуры стеклования и температур других точек перехода;
- изучение фазовых превращений;
- анализ изменения механических свойств под действием приложенной силы;
- определение объемного расширения;
- измерение модуля упругости (модуля Юнга) ;
- сопротивление скольжению и трению;
- определение коэффициентов линейного и объемного теплового расширения твердых тел на монокристаллических или текстурированных материалах и выявление анизотропии свойств по направлениям;
- определение термодинамических, кинетических параметров процессов фазообразования и диффузии твердых тел;
- определение вязкости материалов в широком температурном интервале.

2.5. Современное термоаналитическое оборудование

До недавнего времени были известны лишь некоторые классические методы термического анализа (например, дилатометрия), которые использовались, в основном, применительно к металлам и минералам. В 60-е годы началось бурное развитие термических методов исследования, превратившихся в самостоятельную область науки, границы которой весьма условны. К методам этого типа можно отнести все физические методы, позволяющие получить информацию типа параметр – температура.

Во второй половине 20 века в научный эксперимент прочно вошла микропроцессорная техника. Стало возможным с помощью персонального компьютера автоматическое управление условиями эксперимента, отображение на дисплее получаемой информации в реальном времени в виде графика и сохранение ее в файле, а также последующая обработка термоаналитических кривых посредством программного обеспечения для получения количественных значений величины того или иного свойства (параметра).

Происходило постепенное увеличение возможностей термоаналитических приборов в получении информации за счет расширения количества варьируемых параметров эксперимента (температура, давление, состав атмосферы) и диапазонов их изменений; повышения точности измерений, уменьшения размеров исследуемого образца с одновременным повышением чувствительности датчиков; усовершенствования схем нагревания образца (компенсация мощности) и методик интерпретации измерений (коррекция базовой линии, термического сопротивления и констант времени прибора).

Современные установки стали модульными, позволяя менять специализированные печи, прободержатели и тигли, предназначенные для различных условий эксперимента.

Одним из направлений развития стандартной аппаратуры для термического анализа является разработка приборов с более высоким верхним пределом температур. Серийно выпускаемые приборы имеют сегодня верхний предел измеряемых температур до 1850 К, но есть ряд моделей, применимых до температур порядка 2700 К. По мере повышения температуры выбор наилучшего мате-

риала для тиглей становится ключевой проблемой, особенно при необходимости изучения химически активных веществ или материалов, содержащих более или менее летучие компоненты. Хотя имеются данные об использовании кварцевых тиглей до температур порядка 1800 К, температура надежной их эксплуатации представляется значительно меньшей (порядка 1500 К). В большинстве случаев при более высоких температурах кварц заменяют огнеупорными оксидами или металлами для высокотемпературных измерений, а то и вовсе отказываются от тиглей. В частности, разработан ряд способов исследований левитирующих (парящих без опоры) образцов.

Еще одно направление развития термических методов исследования – разработка приборов, в которых химические и фазовые изменения в системе при нагреве фиксируются измерением иных – нетепловых и негравиметрических – характеристик образца. Одной из групп таких методов являются акустические. Таков, например, метод термосониметрии, согласно которому излучаемый веществом звук измеряется как функция от температуры, изменяемой по заданной программе.

Другое направление прогресса – автоматизация измерений для промышленности при контроле качества сырья и продукции, с возможностью автоматической смены образцов и одновременного исследования десятков образцов на одной установке.

Следующий шаг в развитии термоаналитических методов исследования – это одновременное (синхронное) комплексное изучения свойств вещества. Например, сочетание термогравиметрии с ИК-спектроскопией или масс-спектрометрией позволяет не просто измерять потерю веса как функцию температуры, но и определять состав выделяющихся при термическом разложении газов. Синхронные термоанализаторы (СТА) все шире внедряются в практику. Называют такие приборы по их аббревиатуре. Например, ТГ-ДСК позволяет одновременно в заданных условиях изучать зависимость изменения массы от температуры (термогравиметрия) и определять теплоты и температуры происходящих превращений (дифференциальная сканирующая калориметрия), а ДСК-термооптометр позволяет еще и наблюдать за нагреваемым образцом в микроскоп.

В настоящее время термические методы анализа представляют собой простой и надежный способ исследования и контроля материалов. Однако, как и всякие экспериментальные методы, термоаналитические не свободны от некоторых недостатков. Вообще говоря, все экспериментальные методы изучения свойств веществ можно условно разделить на методы, результаты которых определяются только свойствами изучаемых соединений, и на методы, на результаты которых влияют также условия проведения эксперимента. Термоаналитические методы относятся как раз ко второй группе методов, и связано это, главным образом, с динамической природой рассматриваемых методов. Сигнал, вырабатываемый датчиком, зависит от степени протекания и скорости происходящего процесса. На скорость процесса влияют способ подвода теплоты и состояние окружающей среды. Поэтому при описании термоаналитического эксперимента очень важно указать все подробности его проведения. В первую очередь, это касается таких моментов, как предыстория образца, его пористость, химический состав и наличие примесей, последнее особенно важно при изучении каталитического распада образца. Геометрия и материал контейнера из-за различной теплопроводности могут не только изменить перенос тепла, но и повлиять на скорость процесса в образце, оказывая каталитическое действие на протекающие реакции.

Современная аппаратура для термоанализа в настоящий момент представлена рядом ведущих мировых производителей, среди которых можно назвать METTLER TOLEDO, Швейцария; NETZSCH-GERÄTEBAU GMBH, Германия; TA INSTRUMENTS, США. Конструктивные решения приборов этих компаний отличаются в зависимости от целей и задач, ими решаемых.

Например, синхронный термоанализатор STA 449 C Jupiter, разработанный NETZSCH-Gerätebau GmbH, имеет вертикальную систему загрузки образца и нижнее положение весовой системы (рис.2.20).

Сложная конструкция компенсируется преимуществами, одним из которых является система открытия печи для замены образца с изоляцией прободержателя от весов, что дает надежную механическую защиту высокоточных микровесов. Кроме того, вертикальный дизайн с верхней загрузкой образцов обеспечивает полную защиту весов, находящихся снизу в потоке продувочного газа, от продуктов реакций и создает

идеальные условия для обнаружения всех компонентов и анализа состава выделяющихся газов в сочетании с масс-спектрометром и инфракрасным фурье-спектрометром. Сменные печи, разнообразны прободержатели и тигли позволяют проводить измерения в интервале температур от $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ в различной газовой среде и при давлении от атмосферного до 10^{-4} мбар (10^{-2} Па) с ТГ и ДСК разрешением $0,1\text{ мкг}$ и 1 мкВт соответственно и точностью измерения энтальпии $\pm 3,0\%$.

Другой способ загрузки и расположения весовой системы – горизонтальный (рис.2.21) – используется в СТА TA INSTRUMENTS SDT Q600. В связи с тем, что поток продувочного газа вместе с продуктами реакции движется перпендикулярно к действию силы тяжести, он не оказывает заметного искажающего действия на показания весов. В этом случае простота конструкции и

минимальные выталкивающие эффекты (принцип Архимеда и конвекция), действующие на весовую систему сочетаются с риском повреждения плеча весов при установке образца и небольшим значением максимального веса образца. Благодаря наличию высоко-

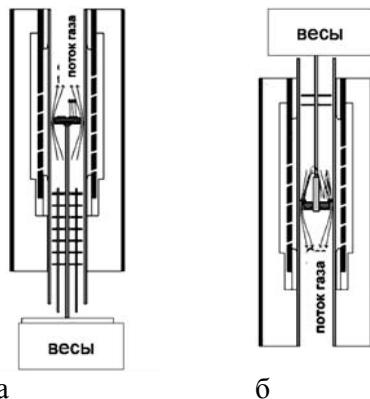


Рис. 2.20. Вертикальная система загрузки – весовая система снизу (а) и сверху (б)

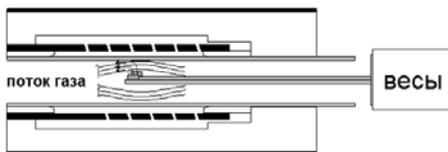


Рис.2.21. Горизонтальная система загрузки

температурного ДТА и повышенной стабильности базовой линии этот прибор идеален для высокотемпературного термического анализа (металлы, минералы, керамика и стекло). SDT Q600, как и другие синхронные термоанализаторы также обладает дополнительной возможностью получения сигналов, нормированных к массе образца, что существенно упрощает задачу идентификации и стандартизации материалов.

СТА, представленный METTLER TOLEDO – TGA/DSC1, также имеет горизонтальное расположение печи. Отличительной особенностью встроенных весов анализатора TGA/DSC1 является внутренняя калибровка двумя встроенными эталонными гирями. Калибровка по массе запускается автоматически при включении прибора. В анализаторах МЕТТЛЕР ТОЛЕДО помимо калибровки по массе, температуре и тепловому потоку производится калибровка по времени теплопередачи T_{lag} . Время передачи тепла от нагревательных элементов печи к образцу является функцией температуры. Поэтому калибровка по времени теплопередачи дает независимость измерений температур эффектов от скоростей нагрева.

В ДСК-сенсоре МЕТТЛЕР ТОЛЕДО придерживается концепции дифференциальной термопары, согласно которой увеличение количества спаев термопары увеличивает общую чувствительность измеряемого сигнала. Термопары расположены по кругу от испытуемого образца и образца сравнения, что позволяет наиболее точно измерять тепловые потоки вне зависимости от положения образцов.

Классические стандартные термоанализаторы разрабатываются, чтобы применяться в широком кругу задач, но им часто не хватает чувствительности для работы с биологическими образцами и наномолярными количествами биомолекул. Для изучения термической стабильности, теплоемкости белков и взаимодействия макромолекул TA INSTRUMENTS разработала приборы серии Nano. Высокочувствительный калориметр, адиабатический экран, прецизионный и стабильный контроль температуры позволяют проводить на изотермическом титрационном калориметре Nano ИТС ДСК измерения с непревзойденной чувствительностью, точностью и воспроизводимостью.

Технические характеристики изотермического титрационного калориметра Nano ITC

| | |
|--|------------------|
| Минимальный определяемый тепловой эффект, мкДж..... | 0,1 |
| Максимальный определяемый тепловой эффект, мкДж..... | 10000 |
| Уровень шумов, нВт..... | 4 |
| Стабильность базовой линии, нВт..... | 40 |
| Стабильность температуры, °С..... | 0,0002 при 25 °С |
| Рабочие температуры, °С..... | От 2 до 80 |

Глава 3. ВОЗМОЖНОСТИ СОВРЕМЕННЫХ ТЕРМОАНАЛИТИЧЕСКИХ МЕТОДИК В ИССЛЕДОВАНИИ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД

3.1. Определение температуры и энтальпии фазовых переходов

Метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) позволяет количественно измерять эндотермические или экзотермические изменения энтальпии в исследуемом образце и определять температуру фазового превращения. Пусть в образце при некоторой температуре происходит фазовое превращение, например плавление при $T_{пл}$ с теплотой плавления $\Delta H_{пл}$ (рис. 3.1, *a*), сопровождающееся поглощением тепла. При изменении температуры T со скоростью H_r град/мин ($T = T_{нач} + H_r \cdot t$) через t минут начнется плавление, которое будет происходить в течение определенного периода времени ($t_1 - t_2$), и его можно будет зафиксировать в виде пика на графике зависимости сигнала ДСК от времени нагрева в диапазоне $t_1 - t_2$ или температуры (рис. 3.1, *b*).

Величина этого пика зависит от того, как осуществляется теплоперенос между нагревателем и измерителем температуры, т.е. от используемой аппаратуры, материала контейнеров, среды. Разница между тепловыми потоками от двух датчиков (образца и эталона) пропорциональна фиксируемой разнице температуры (формула (2.2), п.2.2.).

В соответствии с уравнением (2.2) площадь пика, заключенная между наблюдаемой кривой $\Delta Q(t)$ и базовой линией, пропорциональна теплоте фазового превращения

$$\Delta H_{\text{пл}} = \int_{t_1}^{t_2} \Delta \dot{Q} dt = f(T) \int_{t_1}^{t_2} \Delta T dt. \quad (3.1)$$

Это соотношение можно использовать, если коэффициент чувствительности $f(T)$ принять постоянным в небольшой области температур.

Таким образом, чтобы узнать теплоту фазового превращения (ΔH – энтальпию перехода), необходимо рассчитать площадь пика энергодений на ДСК-кривой.

Чтобы получить требуемую точность результатов необходимо проводить калибровку дифференциального сканирующего калориметра, включающую в себя температурную калибровку и калибровку теплового потока.

Температурная калибровка основана на оценке температуры плавления стандартов из металла высокой степени очистки. Зарегистрированное значение температуры плавления стандартов сравнивается с

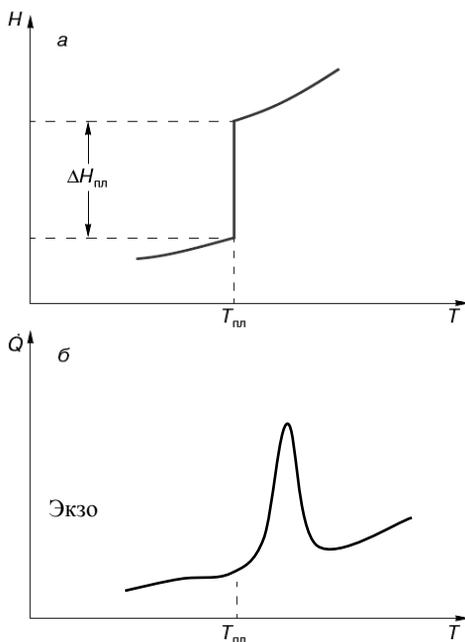


Рис.3.1 Теплота фазового превращения (а) и тепловой поток при фазовом превращении (б)

табличным значением, после чего производится перерасчет температуры. Может быть использовано до нескольких стандартов, например, индий (156 °С), цинк (419 °С), олово (232 °С), алюминий (661 °С), серебро (961 °С), золото (1064 °С) и никель (1455 °С).

Температурная калибровка по нескольким точкам обеспечивает более высокую точность, чем калибровка по одной точке.

Калибровка теплового потока (для нахождения $f(T)$) основана на анализе кривой теплоемкости сертифицированного вещества, например, сапфира для диапазона от 200 до 1500 °С и температуры и теплоты плавления стандарта из металла высокой степени очистки. Эксперимент осуществляется в три этапа. На первом этапе для образца и эталона используются пустые тигли для получения базовой линии. На втором этапе в качестве образца используется сапфировый стандарт. Измеренная теплоемкость сапфира сравнивается с табличными значениями при различных температурах, после чего производится создание калибровочной кривой теплового потока. Усовершенствовать полученную кривую позволяет третий этап эксперимента, предполагающий измерение температуры плавления стандарта из металла, например цинка, высокой степени очистки. С помощью уравнения (константа ячейки = известное значение / измеренное значение), использующего известное значение теплоты плавления цинка ($\Delta H_{пл}=108$ Дж/г), производится расчет константы, которая служит для выражения площади пика ДСК-кривой в единицах энергии. Таким образом, проводится калибровка базовой линии и теплового потока, получаемое значение константы вводится в программу управления.

Программное обеспечение, поставляемое с прибором, позволяет производить расчет ДСК-кривых и находить площади пиков энерговыделений (энтальпии фазовых переходов) и соответствующие им температурные интервалы.

3.2. Определение чистоты материалов

Метод дифференциальной сканирующей калориметрии нашел широкое применение в органической химии, фармацевтической, химической и пищевой промышленности для характеристики чистоты веществ. Доля примеси определяется по форме ДСК-кривой плавления материала. В основе определения чистоты вещества лежит **уравнение Вант-Гоффа**, устанавливающее связь между понижением температуры начала затвердевания раствора и его кон-

центрацией, выраженной через мольную долю примеси x , если последняя невелика:

$$T_0 - T_x = \frac{RT_0^2 x}{\Delta H}, \quad (3.2)$$

где ΔH – теплота плавления чистого вещества (Дж/моль), которая принимается равной теплоте плавления загрязненного вещества, так как $x \ll 1$; T_0 – температура плавления чистого вещества (К); T_x – температура плавления загрязненного вещества (К); R – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/моль·К).

Пусть в момент времени t , $t_1 < t < t_2$, достигнута температура $T_x < T_t < T_0$, при этом расплавилась F часть вещества, поглотив $F \cdot \Delta H$ теплоты, тогда можно переписать уравнение Вант-Гоффа в виде

$$T_t = T_0 - \frac{RT_0^2 x}{\Delta H} \cdot \frac{1}{F}, \quad (3.3)$$

где $F = \frac{S_t}{S}$ – отношение площади (S_t) сегмента пика, заключенного между температурами T_x и T_t , к общей площади (S) пика плавления. Затем, обработав кривую зависимости сигнала ДСК от времени при заданной скорости нагрева (то есть построив график зависимости T_t от $\frac{1}{F}$, которая является линейной), можно определить значения

величин T_0 – свободный член линейной зависимости и $\frac{RT_0^2 x}{\Delta H}$ – коэффициент перед аргументом линейной зависимости, а ΔH легко узнать, проинтегрировав площадь под кривой ДСК по всему периоду фазового превращения. Таким образом, скомбинировав рассчитанные величины, находят концентрацию примеси x . На практике график зависимости T_t от $\frac{1}{F}$ не является прямой линией, а изогнут вниз. Поэтому для приведения данных к форме прямой линии, положенной по теории Вант-Гоффа, требуется коррекция. Чтобы это скорректировать, эмпирическое количество C добавля-

ется к каждой площади сегмента пика и к полной площади, и график перерисовывается до тех пор, пока не получится прямая линия.

Метод ДСК для определения абсолютной чистоты применим не для всех материалов. Так как метод основан на уравнении Вант-Гоффа, то этот метод подходит только для образцов высокой степени чистоты (доля примеси до 5 моль%).

В современных ДСК определение степени чистоты материала осуществляется с помощью специальной программы, в основе которой лежит уравнение Вант-Гоффа.

На рис. 3.2 показан анализ чистоты по пику плавления высокочистого металла цинка (скорость нагрева 0,5 °С/мин) с использованием специальной программы для расчета чистоты образца (по данным Mettler Toledo). Чистота металла 99,98 %, рассчитанная по уравнению Вант-Гоффа, хорошо согласуется с техническими характеристиками производителя 99,9 %. На рисунке также показан график зависимости температуры образца при плавлении от T_i от $\frac{1}{F}$ до и после линеаризации.

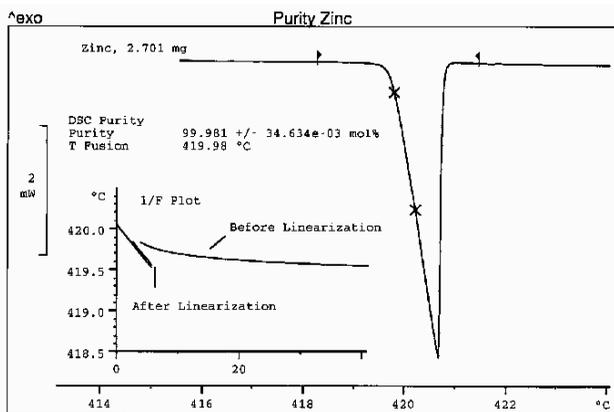


Рис. 3.2. Анализ чистоты цинка по ДСК-кривой плавления

На рис. 3.3 приведен результат расчета чистоты образца Ag 99,8 mol% или 92,5 масс% с использованием специальной программы для расчета чистоты образца (по данным TA Instruments).

На приведенном графике плавление металла начинается при температуре 928,5 °С. Тепловой эффект реакции составляет 90,4 Дж/г.

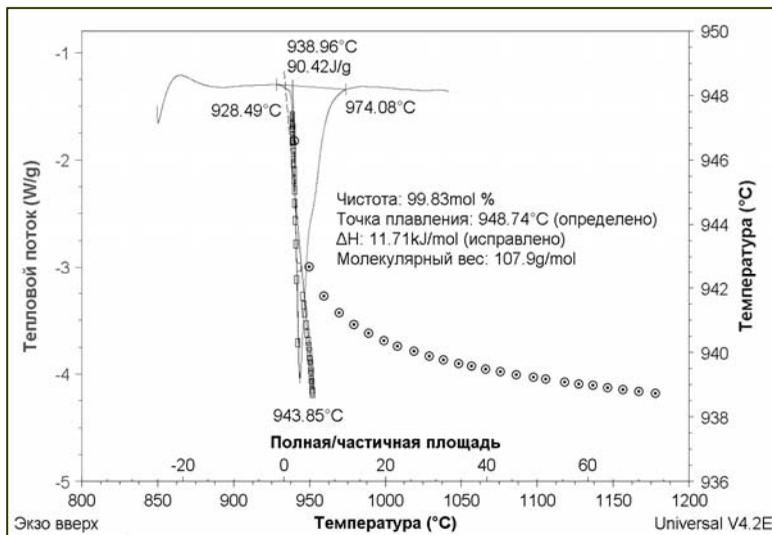


Рис.3.3. Анализ чистоты серебра по ДСК-кривой плавления

3.3. Определение удельной теплоемкости

Как известно, количество теплоты, которое нужно сообщить телу, чтобы повысить его температуру на один градус (1 К или 1 °С), называется **теплоемкостью** тела (см. гл. 1, п.1.1). Так как большая часть калориметрических экспериментов проводится при постоянном давлении, равном атмосферному, то определяемая с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии теплоемкость является удельной теплоемкостью при постоянном давлении – C_p .

Удельная теплоемкость – это фундаментальная термодинамическая характеристика материала, по которой можно судить об изменениях в структуре. Например, если молекулы в материале могут совершать только небольшие колебания около положения равновесия, как в кристалле, тогда значения C_p низкое; если молекулы могут вращаться и перемещаться, тогда C_p повышается; при прохож-

дении точки стеклования материал размягчается и теплоемкость увеличивается. По скачкообразному изменению теплоемкости можно судить о фазовом переходе в материале. Исторически сложилось, что удельную теплоемкость измеряли при температуре 25°C и считали, что она мало изменяется с температурой. Однако анализ данных дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) позволяет рассчитывать реальную удельную теплоемкость при любой температуре. С помощью анализа ДСК исследуется теплоемкость термически стабильных твердых тел и жидкостей по данным ДСК-кривых в температурном интервале от -100° до 725°C. Тепловой поток, проходящий через исследуемый образец, записывается как функция текущей температуры. Этот тепловой поток, нормированный на массу и скорость нагрева образца, прямо пропорционален удельной теплоемкости образца:

$$C_p = \frac{\dot{Q}}{Hr} \kappa, \quad (3.4)$$

где \dot{Q} – тепловой поток, Вт/г; Hr – скорость нагрева, °C/мин; κ – калибровочная константа (безразмерная величина), определяемая в результате предварительных ДСК-измерений реперного образца (сертифицированное вещество с известной теплоемкостью); C_p – удельная теплоемкость Дж/г°C.

Для определения удельной теплоемкости материала с помощью ДСК согласно ASTM-стандартам применяют метод отношений (ASTM-метод), включающий в себя три измерения с одинаковой скоростью нагрева (рис. 3.4):

- базовая линия (пустые тигли);
- калибровка (реперный материал);
- исследуемый образец.

В качестве реперного материала обычно используется сапфир, но можно использовать и другие материалы (например, полистирол).

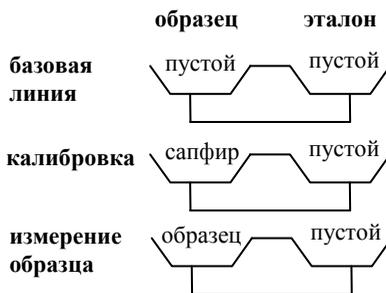


Рис. 3.4. Метод отношений

Затем с помощью программы, использующей полученные данные трех измерений, рассчитывается реальная удельная теплоемкость исследуемого материала при любой температуре (формулы 3.5), (3.6).

Калибровочную константу в (3.4) можно определить из ДСК-измерений некоторого реперного материала, например сапфира, с известной теплоемкостью:

$$S = \frac{1}{K} = \frac{\Delta Y_R}{m_R \cdot Hr \cdot C_p}, \quad (3.5)$$

где ΔY_R – разность сигналов базовой линии и реперного материала; m_R – масса реперного образца; $\frac{\Delta Y_R}{m_R}$ – тепловой поток, нормированный на массу;

Hr (heat rate) – скорость нагрева; C_p – табличные значения теплоемкости реперного материала.

Тогда можно определить теплоемкость исследуемого материала (рис. 3.5):

$$C_p = \frac{\Delta Y}{m \cdot Hr \cdot S}, \quad (3.6)$$

где ΔY – разность сигналов базовой линии и образца; m – масса образца; Hr (heat rate) – скорость нагрева.

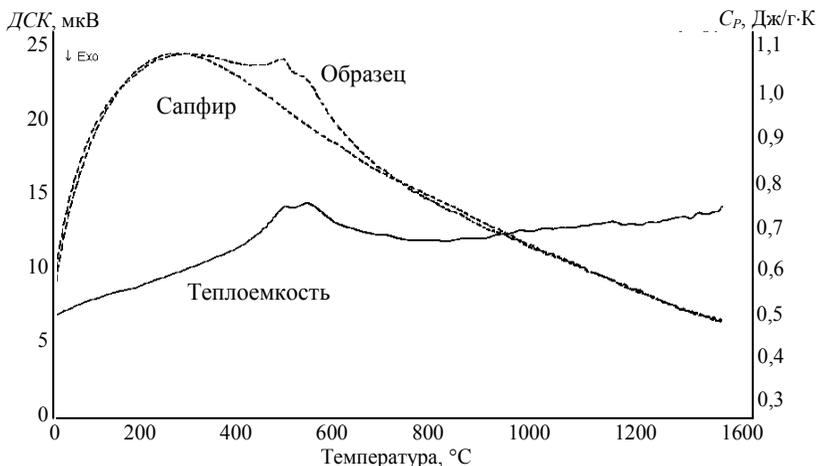


Рис. 3.5. Результат расчета C_p по данным Netzsch

Для получения корректных результатов по C_p необходимо обращать внимание на следующие условия:

1) материал тигля: предпочтительны тигли из материала с высокой теплопроводностью, например, алюминия (до 600°C), платины или графита для высокотемпературных измерений;

2) все три измерения следует проводить в одних и тех же тиглях при идентичных условиях;

3) вещество помещается только в тигель образца; тигель эталона всегда пустой;

4) положение тиглей на держателе не должно меняться при проведении всех трех измерений;

5) если масса исследуемого образца меняется, то при расчете C_p необходимо учитывать изменение массы.

3.4. Определение энергии активации процессов

В связи с химическими и физическими преобразованиями материи возникает два вопроса.

Могут ли эти преобразования происходить?

Как быстро они происходят?

Ответ на первый вопрос – предмет рассмотрения термодинамики. Химическая кинетика отвечает на второй вопрос – как скоро произойдет нужное превращение в заданных условиях, если оно разрешено термодинамикой. Главная величина в кинетике, характеризующая скорость превращения, – константа скорости реакции.

В состоянии равновесия фундаментальную связь между термодинамикой (константа равновесия K) и кинетикой (константа скорости k) устанавливает закон:

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (k_1, k_{-1} - \text{константы скорости прямой и обратной реакции}$$

соответственно).

Константа равновесия K определяется из уравнения $\Delta G = -RT \ln K$ (ΔG – изменение свободной энергии реакции).

Кинетический анализ включает в себя определение модели реакции, типа реакции (реакция с ускорением (автокатализ, зародышеобразование), реакция с замедлением (диффузия) и т.д.) и нахо-

ждение параметров каждой стадии реакции (энергия активации, предэкспоненциальный фактор и т.д.). Модели реакции можно условно разделить на простые и сложные (до шести стадийных процессов) (рис. 3.6) и каждая стадия характеризуется своей энергией активации (рис. 3.7).

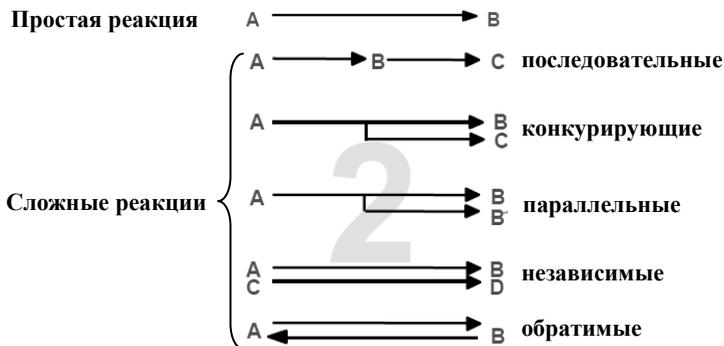


Рис. 3.6. Примеры кинетических моделей

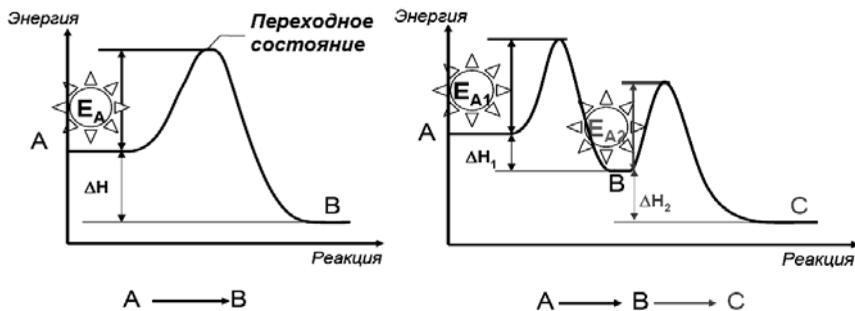


Рис. 3.7. Энергия активации E_A и энтальпия реакции ΔH простой (а) и сложной (б) реакции ($\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$)

В основе кинетического анализа термоаналитических измерений процессов лежат следующие предположения:

1. Скорость превращения, определяемая как изменение степени превращения в единицу времени, является функцией степени превращения α :

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha). \quad (3.7)$$

2. Температурная зависимость константы скорости реакции $k(T)$ представляется уравнением Аррениуса:

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right). \quad (3.8)$$

3. Подставляя (3.8) в (3.7), получим температурную зависимость скорости превращения:

$$\frac{d\alpha}{dT} = Af(\alpha) \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (3.9)$$

где A – предэкспоненциальный фактор; R – газовая постоянная; E_a – энергия активации; $f(\alpha)$ – тип реакции.

4. В простых процессах тип реакции можно представить в виде $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$.

Тогда

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)(1 - \alpha)^n. \quad (3.10)$$

Существует два различных подхода к кинетическому анализу термоаналитических измерений процессов: модель-независимый (безаприорный) и модельный (основанный на кинетической модели). Модель-независимый анализ позволяет найти энергию активации процессов, не содержащих параллельных или конкурирующих стадий. Модель-независимый анализ содержит методы, проводящие вычисления по стандарту ASTM E698, анализы согласно Фридману и Озаве. Модельный анализ основывается на предположении о кинетической модели процесса.

Рассмотрим определение энергии активации без учета типа реакции (безаприорный анализ) с помощью методов дифференциальной сканирующей калориметрии по стандарту ASTM E698 и термомеханического анализа.

Определение энергии активации методом ДСК (ASTM стандарт)

Для определения энергии активации необходимо провести несколько ДСК-измерений исследуемого образца с различными ско-

ростями нагрева (например, от 3 до 20 К/мин). Так как скорость превращения пропорциональна скорости нагрева Hr (*heat rate*), то можно записать следующее выражение:

$$Hr = Af(\alpha) \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right). \quad (3.11)$$

Логарифмируя выражение (3.11), получаем

$$\ln Hr = \ln Af(\alpha) - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}. \quad (3.12)$$

Уравнение (3.12) описывает прямую в координатах $\ln Hr - \frac{1}{T}$, что позволяет по тангенсу угла наклона определить энергию активации E_a (рис.3.8).

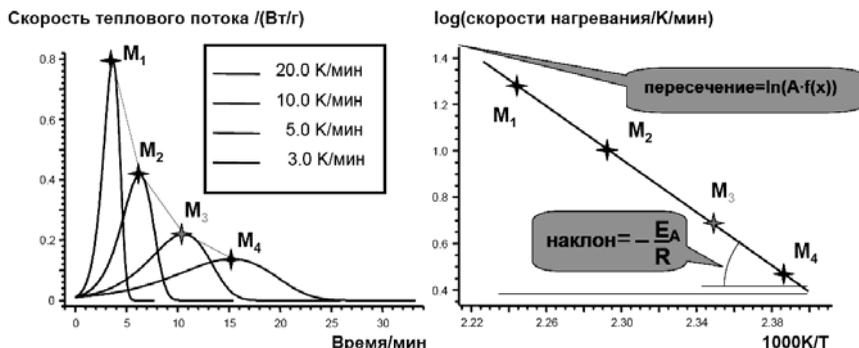


Рис.3.8. Определение энергии активации процесса

Определение энергии активации изотермического процесса методом ТМА

Энергия активации изотермического процесса может быть найдена путем анализа серии ТМА-кривых, записанных при различных температурах.

Скорость превращения, протекающего диффузионным путем, экспоненциально зависит от температуры. Так как скорость изме-

нения объема и длины $\Delta l_0/\Delta\tau$ определяется скоростью превращения

ния $\frac{d\alpha}{dt}$, то

$$\frac{\Delta l_0}{\Delta\tau} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right). \quad (3.13)$$

Логарифмируя выражение (3.13), получаем:

$$\ln \frac{\Delta l_0}{\Delta\tau} = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}. \quad (3.14)$$

Последнее уравнение описывает прямую в координатах $\ln \frac{\Delta l_0}{\Delta\tau}$ –

$\frac{1}{T}$, что позволяет определить A и E_a .

Получив серию ТМА-кривых при различных температурах (рис. 3.9, а), задают некоторое фиксированное значение Δl , заключенное между двумя прямыми, параллельными оси абсцисс. Это значение Δl достигается за время $\Delta\tau_1 > \Delta\tau_2 > \Delta\tau_3 > \Delta\tau_4$ при температурах $T_1 < T_2 < T_3 < T_4$ соответственно.

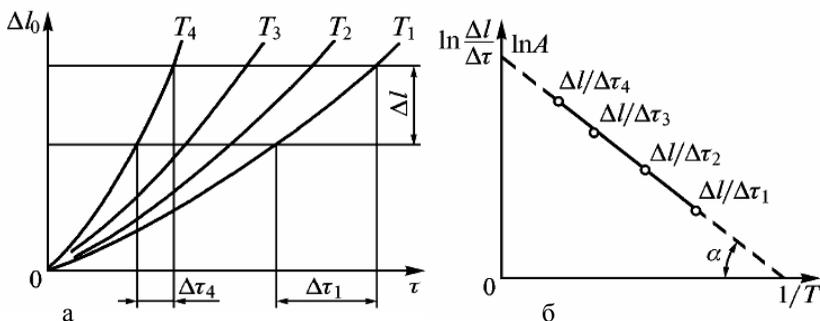


Рис. 3.9. ТМА-кривые изотермического процесса при температурах $T_1 < T_2 < T_3 < T_4$ (а) и результаты их обработки (б)

По найденным значениям $\frac{\Delta l}{\Delta\tau_1} \dots \frac{\Delta l}{\Delta\tau_4}$ строят вспомогательный график (рис. 3.9,б). Прямая, проходящая через полученные точки, отсекает на ординате отрезок, равный $\ln A$, и образует с осью абс-

цисс угол α , для которого $\operatorname{tg} \alpha = E_a/R$, что позволяет найти энергию активации процесса. Если экспериментальные точки не укладываются на прямую, то процесс не подчиняется уравнению (3.13) и энергия активации не может быть найдена рассмотренным методом.

3.5. Исследование фазовых превращений и построение фазовых диаграмм состояния

При отвердевании жидкого металла высвобождается энергия, называемая скрытой теплотой плавления или энтальпией плавления. Когда расплав достигает температуры, называемой температурой ликвидуса, связи между атомами на микроуровне заметно упрочняются и температура остается постоянной до окончания процесса фазового перехода. Температура, при которой металл или выделившаяся фаза полностью затвердевают, называется температурой солидус. Для чистых металлов температуры ликвидус и солидус совпадают. Сплавы обычно кристаллизуются в некотором интервале температур, называемом интервалом кристаллизации.

С помощью термического анализа возможно построение кривых охлаждения, которые представляют собой график изменения температуры во времени для образца сплава. Температурные остановки, происходящие, например, при прохождении температур ликвидуса и солидуса, а также значения скорости охлаждения на различных стадиях процесса кристаллизации, можно использовать в качестве металлургических характеристик для классификации сплава и прогнозирования его поведения при изготовлении изделия из него.



Рис.3.10. Диаграмма состояния двух металлов A и B

На рис. 3.10 приведена диаграмма состояния для двух металлов, A и B , обладающих неограниченной взаимной растворимостью. На рис. 3.11,а приведена кривая охлаждения для сплава состава 50% A и 50% B . По достижении

температуры ликвидус происходит формирование первых кристаллов твердой фазы, содержащих около 90% *A* и 10% *B*. С этого момента начинает выделяться скрытая теплота. Это объясняет, почему наклон кривой охлаждения в интервале кристаллизации меньше, чем после прохождения точки солидус. На рис. 3.11(б) показана кривая охлаждения сплава, состоящего на 100% из компонента *B*. В этом случае температура будет снижаться до достижения точки ликвидус, после чего ее значение будет оставаться постоянным до полного завершения процесса кристаллизации сплава.

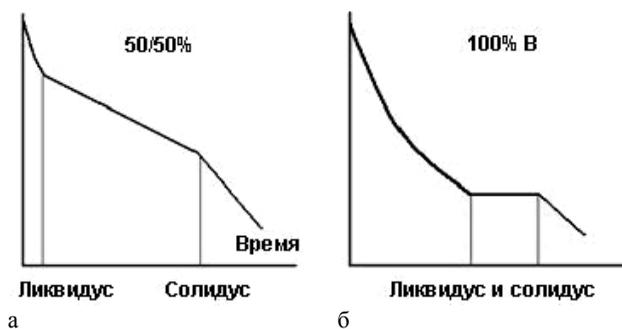


Рис. 3.11. Кривые охлаждения для сплавов состава: 50% *A* и 50% *B* (а) и 100% *B* (б)

Промышленные сплавы состоят из двух или более металлов, а в некоторых случаях и неметаллических компонентов. Металлы часто обладают взаимной растворимостью, образуют соединения или другие интерметаллические фазы. Различные соединения могут образовываться и с участием неметаллов и газов, присутствующих в расплаве. В таких случаях сплав обычно кристаллизуется в интервале температур, при этом из расплава выделяются различные фазы. Формирование различных фаз сопровождается выделением скрытой теплоты кристаллизации, величина которой индивидуальна для каждой фазы, что оказывает влияние на угол наклона кривой охлаждения. В некоторых случаях температура остается постоянной до тех пор, пока вся жидкость не превратится в твердую фазу. Такой вид протекания процесса кристаллизации, когда две или более фаз формируются при постоянной температуре, называется эв-

тектической кристаллизацией. Такое превращение встречается во многих промышленных сплавах, таких, как литейные чугуны и силумины.

При термическом анализе металлов изучают процесс кристаллизации расплава из жидкого состояния. В некоторых случаях бывает полезным изучить обратный процесс – процесс нагрева твердого образца до момента его полного расплавления.

Еще одним методом отслеживания изменений в характере процесса кристаллизации является дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Так как при прохождении фазового превращения происходит выделение или поглощение теплоты, то по пикам энерговыделений на ДСК-кривых можно определить характерные точки на фазовых диаграммах (температуры солидус, ликвидус и т.д.). На рис. 3.12 и 3.13 показаны примеры соотношения между ДСК-кривыми и фазовыми диаграммами.

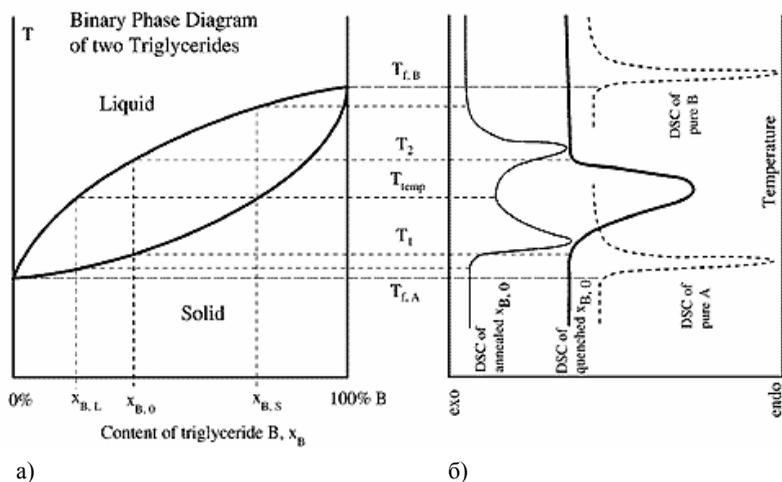


Рис. 3.12. Фазовая диаграмма двухкомпонентной системы, состоящей из триглицеридов с низкой (A) и высокой (B) температурами плавления. По оси x отложена концентрация фазы B от 0% до 100%. Из смеси состава $x_{B,0}$ при выдерживании при температуре T_{temp} образуется твердая фаза состава $x_{B,S}$. Ниже кривой “Solid” вся смесь находится в твердом состоянии, выше кривой “Liquid” – в жидком (a); кривые ДСК для отожженной смеси, быстро охлажденной (“замороженной”) смеси и для чистых компонентов A и B (b)

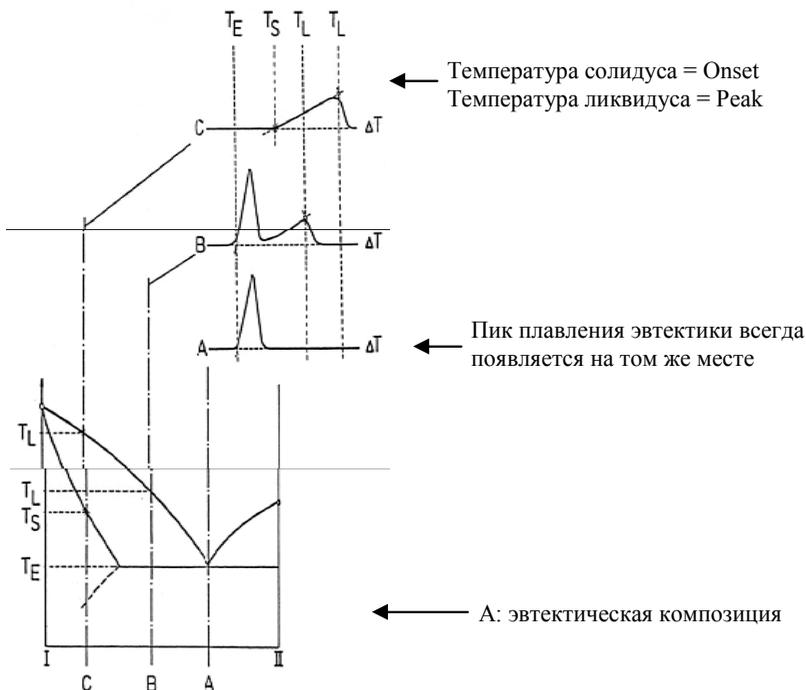


Рис. 3.13. Соотношение между ДСК- кривыми и фазовыми диаграммами

Метод дифференциальной сканирующей калориметрии используется также для изучения фазовых превращений. Одним из примеров фазового перехода является стеклование и кристаллизация в аморфных материалах (например, в полимерах и металлических стеклах). Стеклование является фазовым переходом второго рода, так как происходит изменение теплоемкости, но не происходит передачи скрытой теплоты. Стеклообразное состояние, хотя и является твердым по внешним признакам, но существенно отличается от кристаллического, так как атомы не обладают дальним порядком, то есть стекло не кристаллическое, а аморфное состояние вещества. Стеклообразное состояние не является равновесным и если температура стекла не намного ниже температуры стеклования (T_g), то структура стекла медленно изменяется, приближаясь к равновес-

ному состоянию переохлажденной жидкости, и, кроме того, может наблюдаться переход из стеклообразного состояния в кристаллическое. Все эти изменения можно проследить при нагревании аморфного материала, используя метод ДСК (рис. 3.14).



Рис. 3.14. Возможные фазовые переходы, наблюдаемые на ДСК-кривой

Нагревая аморфный материал (например, полимер), на ДСК-кривой наблюдается смещение графика вниз после некоторой температуры (рис. 3.14). Это значит, что теперь необходимо передать большее количество тепла, что указывает на увеличение теплоемкости вещества. Это происходит потому, что в аморфном веществе только что произошел процесс стеклования. Известно, что аморфные материалы обладают более высокой теплоемкостью при температуре выше температуры стеклования.

Так как изменение потока тепла происходит не сразу, а растянуто на некотором промежутке температур, то выбор одного конкретного значения температуры стеклования T_g несколько затруднителен. Поэтому обычно считается, что середина изгиба и является T_g . Дальнейшее увеличение температуры приводит к кристаллизации аморфного вещества. Когда аморфное вещество кристалли-

зуется, выделяется тепло, и на ДСК-кривой можно увидеть пик энерговыделений (**экзотермический процесс**). Можно определить температуру кристаллизации (T_c) аморфного материала, а также, измерив площадь пика, рассчитать скрытую теплоту кристаллизации. Если нагревать исходный аморфный материал далее выше его T_c , то можно увидеть еще один фазовый переход – плавление. Когда температура достигнет температуры плавления $T_{пл}$, то кристалл начнет плавиться. При плавлении кристалла тепло поглощается. Это значит, что когда достигается температура плавления, температура образца не будет подниматься, пока весь кристалл не расплавится. Это значит, что нагреватель под тиглем с образцом должен будет передать исследуемому образцу большое количество теплоты, чтобы расплавить кристалл, и поддерживать такую же скорость роста температуры, что и в реперном тигле. Поэтому на графике ДСК-кривой наблюдается провал (**эндотермический процесс**).

Конечно не всегда все те процессы, которые присутствуют на рис.3.14, будут наблюдаться на каждой ДСК-термограмме. Провал, соответствующий плавлению, и пик, соответствующий кристаллизации, будут проявляться только для веществ, которые могут образовывать кристаллы. Для чисто аморфных полимеров на графике не будет видно ни кристаллизации, ни плавления.

При фазовых превращениях почти всегда наблюдается изменение объема образца, чем можно воспользоваться для исследования строения сплавов. Метод термомеханического анализа (ТМА) позволяет исследовать фазовые превращения в твердом состоянии, которые имеют небольшой тепловой эффект или протекают слишком медленно, чтобы их можно было обнаружить методами ДСК. Основное преимущество этого метода заключается в том, что скорость нагрева и охлаждения может быть достаточно мала для обеспечения приближения к равновесию, если же это неосуществимо, то можно поддерживать температуру на заданном уровне до тех пор, пока установившееся состояние не будет свидетельствовать о достижении равновесия. С помощью метода ТМА можно, например, определить степень превращения аустенита в мартенсит.

Пусть V_a – исходный объем образца, находящегося в аустенитном состоянии, перед началом мартенситного превращения; V – объем образца после образования некоторого количества мартенсита, объемная доля которого P_M ; ϑ_a, ϑ_M – удельные объемы аустенита и мартенсита соответственно (удельный объем – это объем единицы массы). Тогда

$$V = V_a + P_M V_a \cdot \frac{\vartheta_M - \vartheta_a}{\vartheta_a}. \quad (3.15)$$

Здесь $\frac{\vartheta_M - \vartheta_a}{\vartheta_a}$ – относительное изменение объема при образовании мартенсита. Из последнего уравнения следует:

$$P_M = \frac{V - V_a}{V_a} \cdot \frac{\vartheta_a}{\vartheta_M - \vartheta_a} = \frac{\Delta V}{V} \cdot \frac{\vartheta_a}{\vartheta_M - \vartheta_a}. \quad (3.16)$$

Так как $\frac{\Delta V}{V} = \frac{3\Delta l}{l}$, то

$$P_M = 3 \frac{\Delta l}{l} \cdot \frac{\vartheta_a}{\vartheta_M - \vartheta_a}. \quad (3.17)$$

В этом уравнении l – длина образца, Δl – ее изменение в результате превращения. Величина Δl находится из ТМА-измерений.

3.6. Определение коэффициента теплового расширения образцов

Приборы термомеханического анализа (ТМА) позволяют проводить измерения деформации образца (расширение, сжатие и др.) как функции температуры или времени. Обычно ТМА используется для изучения линейного расширения, определения температуры стеклования, точки размягчения материала при заданной величине нагрузки и диапазоне температур (рис. 3.15). По тангенсу угла наклона кривой изменения размеров образца с температурой можно определить коэффициент термического линейного расширения исследуемого материала α (КТЛР).

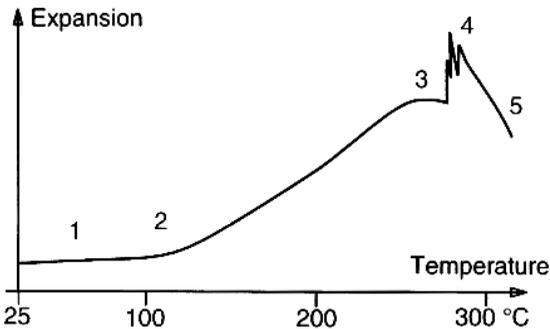


Рис. 3.15. ТМА-кривая изменения размеров образца с температурой: 1 – линейное расширение; 2 – стеклование (изменение коэффициента линейного расширения); 3 – разупрочнение; 4 – дегазирование, расслоение; 5 – пластическая деформация

На рис. 3.16 *a, б* приведены результаты ТМА-исследований образцов 12 % хромистой стали. Образцы для исследования представляли собой стержни диаметром 4 мм и высотой 17 мм. Измерения проводились в интервале температур 25 – 1100 °С при нагревании образцов со скоростью 1–3 град/мин на воздухе.

Как видно из рисунка на кривых изменения размеров образца стали с температурой в интервале температур 550 – 570 °С наблюдается изменение тангенса угла наклона. Начиная с температуры 870 – 900 °С происходит значительное увеличение размеров образцов.

В кривую изменения размеров образца с температурой могут вносить вклад следующие явления:

- термическое расширение, связанное с ангармонизмом колебаний атомов;
- фазовые превращения;
- окисление (высокие температуры);
- ползучесть.

ТМА-измерения с разными скоростями нагревания и серией изотермических отжигов позволили исключить влияние фактора набора кислорода на изменение размеров при ТМА- измерениях в температурном интервале 20–870 °С. Изменение скорости увеличения размеров образцов с температурой в интервале 550–570 °С яв-

ляется следствием прохождения фазового превращения, связанного с перераспределением атомов и прохождением процесса ближнего атомного упорядочения.

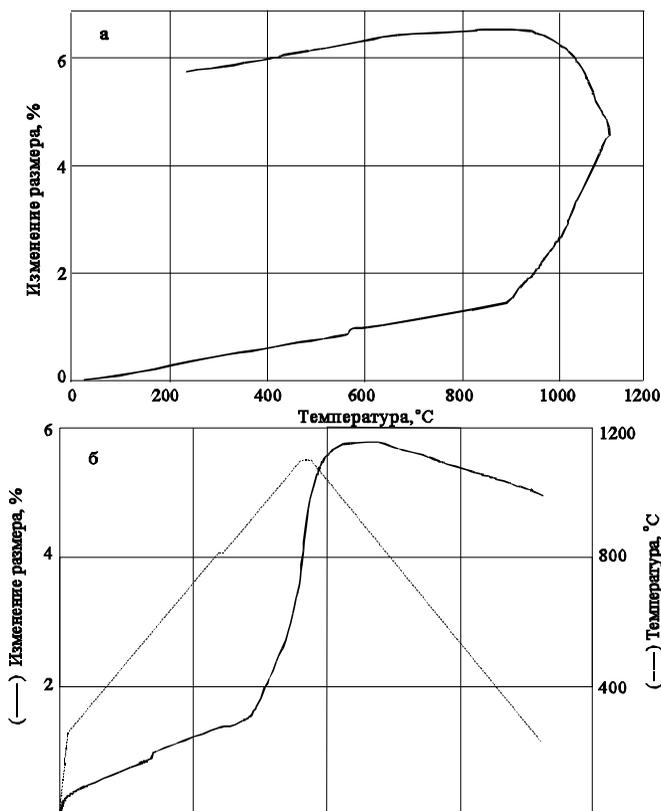


Рис. 3.16. Результаты ТМА-измерений стали ЭП 823 с разными скоростями нагрева: *a* – скорость нагрева образца 3 град/мин; *б* – скорость нагрева 1 град/мин и изотермические отжиги при 810 и 1100 °C

Значительное увеличение размеров образцов начиная с температуры ≈ 900 °C связано с процессами растворения легирующих добавок в образце, прохождением фазового превращения в γ -железо и окислением образца на воздухе. В этом же диапазоне температур (900–1100 °C) можно выделить несколько температурных интерва-

лов с разными скоростями изменения размеров, что также указывает на совокупность явлений, вызывающих эти изменения.

Значения коэффициентов теплового линейного расширения α (КТЛР) 100–550°C и 600–850°C, полученные из ТМА-измерений приведены в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Полученные из ТМА-измерений значения коэффициента термического линейного расширения стали ЭП823

| Температурный интервал, °С | 100–550 | 600–850 | 800–600 | 500–250 |
|----------------------------|----------------|----------------|----------------|------------|
| КТЛР, $10^{-6}K^{-1}$ | $16,1 \pm 0,4$ | $13,6 \pm 0,9$ | $11,7 \pm 0,2$ | 15 ± 1 |

На рис. 3.16, б представлена кривая изменения размеров образца стали при нагревании образца со скоростью 1 град/мин., изотермическим отжигом при температуре 810 и 1100°C (от времени) и последующим охлаждением со скоростью 1 град/мин. Из рисунка видно, что изотермический отжиг 870 °С не приводит к изменению размеров.

При охлаждении от 1100°C со скоростью 1 К/мин фазовые превращения не отмечены, а в интервале температур 870–1100°C происходит продолжение увеличения размеров, что связано с окислением образцов. В связи с тем, что скорость охлаждения мала, мартенситное превращение не наблюдается. Коэффициент термического расширения в температурных интервалах 100–550°C и 600–850°C, посчитанный по результатам изменений размеров образцов при охлаждении (табл. 3.1), меньше, чем КТЛР, определенный из кривых нагревания. Это связано с интенсивным окислением образцов при высоких температурах, так как КТЛР окислов существенно ниже КТЛР металлов.

3.7. Определение степени кристалличности материалов

Многие аморфные вещества, например, полимеры, способны образовывать кристаллические структуры, в которых помимо кристаллитов могут образовываться и аморфные области. В таких ма-

териалах степень кристалличности оказывается ниже 100 % и зависит от молекулярной структуры вещества. Размер образующихся в ходе кристаллизации кристаллитов зависит от легкости упаковки молекул (атомов, полимерных цепей) в кристаллическую структуру. Как правило, при более низких температурах молекулы менее подвижны, в результате чего образуются только небольшие мало-стабильные кристаллы. Такие кристаллы имеют низкую температуру плавления. При высоких температурах подвижность молекул возрастает, так что образуются более крупные и совершенные кристаллы с более высокой температурой плавления. Таким образом, кривая плавления частично кристаллического вещества содержит информацию о распределении имеющихся в материале кристаллитов по размерам. Если известна энтальпия плавления 100 % кристаллического материала ($\Delta H_{f100\%}$), то по площади пика плавления на ДСК-кривой можно рассчитать степень кристалличности образца. Для определения степени кристалличности образца α необходимо измерить его энтальпию ΔH_f и сравнить с энтальпией плавления для полностью кристаллического полимера $\Delta H_{f100\%}$. Степень кристалличности затем определяется из соотношения:

$$\alpha = \Delta H_f / \Delta H_{f100\%}. \quad (3.18)$$

При этом возникают следующие проблемы:

- необходимо знать величину $\Delta H_{f100\%}$;
- необходимо правильно выбрать пределы интегрирования пика на кривой плавления для определения энтальпии плавления ΔH_j ;
- необходимо правильно провести базовую линию для определения ΔH_j ;
- необходимо учитывать возможные структурные превращения в ходе измерения.

Энтальпия плавления полностью кристаллического полимера $\Delta H_{f100\%}$ равна разности между кривыми энтальпии для полностью аморфного и полностью кристаллического материала. $\Delta H_{f100\%}$ не может быть определена экспериментально и рассчитывается из структурных данных для кристаллитов, полученных рентгеноструктурными методами. В общем случае $\Delta H_{f100\%}$ зависит от температуры, однако часто эта зависимость в диапазоне наблюдаемого плавления выражена настолько слабо, что в пределах точ-

ности эксперимента ею вполне можно пренебречь. На практике обычно используют постоянные значения $\Delta H_{100\%}$.

Для определения начальной степени кристалличности для частично кристаллических материалов следует зарегистрировать кривую ДСК в максимально возможном диапазоне температур, а в качестве пределов интегрирования следует выбирать точку сразу после перехода стеклования (если оно наблюдается) и точку, в которой полимер полностью переходит в расплавленное состояние. Помимо выбора пределов интегрирования, важно также правильно выбрать тип базовой линии для интегрирования.

При определении начальной степени кристалличности материала, который склонен к перекристаллизации, следует принимать во внимание все пики плавления. Из общей энтальпии плавления вычитают тепловые эффекты, возникающие в результате повторной кристаллизации. Проще всего это сделать, проинтегрировав все пики в области кристаллизации и плавления. В качестве базовой линии берется линейная экстраполяция экспериментальной кривой из области расплава.

3.8. Изучение процесса диффузии и определение коэффициента диффузии

Если реакция между твердыми телами определяется диффузией, то скорость диффузии должна быть пропорциональна градиенту концентрации диффундирующего материала.

Рассмотрим геометрическую модель Яндера. Рассмотрим порошковую смесь реагентов A и B . Предположим, что частицы имеют форму правильных сфер радиусом r_A и r_B . Процесс взаимодействия частиц A и B зависит от геометрической модели реакции. Геометрическая модель определяется соотношением r_A/r_B и направлением диффузионного потока. В геометрической модели Яндера: $r_A \ll r_B$ и $D_A \gg D_B$ (односторонний перенос A , реакция локализована на межфазной границе AB/B). Крупные зерна B окружены очень большим количеством мелких зерен A . Зерна B окажутся покрытыми веществом A , которое в процессе взаимодействия с B превращается в слой продукта AB . Пусть реакция распространяет-

ся равномерно от поверхности в шарообразной частице радиусом r (рис. 3.17).

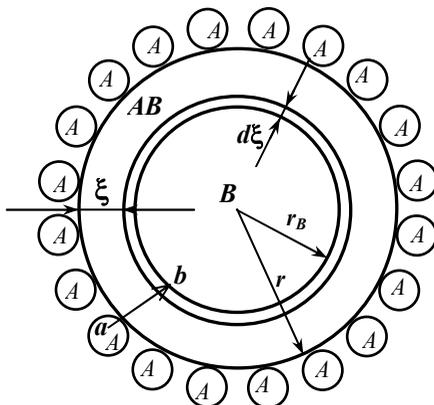


Рис.3.17. Схема, поясняющая геометрическую модель твердофазной реакции Яндера

Тогда при степени прохождения реакции (X) имеет место следующая зависимость:

$$B(X) = (1 - \sqrt[3]{1 - X})^2 = \frac{2D't}{r^2} = 2Dt, \quad (3.19)$$

Здесь D – константа диффузии.

Формула скорости реакции Яндера (3.19) была установлена Яндером при рассмотрении взаимодействия BaCO_3 и SiO_2 . При этом он оценивал степень прохождения реакции X по количеству образующегося CO_2 .

Остановимся на **выводе формулы скорости реакции Яндера**.

Степень прохождения реакции (X) равна $X = \frac{v_0 - v}{v_0}$, где

v_0, v – начальное и текущее количество исходного вещества. Количество вещества B пропорционально объему зерна B : $v \sim V_B$. Степень прохождения реакции (X) связана с количеством вещества B :

$$X = \frac{v_{B^0} - v_B}{v_{B^0}}, \quad \text{где } v_{B^0} - \text{исходное количество вещества } B, \quad v_B -$$

текущее количество вещества B ($v_{B^0} > v_B$).

Так как $v_B \sim V_B$, то $X = \frac{V_{B^0} - V_B}{V_{B^0}}$, где V_{B^0} – исходный объем зерна

B , V_B – текущий объем зерна B . Так как $V_B = \frac{4}{3}\pi r_B^3$, то $X = \frac{r^3 - r_B^3}{r^3}$,

где r – радиус исходного зерна B (в начальный момент времени), а r_B – радиус зерна B в текущий момент времени ($r > r_B$).

Если к моменту времени t на зерне B образовался слой продукта AB толщиной ξ , то $r = r_B + \xi$ (см. рис. 3.17).

Тогда

$$X = \frac{r^3 - (r - \xi)^3}{r^3} = 1 - \left(1 - \frac{\xi}{r}\right)^3. \quad (3.20)$$

Преобразуя выражение (3.20), получим:

$$\frac{\xi}{r} = r(1 - \sqrt[3]{1 - X}). \quad (3.21)$$

Возводим в квадрат (3.21):

$$\xi^2 = r^2(1 - \sqrt[3]{1 - X})^2. \quad (3.22)$$

Частицы (ионы) A из области A путем диффузии перемещаются в сторону B , между ними образуется зона продукта реакции AB толщиной ξ (рис. 3.17). Тогда согласно первому закону Фика, количество компонента A , перенесенного через слой AB и превращенное затем в AB на границе AB/B за время dt составит:

$$dm = -SD' \frac{dN}{\xi} dt, \quad (3.23)$$

где dm – масса частиц A , перемещающаяся путем диффузии через слой AB ; dt – элементарный интервал времени перемещения, S – контактная площадь сечения, $dN/d\xi$ – градиент концентрации.

Если толщина слоя образовавшегося продукта равна ξ , то, поскольку концентрация A в точке a частицы A равна 100 %, т.е. 1, а концентрация в точке b равна 0, формулу (3.23) можно записать следующим образом:

$$\frac{dm}{dt} = -SD' \frac{1}{\xi}. \quad (3.24)$$

Поскольку количество перемещающейся массы dm пропорционально $-Sd\xi$, то $d\xi/dt=D'/\xi$ или

$$\xi d\xi = D' dt. \quad (3.25)$$

Таким образом, скорость роста слоя обратно пропорциональна его толщине.

Интегрирование (3.25) приводит к уравнению:

$$\xi^2 = 2D' t + \text{const}. \quad (3.26)$$

Из начальных условий $\xi=0$ при $t=0$ следует, что $\text{const}=0$. Следовательно, уравнение (3.26) можно представить как

$$\xi^2 = 2D' t. \quad (3.27)$$

Сравнивая (3.22) и (3.27), получаем $(1-\sqrt[3]{1-X})^2 = \frac{2D't}{r^2} = 2Dt$, т.е. формулу скорости реакции Яндера (3.19). Здесь D – константа диффузии, удовлетворяющая формуле (1.54) (см. гл.1):

$$D = C \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (3.28)$$

где E – энергия активации; T – абсолютная температура; C – константа, связанная с радиусом частицы r ; R – газовая постоянная: $R=8,3144 \text{ Дж}/(\text{К}^* \text{ моль})=1,986 \text{ кал}/(\text{моль}^{\circ}\text{C})$.

Логарифмируя обе стороны выражения (3.28) получаем:

$$\ln D = \ln C - E/(RT). \quad (3.29)$$

Из (3.29) видно, что $\ln D$ имеет линейную зависимость от величины обратной абсолютной температуре $1/T$. Экспериментальные данные записывают в координатах $\ln D - 1/T$. Тангенс угла наклона полученной прямой равен $(-E_A / R)$.

Определение термодинамических параметров D и E с помощью формулы Яндера возможно разными методами. Эти методы должны представлять экспериментальные данные, характеризующие диффузионные процессы в твердом теле. Для определения термодинамических характеристик материалов в процессах, связанных с изменением веса за счет окисления, возможно использование термогравиметрического анализа. Например, при изучении диффузии кислорода высокотемпературной керамики Bi-Sr-Ca-Cu-O применялся метод ТГА. Была проведена серия изотермических отжигов при различных температурах (570, 650, 740 и 790 К), считали, что

степень прохождения реакции пропорциональна изменению массы образца при данной температуре. Затем из полученных ТГА-кривых рассчитаны по (3.19) значение скорости реакции $B(X)$ при различных значениях температуры изотермического отжига и построены зависимости $B(X)=f(t)$ от времени выдержки t образца при данной температуре. По углу наклона $B(t)$ легко рассчитать значение коэффициента диффузии D для каждой рассматриваемой температуры. Зная значения D для каждой температуры и используя выражение (3.29), можно по углу наклона зависимости $\ln D=f(1/T)$ найти величину энергии активации реакции (диффузии кислорода) E .

3.9. Применение комплекса термоаналитических методов для разработки новой технологии получения ВТСП проводов

Для изготовления сверхпроводников с высокой токнесущей способностью в качестве исходного сырья используют предварительно аморфизированную высокотемпературную сверхпроводящую (ВТСП) оксидную керамику. Провода, изготовленные из аморфных заготовок, обладают большей плотностью и однородностью распределения анионов по объему материала.

Известно, что содержание кислорода в сверхпроводящей висмутовой керамике $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ сильно влияет на температуру сверхпроводящего перехода (T_c). Отклонение содержания кислорода от индекса 8,3 приводит к снижению температуры сверхпроводящего перехода T_c . Равномерность распределения кислорода по материалу определяется равномерностью распределения анионов. Поэтому получение керамики с равномерным и оптимальным содержанием кислорода является важным этапом в создании изделий из Bi-ВТСП.

Изменение содержания кислорода при образовании $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ керамики из предварительно аморфизированных заготовок контролировалось с помощью методов термоанализа: дифференциальная сканирующая калориметрия (Dupont Instruments, 910 Differential scanning calorimeter), термомеханический анализатор (Dupont Instruments, 943 Thermomechanical Ana-

lyzer), термогравиметрический анализатор (Dupont Instruments, 951 Thermogravimetric analyzer).

Аморфизация изучаемых образцов проводилась путем быстрой закалки расплава из ранее полученного материала. Плавление осуществляли бестигельным электродуговым методом с нерасходуемым электродом на водоохлаждаемом медном полу. Закалку расплава от $T = 1200^{\circ}\text{C}$ проводили по методу "молота и наковальни" между массивными медными блоками, в результате чего были получены материалы в аморфном состоянии, что было подтверждено результатами РСФА и ДСК.

Для ТМА аморфные образцы приготавливались путем вакуумной откатки расплавленной керамики ($T = 1200^{\circ}\text{C}$) в металлическую трубку с внутренним диаметром $\sim 1,5 - 2,5$ мм.

На рис. 3.18 приведены ТГА-кривые для аморфного образца с разными скоростями нагрева.

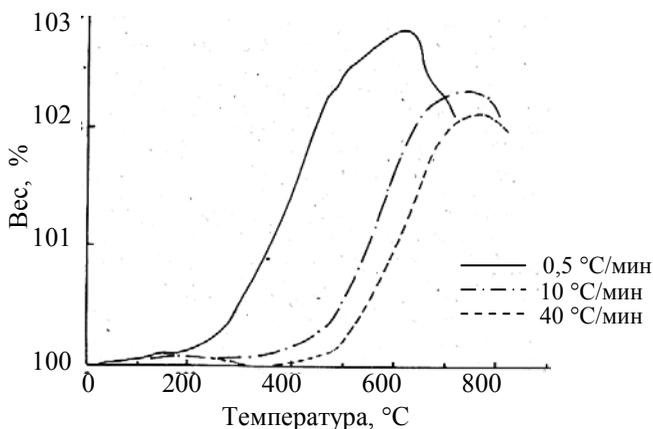


Рис. 3.18. Результаты относительного изменения веса аморфного материала состава $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ в зависимости от скорости нагрева

Как видно из рисунка, изменение веса образца, связанное с изменением содержания кислорода в материале, существенно зависит от скорости нагрева. Поэтому целесообразно определить максимально возможное в равновесных условиях при отжигах на воздухе содержание кислорода в аморфной заготовке в процессе образова-

ния фазы 2212 в широком температурном интервале с помощью серии изотермических отжигов.

На рис. 3.19 представлены кривые изменения равновесного содержания кислорода в аморфизированных заготовках в процессе фазообразования ВТСП состава 2212 (в относительных изменениях массы), полученные путем экстраполяции данных изотермических отжигов. В исходных аморфных заготовках с помощью метода йодидного титрования был определен кислородный индекс $y = 7,4$. Считая, что изменения массы заготовок связаны только с миграцией кислорода, на рис. 3.19 приведена шкала изменения кислородного индекса с температурой в равновесных состояниях. Под кислородным индексом мы подразумеваем общее содержание кислорода в заготовке независимо от того, в каком виде и в каких соединениях он находится.

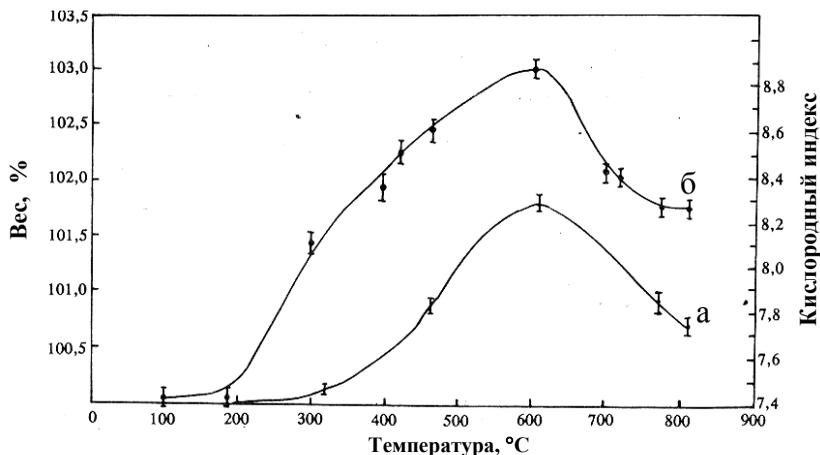


Рис. 3.19. Кривые изменения максимально возможного содержания кислорода в процессе фазообразования ВТСП из аморфного состояния, полученное путем экстраполяции данных ТГА при изотермических отжигках: *а* – аморфная керамика состава 2212; *б* – аморфная керамика состава 2212 с добавкой Sn

Интересно отметить, что даже при малых температурах нагрева (до температуры "стеклования") происходит интенсивный набор кислорода аморфной заготовкой, и в аморфном состоянии заготовки можно получить содержание кислорода с кислородным индексом

сом 7,8, что значительно больше кислородного индекса аморфной керамики, получаемой первоначально.

Однако достигнутое значение кислородного индекса в аморфной керамике $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ недостаточно для получения ВТСП керамики с высокими сверхпроводящими свойствами.

С целью увеличения возможного содержания кислорода в аморфной керамике целесообразно ввести в керамику высоковалентную немагнитную легирующую добавку (Sn, Pb), которая, не разрушая сверхпроводимости, может увеличить содержание кислорода.

Обнаружено, что с помощью системы изотермических отжигов можно получить аморфную керамику состава $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ (Sn, Pb) с кислородным индексом до $y \approx 8,4$, что необходимо и достаточно для формирования сверхпроводящей фазы с высокими сверхпроводящими свойствами (рис. 3.19).

Для выяснения стабильности при комнатных температурах аморфной насыщенной кислородом керамики провели изотермический отжиг при 360°C с контролем изменения веса заготовки во время отжига и в процессе охлаждения. Эксперимент показал, что при охлаждении насыщенной кислородом аморфной заготовки со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ выход кислорода практически не происходит.

Для анализа представленных на рис. 3.19 кривых необходимо привлечь данные дифференциальной сканирующей калориметрии. Однако надо учесть, что интерпретация экспериментальных результатов и определение температурных интервалов фазообразования затрудняются в связи с выделением энергии за счет окислительных процессов при насыщении кислородом образца в исследуемых температурных интервалах, что видно из рис. 3.18.

С целью определения влияния содержания кислорода в аморфной заготовке на параметры фазовых превращений, происходящих при образовании фазы 2212 (температуры стеклования и кристаллизации, энергии активации этих процессов), были изготовлены образцы с большим содержанием кислорода (с кислородным индексом $y \approx 8,3$) путем изотермического отжига на воздухе при 360°C в течение 140 ч, а также были получены ДСК-кривые со скоростью нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ в атмосфере гелия. Температурные интервалы основных изменений теплового потока в атмосфере гелия

совпадают с результатами ДСК-измерений, проведенными на воздухе. На рис. 3.20 приведены результаты ДСК-анализа аморфной заготовки состава 2212 с разным содержанием кислорода при нагревании на воздухе со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ на воздухе. Как видно, из рис. 3.19 и 3.20 и высокотемпературного рентгеноструктурного фазового анализа, существует несколько важных температурных интервалов в процессе фазообразования 2212:

400 – 430 $^\circ\text{C}$ – процесс "стеклования" аморфной заготовки;

450 – 650 $^\circ\text{C}$ – процесс кристаллизации фаз 2201 и простых окислов;

700 – 850 $^\circ\text{C}$ – процесс формирования фазы 2212.

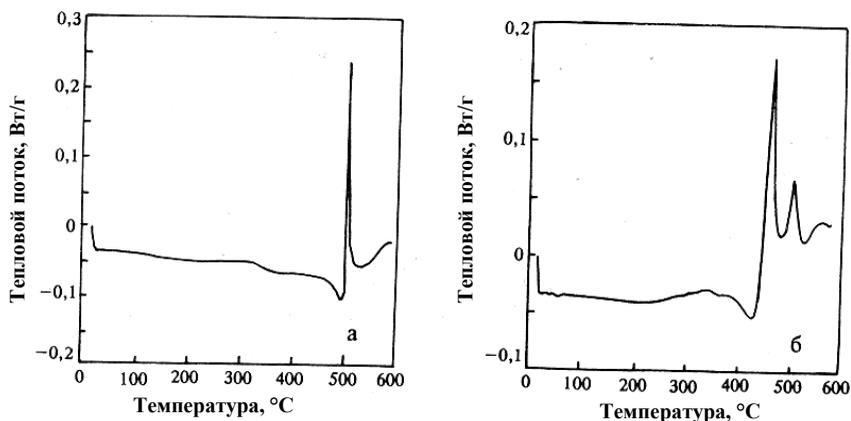


Рис. 3.20. Результаты ДСК-анализа для аморфных порошковых материалов состава 2212 на воздухе. Скорость нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$: *а* – аморфный образец с кислородным индексом 8,3; *б* – аморфный образец с кислородным индексом 7,4

Из сравнения ДСК-кривых (рис. 3.20 *а*, *б*) аморфного образца с различным содержанием кислорода видно, что насыщение кислородом заготовки привело к смещению температуры стеклования от 410 к 490°C ; исчезновению некоторых кристаллизационных пиков и смещению температуры кристаллизации фазы 2201 от 450 к 510°C . Энтальпия кристаллизации изменяется от 19,28 до 10,28 Дж/г для ненасыщенного кислородом и насыщенного кислородом образца соответственно. Энергии активации процессов стеклования и кристаллизации, равны: $E_{\text{стекл}} = 390$ кДж/моль и

$E_{\text{крист}} = 541$ кДж/моль для ненасыщенного кислородом и $E_{\text{стекл}} = 419$ кДж/моль и $E_{\text{крист}} = 560$ кДж/моль для насыщенного кислородом образцов.

Важно отметить, что увеличение температур стеклования и кристаллизации в насыщенной кислородом аморфной керамике позволяет проводить процесс деформации заготовок для ВТСП изделий при более высоких температурах ($T_{\text{стекл}} < T_{\text{деформ}} < T_{\text{крист}}$), что увеличивает пластичность оболочки при экструзии.

С целью выявления влияния содержания кислорода в аморфной керамике на ее температуру плавления были проведены ТГА-измерения аморфных керамик $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ (Sn) с разными значениями кислородных индексов (от 7,2 до 8,4) в атмосфере аргона.

На рис. 3.21 приведены результаты ТГА-измерений аморфных керамик с кислородными индексами 7,4 и 8,3 в атмосфере аргона. Резкое уменьшение веса, вызванное потерей кислорода, трактуется нами как начало плавления керамики. Температура плавления ($T_{\text{пл}}$) аморфной керамики с кислородным индексом 7,4 равна 673 °С, а для керамики с кислородным индексом 8,3 $T_{\text{пл}} = 850$ °С при скорости нагрева 10 °С /мин.

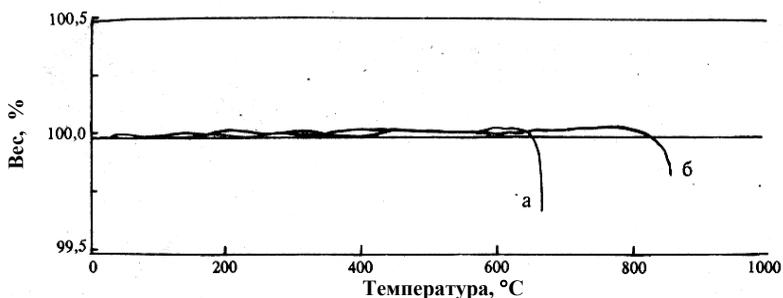


Рис. 3.21. Результаты ТГА-измерений аморфной керамики состава 2212 в атмосфере аргона: а — с кислородным индексом 7,4; б — с кислородным индексом 8,3

Процесс фазообразования сверхпроводника 2212 из аморфной заготовки также сопровождается рядом явлений, вызывающих изменения размеров заготовки:

— изменение размеров, связанное с увеличением среднеквадратичных смещений атомов от положения равновесия с температурой (КТЛР);

— изменение размеров, связанное с набором кислорода аморфной заготовкой при нагревании, так как содержание кислорода в равновесном состоянии в аморфной заготовке существенно зависит от температуры;

— изменение размеров, связанное с процессами стеклования (по литературным данным, для металлических стекол уменьшение объема до 0,5 %) и кристаллизации.

Целесообразно определить вклад каждого из этих явлений в изменение размеров материала при нагревании и роль кислорода при этом. Изменение относительных размеров образца при ТМА-измерениях сильно зависит от величины прилагаемой нагрузки, поэтому необходимо также учитывать влияние ползучести.

Относительно высокие скорости нагрева и малые скорости набора кислорода массивной аморфной заготовкой позволили исключить влияние фактора набора кислорода на изменение размеров при ТМА-измерениях.

Коэффициенты теплового линейного расширения α (КТЛР) аморфных образцов с разным содержанием кислорода (с кислородным индексом 7,4 и 8,3) и сформированной фазы 2212 были получены из ТМА измерений. На рис. 3.22 приведены значения КТЛР для этих образцов.

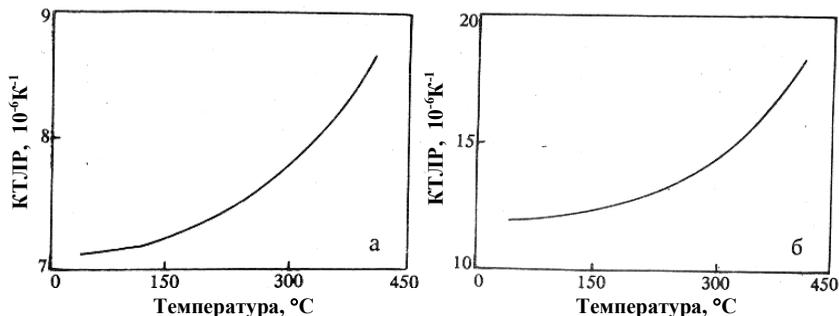


Рис. 3.22. Зависимость изменения КТЛР от температуры аморфных образцов состава 2212 на воздухе: *а* – с кислородным индексом 7,4; *б* – с кислородным индексом 8,3

Как видно из рисунка, КТЛР насыщенной кислородом аморфной заготовки с кислородным индексом 8,3 существенно больше КТЛР аморфной заготовки с индексом 7,4. В интервале температур 20 – 400 °С значения α аморфной керамики изменяются от $12,0 \times 10^{-6}$ до $18,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для насыщенной кислородом заготовки и от $7,0 \times 10^{-6}$ до $8,9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для ненасыщенной кислородом. Величина α аморфной насыщенной кислородом керамики приближается к значениям α стандартных пластичных металлических материалов, применяемых в качестве оболочек в сверхпроводящих изделиях ($\alpha_{\text{Cu}} = 17 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{Fe}} = 12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Поэтому изготовление ВТСП изделий из насыщенной кислородом аморфной керамики должно привести к лучшей адгезии между сердцевиной и оболочкой и уменьшению трещинообразования при термоциклировании.

Изменение размеров образца в интервале температур 400 – 450 °С, связанное с процессом стеклования и КТЛР, существенно зависит от скорости нагрева и предварительной термообработки материала, т.е. его структурного состояния. Поэтому для определения относительных изменений размеров, соответствующих равновесному состоянию материала при данной температуре, были проведены ТМА-измерения с серией изотермических отжигов аморфных заготовок с разным содержанием кислорода и фазы 2212 в интервале температур 20 – 800 °С, в течение которых установилось равновесное состояние в материале (по кислороду и изменению размеров).

На рис. 3.23 приведены результаты изменения относительных размеров образцов ($P = 0,01 \text{ МПа}$) с температурой, определенные по экспериментальным кривым при изотермических отжигах для аморфной заготовки (*а*) и сформированной фазы 2212 (*б*).

Следует отметить, что фаза 2212 при температурах до 800 °С в течение изотермических отжигов практически не изменяет своих размеров, а аморфная заготовка во время таких отжигов уменьшает размеры, несмотря на то что по данным ТГА-анализа при увеличении температуры до 600 °С образец набирает кислород.

Изменение относительных размеров образца во время длительных изотермических отжигов в районе температуры 200 °С можно объяснить образованием мелко дисперсных зерен 100-200 Å.

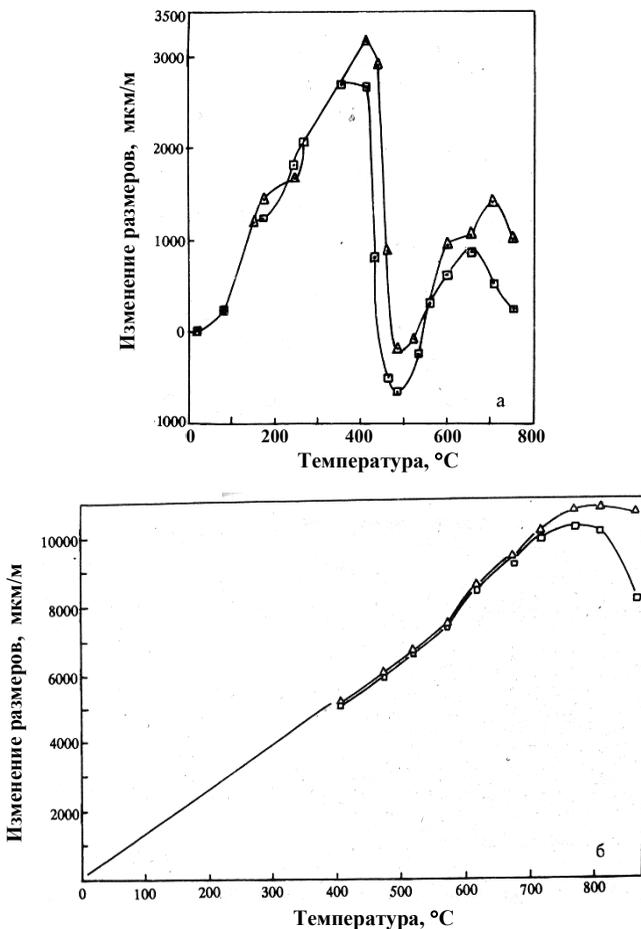


Рис. 3.23. Результаты изменения относительных размеров ($P = 0,01$ МПа), полученные из экспериментальных ТМА-кривых при изотермических отжигах (Δ – относительное изменение размеров, соответствующее началу изотермического отжига; \square – относительное изменение размеров, соответствующее концу изотермического отжига): *a* – аморфная заготовка; *б* – сформированная фаза

На рис. 3.23, *a* выделяются следующие температурные интервалы, в которых происходит резкое уменьшение размеров аморфной заготовки:

450 – 490 °С – уменьшение размеров заготовки, связанное с тем, что наряду с насыщением кислородом, которое должно приводить к увеличению размеров, происходит процесс стеклования;

700 – 800 °С – уменьшение размеров, связанное с уменьшением содержания кислорода и прохождением твердофазной реакции 2201 → 2212.

Характер изменения размеров при нагревании аморфного образца с кислородным индексом 8,3 совпадает с ходом кривой образца с кислородным индексом 7,4. Однако температурный интервал, при котором происходит уменьшение размеров, связанное с процессом стеклования, смещается в сторону высоких температур и совпадает с температурным интервалом, определенным из ДСК-измерений насыщенного кислородом аморфного образца.

Существенное влияние на величину усадки (при стекловании) оказывает предшествующая термообработка. Как видно из рис. 3.24, образец, подвергнутый серии изотермических отжигов до температуры стеклования, имеет меньшую усадку при температуре стеклования по сравнению с образцом, не претерпевшим серии изотермических отжигов до температуры стеклования.

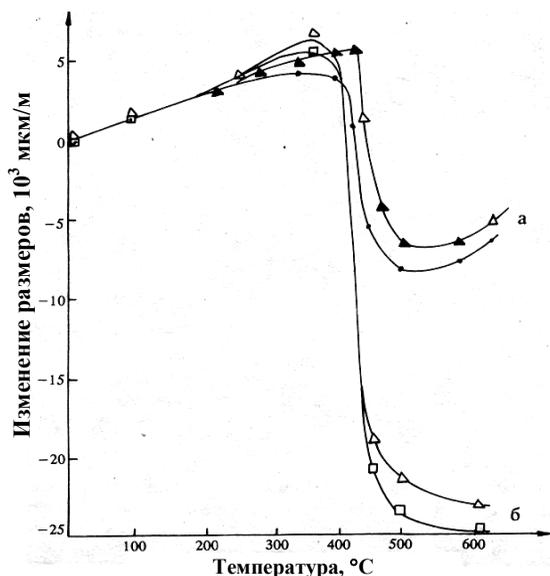


Рис. 3.24. Результаты изменения относительных размеров аморфных образцов, подвергнутых различной термообработке (соответственно для каждого образца): Δ, ▲ – относительное изменение размеров, соответствующее началу изотермического отжига; ■, □ – относительное изменение размеров, соответствующее концу изотермического отжига: а – образец, подвергнутый серии изотермических отжигов при температурах до $T_{\text{стекл}}$, б – образец, не подвергнутый таким термообработкам

На изменение относительных размеров образца должно оказывать влияние явление ползучести. Для того чтобы определить роль ползучести в изменении размеров материала из аморфного состояния, была проведена серия ТМА измерений с изотермическими отжигами в интервале температур 20 — 800 °С и нагрузок 0,01 — 0,1 МПа.

На рис. 3.25 представлены температурные зависимости скорости ползучести на установившейся стадии для аморфных образцов с нагрузками 0,01, 0,04 и 0,1 МПа. Из рисунка видно, что до нагрузок $\approx 0,04$ МПа ползучесть практически не проявляется, что позволяет исследовать процесс стеклования. Превышение этой нагрузки приводит к ползучести. Увеличение нагрузки до 0,1 МПа приводит к появлению скорости ползучести $\approx 0,03$ %/мин на установившейся стадии при температуре ≈ 450 °С.

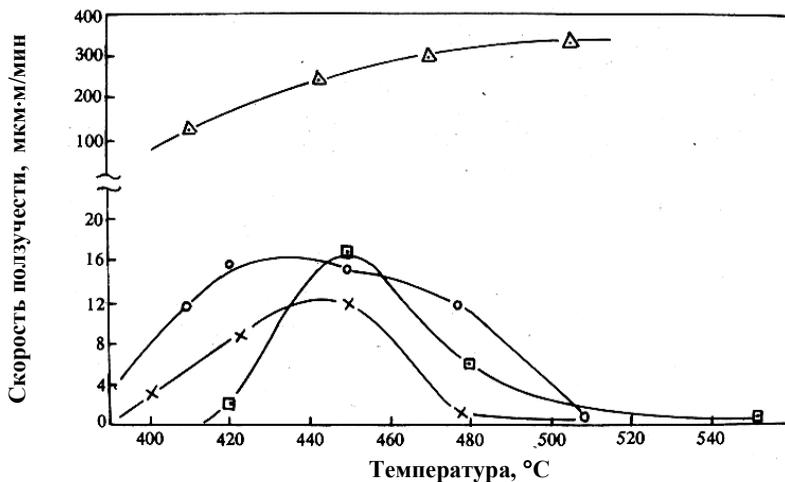


Рис. 3.25. Температурные зависимости скорости ползучести на установившейся стадии для аморфных образцов (с кислородным индексом 7,4) с нагрузками: × — 0,01 МПа; □ — 0,04 МПа; Δ — 0,1 МПа, и аморфного образца (с кислородным индексом 8,3) с нагрузкой 0,01 МПа (○)

Применение термоаналитических методов в исследованиях процесса образования сверхпроводника $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ из аморфной заготовки позволило получить следующие результаты.

- Выявлена возможность изменения в широком интервале концентраций содержания кислорода в аморфной керамике с помощью изотермических отжигов при $T < T_{\text{стекл}}$. Показано, что в аморфном состоянии в легированной оловом и свинцом керамике можно повысить содержание кислорода до значения кислородного индекса 8,4, которое является необходимым и достаточным условием для формирования фазы 2212 с высокими сверхпроводящими свойствами.

- Увеличение в аморфной керамике кислородного индекса от 7,4 до 8,4 приводит к смещению температуры стеклования от 410 до 490 °С, температуры предварительной кристаллизации от 450 до 510 °С, изменению энтальпии и энергии активации кристаллизации от 19,3 до 10,3 Дж/г и от 541 до 560 кДж/моль соответственно, повышению температуры плавления от 673 до 850 °С, увеличению КТЛР от 8×10^{-6} до $18 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при 400 °С.

- Увеличение температур стеклования и кристаллизации в насыщенной кислородом аморфной керамике позволяет проводить процесс деформации заготовок для ВТСП изделий при более высоких температурах ($T_{\text{стекл}} < T_{\text{деформ}} < T_{\text{крист}}$), что увеличивает пластичность оболочки при экструзии.

- В интервале температур 20 – 400 °С значения КТЛР (α) для аморфной насыщенной кислородом керамики приближаются к значениям α стандартных пластичных металлических материалов, применяемых в качестве оболочек в сверхпроводящих изделиях. Поэтому изготовление ВТСП изделий из аморфной керамики с повышенным кислородным индексом должно привести к лучшей совместимости КТЛР сердцевины и оболочки.

- Разделены эффекты изменений размеров аморфной ВТСП керамики с температурой, связанные с процессом стеклования, термическим расширением и ползучестью. Показано, что до нагрузок $\approx 0,04 \text{ МПа}$ ползучесть практически не проявляется. При увеличении нагрузки до 0,1 МПа скорость ползучести составляет $\approx 0,03 \text{ \%}/\text{мин}$ на установившейся стадии при температуре $\approx 450 \text{ °С}$.

Список литературы

1. Шестак Я. Теория термического анализа: Физико-химические свойства твердых неорганических веществ: Пер. с англ. М.: Мир, 1987.
2. Физическое металловедение / Под ред. Р. Канна; перевод с англ. под ред. И.И. Новикова. – М: Мир, 1968.
3. Сивухин Д.В. Термодинамика и молекулярная физика: Учеб. пособие для вузов. – 3-е изд., испр. и доп. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1990.
4. Кириянов К.В. Калориметрические методы исследования. Учебно-методический материал по программе повышения квалификации «Современные методы исследования новых материалов электроники и оптоэлектроники для информационно-телекоммуникационных систем». Нижний Новгород, 2007.
5. Журавлёв Л.Г., Филатов В.И. Физические методы исследования металлов и сплавов: Учебное пособие для студентов металлургических специальностей. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2004.
6. Альмяшев В. И., Гусаров В. В. Термические методы анализа: Учеб. пособие. – СПб: СПбГЭТУ (ЛЭТИ), 1999.
7. Майорова А.Ф. Термоаналитические методы исследования//СОЖ.- 1998. - №10. - С. 50-54
8. Thermal Analysis Review: Modulated DSC Compendium -Basic Theory and Experimental Considerations, 2007
9. TA Instruments Specialty Library
10. NETZSCH-Applications laboratory
11. NETZSCH Advanced Software// http://therm-soft.ru/pdf/Purity_r.pdf
12. Making Accurate DSC and MDSC® Specific Heat Capacity Measurements with the Q1000 Tzero™ DSC , TA Instruments Applications Brief TA310, 2007
13. ASTM E1269 “Specific Heat Capacity by Differential Scanning Calorimeter”, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 14.02
14. Hemminger W., Hohne G. Calorimetry. Weinheim etc.: Chemie, 1984.
15. ANSI/ FSTM E698 Standard test method for Arrhenius kinetic constants for thermally unstable materials
16. Чеботин В.М. Химическая диффузия в твердых телах. М.: Наука, 1989.
17. Силлен Р. Введение в термический анализ металлов // <http://www.ruscastings.ru/files/file50.pdf>
18. Статьи о применении термоанализа// <http://www.mtrus.com/lab/ta/methods/publications/>
19. Бойко Н.В. Изменение тонкой атомной структуры 12% хромистой стали при термомеханических воздействиях: Дисс. ... канд. физ.-мат. наук. М., 2004.
20. Евстохина И.А. и др. — СФХТ, 1992, Т. 5, № 8, С. 1499 — 1504.
21. И.А. Евстюхина, С.Г. Рудаков, Н.В. Бойко, Н.А. Кучерова Исследование фазовых превращений в $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ аморфной керамике методами термоанализа// <http://www.intertech-corp.ru/showitems.asp?itid=4>