

---

---

## МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

---

---

УДК 536 + 539.2

Л.В. Базюк, Н.В. Мещерякова

### Методи визначення ентальпії металів та сплавів (огляд)

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

У роботі розглянуто основні методи визначення ентальпії та її зміни для металів та сплавів на їх основі.

**Ключові слова:** метали, сплави, ентальпія, термофізичні властивості, теплоємність, калориметри.

L. V. Bazyuk, N. V. Meshcheryakova

### Methods of Determination the Enthalpy of Metals and Alloys (Review)

*Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,  
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

The general methods of definition of enthalpy and its change for metals and alloys based on them have been considered.

**Key words:** metals, alloys, enthalpy, thermophysical properties, thermocapacity.

*Стаття постуила до редакції 21.01.2011; прийнята до друку 25.02.2011.*

## I. Калориметрія

Якщо визначено температурну залежність істинної  $c_p(T)$  або середньої  $\bar{c}_p(T)$  теплоємностей, то відповідна зміна ентальпії металу визначається таким чином [1]:

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT = c_p(T_2 - T_1). \quad (1)$$

Дана формула досить точна, якщо в досліджуваному металі або сполуці не відбувається будь-який процес, наприклад фазове перетворення. Деякі методи визначення теплоємності дозволяють оцінити й тепловий ефект процесу, однак точність цих оцінок не завжди задовільна. У такому випадку необхідне безпосереднє визначення теплового ефекту процесу. Калориметри для безпосереднього визначення ентальпії та її зміни в основному зводяться до двох типів [2]:

• калориметри зі змінною температурою, у яких кількість тепла визначається за зміною температури калориметра;

• калориметри зі сталою температурою, у яких кількість тепла визначається за кількістю речовини, що змінює свій агрегатний стан (тверде тіло, яке топиться або рідина, що випаровується).

Калориметри першого типу засновані на використанні методу зсуву [2]. Цей метод застосовується у двох випадках. Перший з них полягає у визначенні зміни температури калориметра, якщо зразок, попередньо нагрітий до більш високої температури (*пряма калориметрія*) [2]. Зворотна калориметрія полягає у визначенні зміни температури калориметра, якщо калориметр нагрітий до більш високої температури. Кількість виділеного (поглиненого) при цьому тепла обчислюється за формулою [1]:

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT = c_p(T_2 - T_1), \quad (2)$$

де  $c_p$  – теплоємність калориметричного середовища;

$T_1$  і  $T_2$  – початкова та кінцева температура цього середовища.

При цьому передбачають, що відсутній теплообмін із зовнішнім середовищем. Для цієї мети поміщають калориметричну речовину, наприклад воду, в оболонку з великим термічним опором. Повної адіабатності домогтися не вдається, і виправлення на теплообмін здійснюють графічно (рис. 1).

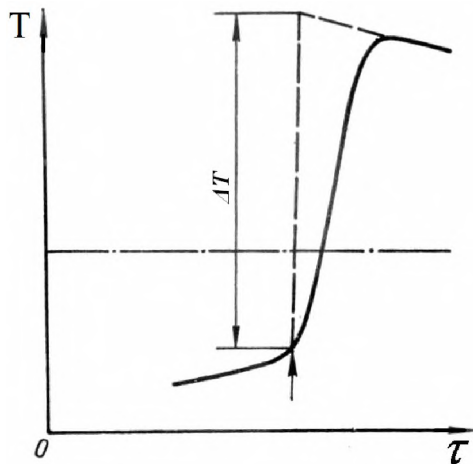


Рис. 1. Зміна температури калориметричної речовини при визначенні зміни внутрішньої енергії (стрілкою вказаний момент введення зразка, а крискованою лінією – температура навколишнього середовища) [1].

Водяний калориметер застосовують під час нагрівання досліджуваних зразків у вузькому інтервалі температур. Для розширення цього інтервалу в масивних калориметрах застосовують тверде калориметричне середовище, наприклад мідь, теплові властивості якої добре вивчені. Зразок нагрівають попередньо в печі, поміщеної над калориметром, і скидають у конусоподібне поглиблення масивного блоку. У масивному калориметрі можна виміряти значення ентальпії навіть за температури 3100 К.

Своєрідним зворотним калориметром зсуву (калориметром другого типу) є прилад Бівера [1], у якому деформований зразок розчиняється в розтопленій цині. При цьому тепло розчинення компенсує тепло, необхідне для розігріву зразка до температури рідкої цини. Менш достовірний спосіб базується на розчиненні деформованого й відпаленого металу у водних розчинах натрій бромід і бром, тому що малу приховану енергію деформації доводиться визначати як різницю двох більших теплот розчинення. Похибка у визначенні останніх перевищує шукану величину.

Прикладом калориметра другого типу є льодяний калориметер [1], у якому визначається маса льоду, що розтопився на початку досліду під

впливом теплового ефекту досліджуваного процесу. Ізотермічний калориметер не акумулює енергію у формі тепла, а забезпечує дуже швидкий теплообмін. Для такого калориметра характерна деяка термічна інертність, що заважає вивченню процесів, які відбуваються у вузькому часовому інтервалі.

Таким чином, метод змішування, який застосовується для визначення сумарної кількості тепла при оборотних і необоротних процесах, і є класичним багаторазовим виміром за різних температур для визначення ентальпії металів [1]. Після математичної обробки результатів вимірів температурна залежність ентальпії часто має вигляд поліному [2]. Основна перевага методу полягає в тому, що температура калориметра залишається близькою до кімнатної, тому що нагріванню до високих температур піддається лише зразок. Для виміру малих теплових ефектів метод змішування не застосовують, тому що теплоємність калориметру значно перевищує теплоємність зразка й температура калориметру змінюється недостатньо для забезпечення точності вимірів [1].

Мікрокалориметер Тіана–Кальве ґрунтується на вимірюванні теплового потоку. Тепло, що виділяється в зразку, швидко розсіюється в калориметрі з великою кількістю термопар, розташованих у просторі навколо зразка так, що теплообмін між зразком і масою речовини калориметра здійснюється в основному лише через термопари (рис. 2). Це дозволяє вимірювати невеликі теплові потоки. Величина, яка при цьому реєструється представляє не загальну кількість тепла, а теплову потужність.

Таким чином, мікрокалориметер Тіана–Кальве дозволяє в певній мірі вивчати теплові ефекти та їх тимчасовий розподіл; крім того, вимірювати диференціально, що значно підвищує їхню чутливість [1].

Розроблено автоматизований варіант мікрокалориметра з повною компенсацією теплового ефекту за допомогою ефекту Пельтьє (рис. 3). Його застосовують для досліджень екзотермічних і ендотермічних процесів, що протікають у часі (рис. 4) [1].

Широко застосовується в металофізиці мікрокалориметер Бореліуса [1]. Теплообмін між зразком і термостатом з постійною температурою здійснюється через термобатарею, що відіграє роль термічного опору [1]. Реєструється різниця температур між зразком і термостатом. Швидкість виділення тепла визначається за формулою [1]:

$$\frac{1}{M} \frac{dQ}{d\tau} = \frac{r}{W} f(\tau) = \left[ 1 + Wc_p \frac{d \ln f(\tau)}{d\tau} \right], \quad (3)$$

де  $r$  – чутливість приладу, що реєструє термо-ЕРС батареї;

$W$  – термічний опір.

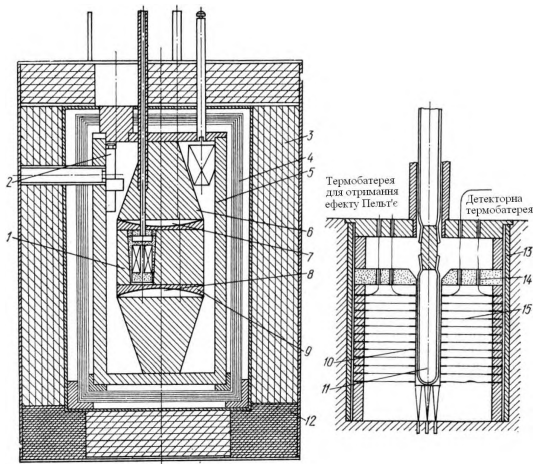


Рис. 2. Схема мікрокалориметра Тіана-Кальве [1]: 1 – термостатований блок; 2 – гальванометр; 3 – теплоізоляційний кожух; 4 – система радіаційних екранів; 5 – теплопровідний блок; 6 – теплопровідний корпус; 7, 8 – теплові лінзи; 10 – калориметрична комірка; 10 – спія термопари; 11 – ампула зі зразками; 12 – опора; 13 – теплопровідний циліндр; 14 – теплоізолятор; 15 – термобатерея.

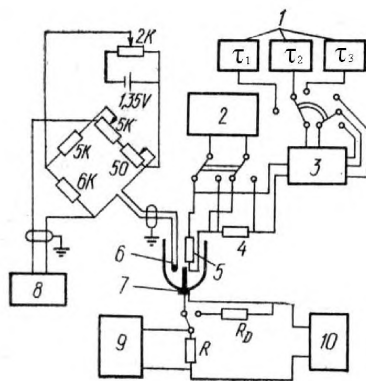


Рис. 3. Електрична схема мікрокалориметра Канбура і Джонсона [1]: 1 – таймери; 2 – потенціометр; 3, 10 – кулонометричні джерела струму; 4 – еталонний опір; 5 – нагрівач; 6 – термістор; 7 – охолоджувач; 8 – нульдетектор; 9 – цифровий вольтметр.

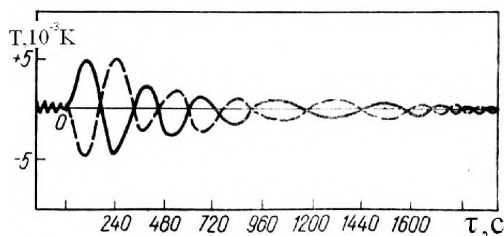


Рис. 4. Зміна температури всередині мікрокалориметра [1] (суцільні лінії – екзотермічний процес; крисковані лінії – ендотермічний процес).

Висока чутливість мікрокалориметру дозволяє використати його для вивчення кінетики повернення та рекристалізації міді й алюмінію при відпалі після пластичної деформації [1].

Основні труднощі при цьому полягають в дотриманні сталості температури термостату. У калориметрі Бореліуса застосовується термостат, що використовує сталість температури кипіння рідин за постійного тиску [1]. Найменші коливання температури термостата будуть зареєстровані як зміни  $f(\tau)$ . Тому для спрощення методики Вефером розроблений диференціальний варіант [1].

Мікрокалориметри дозволяють точно визначити часовий спектр теплових ефектів процесів, що повільно протікають за температур, близьких до кімнатної. Загальним недоліком квазіізотермічних калориметрів є необхідність дотримуватися сталості температур. Тому устава для кондиціонування повинна бути надійною. Певні труднощі виникають при вивченні початкових стадій процесів, що протікають за логарифмічними, експоненціальними або гіперболічними законами, коли швидкість процесу спочатку максимальна [1]. Обмежена і температурна межа зазначених приладів.

Точність і чутливість калориметрів підвищується зведенням до мінімуму впливу калориметричного середовища. Для цього зразок помішають у вакуум, оточивши його так званою калориметричною піччю, температура якої підтримується рівною температурі зразка. За однакової швидкості нагрівання калориметричної печі й зразка, наприклад, за рахунок внутрішнього нагрівача, тепло, виділене в результаті протікання процесу, майже повністю витрачається на нагрівання зразка й лише незначна його частина відводиться на розігрів деталей кріплення зразка. Невелика частина енергії спрямовується на нагрівання самого нагрівача і його підкладки, але ця частина незначна й становить не більше 2% загальної підведеної енергії. Для вивчення теплового ефекту необоротного процесу виробляється дворазове нагрівання зразка й реєструється залежність  $T = f(\tau)$ . Тепловий ефект оцінюється за різницею температур, визначених під час першого й другого нагрівання. Для розрахунку кількості тепла, що виділяється, необхідно знати масу зразка і його середню теплоємність, тобто розрахунок проводять за формулою (1), але точність визначення зростає внаслідок значного зменшення невеликих теплових втрат. Для вивчення малих теплових ефектів такі способи також мало придатні, тому що шукана величина залишається значно меншою за вимірювані. Крім того, з'являються додаткові похибки, пов'язані з викривленням кривих  $T = f(\tau)$  за рахунок зміни швидкості нагрівання зразка.

Серед нестационарних методів калориметрії особливе місце займають методи, що здійснюються за допомогою скануючих калориметрів [1]. Інтенсивний розвиток скануючої калориметрії викликано її надзвичайною швидкістю та інформативністю. До цього слід додати й дуже

широкий вибір обладнання: від найпростіших приладів, що дозволяють визначити температурні інтервали та знак зміни ентальпії, до досконалих устав, що забезпечують високу точність виміру малих теплових ефектів при віддалі кристалічних дефектів у металах.

## II. Напівкількісні методи

Найбільше поширення при дослідженні розподілу теплових ефектів одержали термографічні методи. Характерною рисою цих методів є реєстрація температурних змін досліджуваного зразка при безперервній зміні температури. Термографічні методи покладені в основу більшості сучасних видів термічної аналізи (ТА) і полягають у дослідженні характеру змін температури тіла внаслідок внутрішніх перетворень. Термічна аналіза дозволяє виявляти незначні теплові ефекти й допомагає розширити уявлення про природу багатьох процесів.

*Метод диференціальної термічної аналізи (ДТА) [1]* дозволяє реєструвати залежність  $\Delta T = f(\tau)$ . ДТА добре описує спектр розподілу теплових ефектів, але має неповну інформативність у визначенні характеру процесу. ДТА дозволяє оцінити тепловий ефект. Він має високу чутливість до змін температури і застосовується для виявлення малих теплових ефектів, а також для вивчення розподілу теплових ефектів за температурами  $\Delta T = f(\tau)$ . В останньому випадку зразки нагріваються за заздалегідь заданою програмою (в основному нагрівання зі сталою швидкістю).

*Метод Осмонда [1]* реєструє залежність  $T = f(\tau/T)$ , де  $\tau/T$  – величина, обернена швидкості нагрівання. Цей метод дозволяє детально вивчати розподіл теплових ефектів, визначити їхній знак, варіантність і швидкість протікання процесу, проводити напівкількісне визначення теплоємностей матеріалів.

*Термічна аналіза за похідною температури dTA [1]* реєструє залежність  $dT = f(\tau)$  і, зберігаючи всі переваги прямого запису, дозволяє підсилити зміни нахилу кривих, тобто підвищити чутливість методу й більш строго визначити інтервал теплових ефектів.

*Термічна аналіза, що реєструє залежність  $T = f(dT)$  [1]*. Вона відрізняється високою чутливістю й дозволяє досліджувати температурний розподіл теплових ефектів.

Інформативність термічної аналізи підвищується при заданні певного закону зміни температури, наприклад, під час нагрівання з постійною швидкістю. Сучасні устами для термічної аналізи мають програмне керування й зміна температури реєструється автоматично, що робить термічну аналізу оперативним засобом вивчення важливих фізичних властивостей матеріалів. На рис. 5 приведено схему автоматичного приладу Руперта [1].

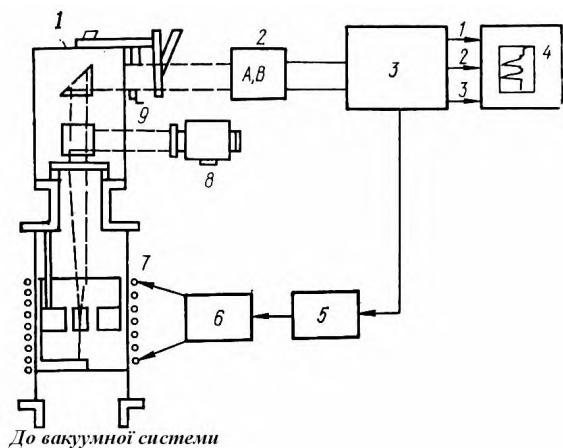


Рис. 5. Блок-схема автоматичного приладу Руперта [1]: 1 – оптична система; 2 – фотодіоди; 3 – блок термічної аналізи; 4 – двопроменевий запам'ятовуючий осцилограф; 5 – регулятор потужності; 6 – індукційний нагрівач; 7 – піч; 8 – пірометр; 9 – ірисова діафрагма.

Важливу роль у підвищенні чутливості термічної аналізи відіграють сучасні способи визначення температури: термопари, термометри опору, фотоелектричні давачи та ін. Визначення температури за ДТА на обох зразках поперемінно за допомогою одного фотоелектричного давача значно розширює можливості термічної аналізи, особливо в інтервалі високих температур.

Груба оцінка теплових ефектів при фазовому перетворенні проводиться на основі формули (1) за максимальною різницею температур, фіксованих на термограмі, якщо відомо середню теплоємність  $C_p$  зразка. Така оцінка дає занижене значення  $\Delta H$ , тому що зовсім не враховує теплові втрати. Оцінка певною мірою поліпшується, якщо екстраполювати запис  $\Delta T$  на термограмі до початку тепловиділення, приймаючи за основу закон охолодження Ньютона. Теплові ефекти оцінюються і за площами термограм. Наприклад, якщо при диференціальному записі нехтувати різною теплоємністю зразка й еталону і теплообміном між ними, то всі відхилення диференціальної кривої від прямолінійного напрямку можна віднести до теплового ефекту за рахунок протікання процесу. Отримане відхилення із установленим ступенем точності може бути прийняте пропорційним тепловому ефекту [1]:

$$Q = \int_{\tau_1}^{\tau_2} k_{np} ds, \quad (4)$$

де  $\tau_2, \tau_1$  – проміжок часу протікання процесу;  
 $k_{np}$  – коефіцієнт пропорційності, встановлений вимірюванням на об'єкті з відомим тепловим ефектом:  $k_{np} ds = dQ/ds$ ;  
 $ds$  – елементарна площа, утворена відхиленням диференціального запису за час  $dT$ .

Абсолютне відхилення диференціальної кривої сильно залежить від зовнішніх факторів і результати значно кращі при порівнянні двох

різних ефектів (відомого й невідомого) на одній і тій же термограмі. Однак, величини, якими доводиться нехтувати, досить великі, і такого роду оцінки носять лише напівкількісний характер.

Об'єктивні дані про кількість теплоти, поглиненої або виділеної внаслідок протікання певного процесу, дають тільки калориметричні методи дослідження. Для зближення ДТА з калориметрією зразки міді, деформовані волочинням, а еталонні дроти обмотують навколо мікронагрівачів. До зразка й еталону прикріплюють спаї диференціальної термопари (рис. 6) і визначають потужність додаткового обігріву еталону для підтримки його температури, рівній температурі досліджуваного зразка.

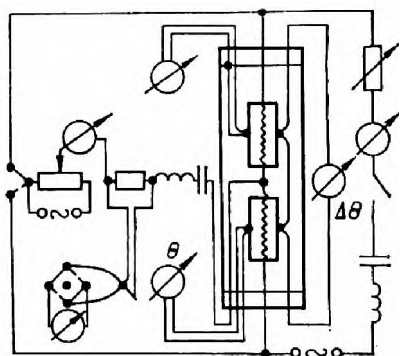


Рис. 6. Схема устави Люке.

Однак у цьому випадку не реалізуються адіабатичні умови нагрівання. Цей недолік певною мірою усунений у схемі (рис. 7), що ґрунтується на вимірі енергії, яка витрачається на додатковий обігрів еталонного зразка за умови підтримки нульової різниці температур між

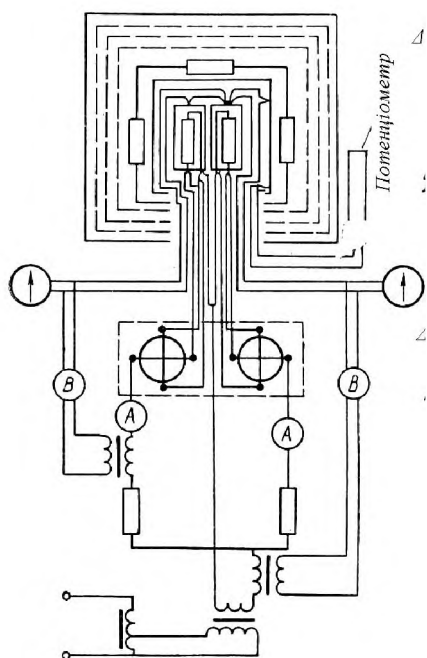


Рис. 7. Схема диференціального скануючого калориметра Клербро.

еталонним і досліджуваним зразками, поміщеними в адіабатичні умови (теплообмін між зразками зведений до мінімуму). Тепловий ефект приймається рівним інтегралу потужності додаткового обігріву. Досить точно визначається сумарний тепловий ефект. За зміною положення першого піку теплового ефекту для ніколу була визначена енергія активації процесу анігіляції вакансій. Цей спосіб менш достовірний при вивченні спектру процесів, тому що безумовними є переключування розподілу теплових ефектів за рахунок неоднакового обігріву зразків: досліджуваний зразок нагрівається рівномірно й одночасно по всьому об'єму за рахунок енергії, виділеної в результаті процесу, що протікає, а додатковий обігрів еталонного зразка виробляється поступово з перепадом температури. Тому, необхідно форсувати додаткове нагрівання для дотримання нульової різниці температур на поверхні зразка й еталону.

Якщо зразок обігрівується за допомогою внутрішнього нагрівача джоулевим теплом, то тепловим потоком через верхні й нижні основи нагрівача можна знехтувати. Еквіпотенціальні поверхні, для яких температура одноманітна, являють собою циліндри, віссю яких служить вісь зразка. Нехай тепловий потік від нагрівача проходить через два циліндри з радіусами  $r$  і  $r+dr$  і довжиною  $L$  (напрямок потоку перпендикулярно осі циліндрів). Відповідно до закону Фур'є:

$$J = \lambda_s d(\Delta T)/dr, \quad (5)$$

де  $s$  – поверхня нескінченно близьких циліндрів;  $d(\Delta T)$  – різниця температур між циліндрами;  $S = 2\pi rL$ , тоді  $J = 2\lambda\pi L d(\Delta T)/dr$ .

Відповідно,

$$\frac{2\lambda\pi L}{J} dT = \frac{dr}{r}, \quad (6)$$

$$\frac{2\lambda\pi L}{J} dT = \int_{r_1}^{r_2} \frac{dr}{r} = \ln \frac{r_2}{r_1}, \quad (7)$$

де  $\Delta T$  – різниця температур між внутрішньою й зовнішньою стінками зразка;

$r_1$  і  $r_2$  – відповідно внутрішній і зовнішній радіуси зразка.

Між  $\Delta T$  та внутрішнім і зовнішнім радіусом зразка існує така залежність:

$$\Delta T = \frac{J}{2\lambda\pi L} \ln \frac{r_2}{r_1} \quad (8)$$

На рис. 8а показано температурну залежність  $\Delta T$  для зразків з міді й ніколу при  $r_1 = 0,2$  см,  $r_2 = 1$  см,  $L = 5$  см і теплової потужності, виробленої нагрівачем,  $Q/\tau = 12$  кал/с. Для зразків із кварцу варто враховувати похибки, пов'язані з теплопровідністю кварцового чохла, у який поміщений нагрівач. Ця похибка (рис. 8б) для кварцового чохла з товщиною стінки 0,5 мм досить істотна. При вимірах не враховувалися похибки, обумовлені несиметричним розташуванням зразків. Вони визначаються при повторному нагріванні.

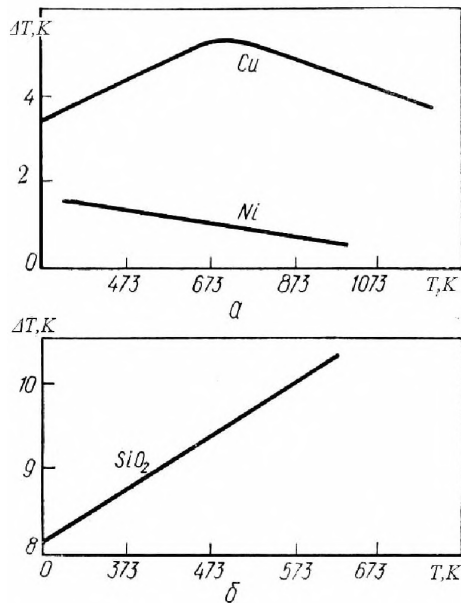


Рис. 8. Температурна залежність зміни температури для зразків: а – з міді та ніколу; б – із кварцу.

Таким чином, термографічні методи досить об'єктивні при вивченні розподілу теплових ефектів, але недостатньо надійні в їхній оцінці. Калориметрія дозволяє досить точно визначати теплові ефекти, але температурні або тимчасові спектри при цьому перекручені. Природним виходом для кількісного вивчення спектру теплових ефектів є сполучення калориметричних і термографічних методів. Однак вимірювання теплових ефектів роздільно на калориметричній і термографічній апаратурі не дає добре співставлених результатів, оскільки експерименти проводяться в різних умовах. Для усунення цього недоліку калориметричне дослідження проводять у два етапи. *Перший етап* – кількісна диференціальна термічна аналіза (реєструється залежність  $\Delta T = f(\tau)$  під час квазіадіабатних умов, що дозволяє одержати об'єктивну картину розподілу теплових ефектів за температурами). *Другий етап* – визначаються теплові ефекти відтворенням під час повторного нагрівання залежності  $\Delta T = f(\tau)$  за рахунок додаткового обігріву еталонного зразка. Тепловий ефект дорівнює енергії, витраченої на додатковий обігрів. Повторне нагрівання виробляється з тією ж швидкістю, що й при одержанні термограми. Якщо відтворити тільки найбільш характерний пік, то загальний тепловий ефект оцінюється порівнянням площ термограм. Точність визначення у такому випадку  $\pm 30\%$ .

Таким чином, у результаті двох етапів вимірів інформація про теплові ефекти отримується у вигляді двох залежностей:  $\Delta T = f(\tau)$  і  $\Delta(W/\tau) = f(\tau)$ . Кінцевий результат виходить при спільній оцінці цих кривих, тобто приведенням до кількісної відповідності теплових ефектів, що описуються термограмою.

На рис. 9 показана термограма, що відтворена при повторному нагріванні досліджуваного й сталонного зразків, і графік, що зображує витрачену при цьому енергію постійного струму. Для побудови об'єктивної калориметричної кривої необхідно привести скалю кожної ділянки термограми у відповідність із графіком  $\Delta(W/\tau) = f(\tau)$ .

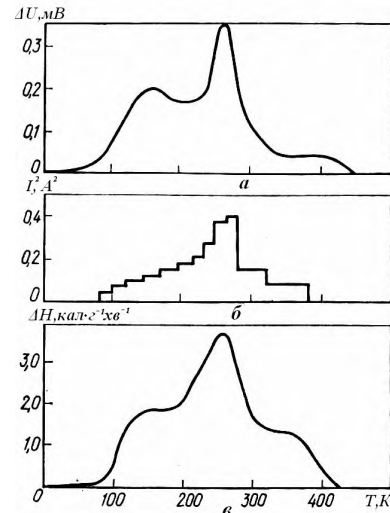


Рис. 9. Теплові ефекти під час нагрівання загартованої сталі Ст 60 [1].

Створено високочутливу калориметричну апаратуру, що дозволила значною мірою автоматизувати трудомісткий процес одержання інформації про теплові ефекти (рис. 10).

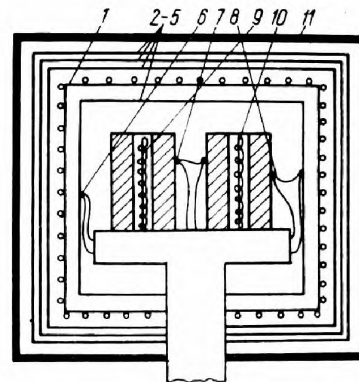


Рис. 10. Схема диференціального вакуумного калориметру для визначення малих значень теплових ефектів: 1 – нагрівач; 2 – 5 – відбиваючі екрани; 6 – 8 – термопарі; 9 – 10 – мікронагрівачі; 11 – водне охолодження [1].

Недоліками способу є необхідність проведення дослідження у два етапи, значні витрати часу та зіставлення залежностей і одержання функцій  $dQ/dT$ , що описують теплові ефекти та їх правильний розподіл у температурному інтервалі. Термограма може спотворюватися при недостатньо симетричному розташуванні зразків. У цьому випадку для оцінки теплових ефектів необхідно зробити третє нагрівання, визначити експериментальний нуль і внести розрахунковим шляхом відповідні корекції у функцію  $Q(T)$ .

### III. Автоматична обробка експериментальних даних

Для визначення теплових ефектів і їхнього розподілу безпосередньо в ході одного експерименту виміри виконуються одночасно на трьох зразках (одному досліджуваному й двох еталонних), які розміщені в термостаті, що підтримує квазіадіабатні умови.

Між досліджуваним і одним з еталонних зразків підтримується постійно нульова різниця температур і вимірюється потужність додаткового обігріву еталонного зразка, тобто різниця потужностей обігріву досліджуваного й даного еталонного зразка. Між досліджуваним й другим еталонним зразками підтримується рівність потужностей обігріву й вимірюється різниця температур. Схема вимірів представлена на рис. 11.

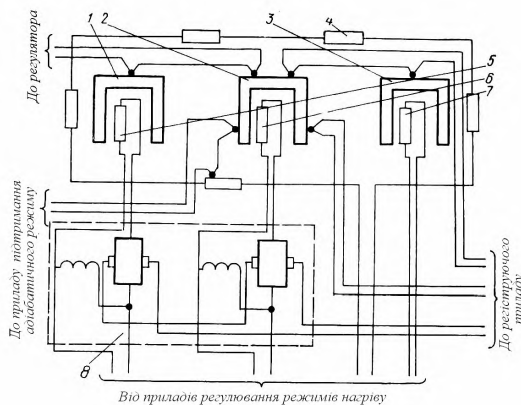


Рис. 11. Схема приладу для одночасного дослідження теплових ефектів і їх розподілу: 1 – 3 – зразки; 4 – нагрівач; 5 – 7 – мікронагрівачі; 8 – вимірювач потужності [1].

Так як вимірювання обох параметрів, що моделюють значення й розподіл теплових ефектів, відбувається одночасно, то реєструється дві залежності:  $\Delta T = f(\tau)$  і  $\Delta(W/\tau) = f(\tau)$ , що несуть повну інформацію про теплові ефекти. Спосіб зберігає диференціальний принцип вимірювання, тому він застосовується для вивчення малих теплових ефектів і за чутливістю не поступається перед іншими диференціальними методами. Крім того, цей спосіб дозволяє побудувати повністю автоматичне обладнання для дослідження теплофізичних властивостей металів і сплавів. Для виміру різниці потужностей обігріву використовується диференціальний ваттметр. Але автоматична реєстрація істинних значень  $dQ/dT$  при цьому незначна.

Таким чином, автоматична реєстрація залежностей  $\Delta T = f(\tau)$  і  $\Delta(W/\tau) = f(\tau)$  дозволяє досліджувати одночасно дві різні величини, що моделюють шукану величину (зміну ентальпії).

Для досить чіткого безперервного порівняння розглянутих величин необхідно ввести змінне

запінювання однієї з них, тобто синхронізацію вимірюваних величин. Змінне запінювання може бути модельоване й коректуватися безупинно в ході експерименту. Але запінювання в багатьох випадках можна прийняти постійним. Похибки, що пов'язані з таким припущенням, незначні – похибки другого порядку. Таким чином, автоматичною апаратурою реєструється одна результуюча крива  $dQ/dT$ , отримана під час автоматичного порівняння залежностей  $\Delta T = f(\tau)$  і  $\Delta(W/\tau) = f(\tau)$ . Форма цієї кривої відповідає істинному розподілу теплових ефектів, а масштаб пропорційний їхньому значенню.

При дослідженні малих теплових ефектів істотними стають похибки, обумовлені не цілком симетричним розташуванням зразків у термостаті, тобто не цілком однаковими умовами обігріву. Ці похибки, а також «нуль» приладу й апаратний нуль визначаються при проведенні експериментів з трьома еталонними зразками з того самого матеріалу. Виконується кілька експериментів при різному розташуванні зразків у термостаті. Тимчасова або температурна залежність похибок моделюється за допомогою функціонального приладу й безупинно алгебраїчно сумується з результатом вимірів. Процес визначення похибок аналогічний виміру теплових ефектів у тому розумінні, що вимірюється одночасно і різниця температур між однією парою зразків і різниця потужностей між іншою парою зразків.

Таким чином, даний спосіб дозволяє повністю автоматизувати дослідження й одержувати інформацію про теплові ефекти з високою точністю, тобто результати вимірів правильно відбивають не тільки значення, але й розподіл теплових ефектів. На основі цього способу створено автоматичне обладнання для визначення одночасно й інших теплофізичних властивостей, наприклад теплоємності або теплопровідності. Таке обладнання дозволяє одержати також термограму високої якості за кожним з описаних вище варіантів.

У диференціальних калориметрах зразки являють собою циліндри; їх нагрівають одночасно за допомогою введених у внутрішні порожнини ідентичних мікропечей. У процесі нагрівання між зразком і еталонним виникає деяка різниця температур, яка характеризує кількісно температурну залежність швидкості процесів, що відбуваються при цьому.

Таким чином, існує зв'язок між різницею температур зразків і різницею їхніх внутрішніх енергій [1]:

$$W(\tau) = A \left[ \Delta T(\tau) + \alpha \frac{d\Delta T(\tau)}{d\tau} \right]. \quad (9)$$

Рівняння (9) є рівнянням, що аналогічне рівнянню Тіана [1].

Отже, вимірюючи різницю температур зразків у кожний момент часу, за формулою (9) знаходять

розподіл потужності теплового ефекту за часом (температурою). Інтегруючи рівняння (9), одержують значення теплового ефекту в деякому часовому інтервалі [1]:

$$Q \int_{\tau_1}^{\tau_2} W(\tau) d\tau \quad (10)$$

На рис. 12 показано зміну швидкості тепловиділення ніколу (99,6%) залежно від температури нагрівання зі швидкістю 6 К/хв. і дійсний розподіл швидкості виділення прихованої енергії деформації за температурою. Стрілкою зазначений перепад температур на зовнішній і внутрішній поверхні еталону.

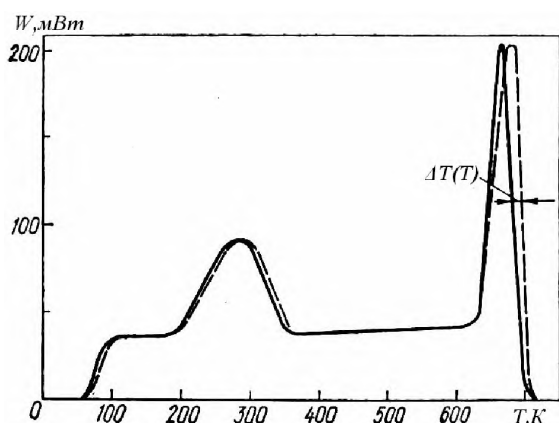


Рис. 12. Температурна залежність швидкості виділення енергії під час нагріву ніколу, деформованого крученням ( $nd/L=1,87$ ):  $n$  – число обертів;  $d$  – діаметр;  $L$  – довжина (суцільні лінії – за даними роботи [1]; кришковані лінії – перерахунок за формулою (9)).

Обробка експериментальних даних є досить важким завданням. Тому на практиці зручні мікрокалориметри, до керуючих та реєструючих систем яких введено пристрої, що забезпечують автоматичну корекцію результатів протягом експерименту. Так, низькотемпературний скануючий мікрокалориметер містить калориметер, а також системи автоматичного керування й реєстрації теплових ефектів. Власне калориметер (рис. 13) складається з масивної мідної посудини, оточеної термостатуючими екранами та поміщеної під вакуумний ковпак, де створюється розрідження до  $133,3 \times 10^{-6}$  Па. У середині калориметричної посудини на теплоізоляційних підставках містяться циліндричні еталонний і досліджуваний зразки із внутрішніми мікронагрівачами. Як одне ціле з калориметричною посудиною виконаний масивний мідний стрижень, вільний кінець якого через сільфонне ущільнення виводиться з-під вакуумного ковпака й занурюється в посудину з рідким азотом. Ця посудина за допомогою виконавчого механізму може переміщатися уздовж стрижня й у такий спосіб змінювати глибину його занурення в азот,

чим забезпечується регулювання заданого температурного режиму експерименту. Для цього ж служить піч опору, встановлена безпосередньо на поверхні калориметричної посудини, у якій містяться давачи температури, різниці температур еталонного й досліджуваного зразків і різниці температур адіабатної оболонки й еталонного зразка, що служать джерелами сигналів для відповідних систем керування й реєстрації процесів.

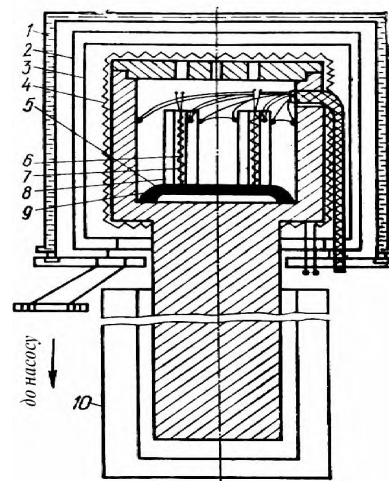


Рис. 13. Схема низькотемпературного калориметра [1]: 1 – вакуумний ковпак; 2, 3 – захисні екрани; 4 – піч опору; 5 – теплоізоляційна підставка; 6 – зразок; 7 – еталон; 8, 9 – мікронагрівачі; 10 – кріостат.

Автоматичний калориметер АКДС-1300 для визначення малих теплових ефектів містить термостат, програмні задаючі і реєструючі пристрої, пристрій додаткового обігріву зразків, блок підсумовуючої схеми, блок вимірювача температури й потужності додаткового обігріву, що реєструє пристрій. Відмінною рисою калориметра є те, що в нього з метою підвищення точності вимірювання додатковий давач різниці температур, підключений до входу блоку виміру температур та корелятор, до входів якого підключені блоки вимірювача різниці температур і блоки вимірювача потужності, причому вихід корелятора паралельно з виходом потенціометра підключений до входу блоку підсумовуючої схеми. Це дозволяє автоматично вводити в результати вимірів виправлення  $\Delta T(\tau)$ , тобто автоматично одержувати дійсний розподіл швидкості виділення енергії за температурою в зразку, не використовуючи досить трудомістких обчислень.

Автоматичний калориметер АКДС-1300 дозволяє одночасно з реєстрацією теплових ефектів проводити реєстрацію температурної залежності теплоємності еталонного зразка.

Калориметер АКДС-1300 дозволяє робити експеримент у вакуумі або в інертному газі. Передбачено програмне нагрівання еталонного й досліджуваного зразків зі швидкостями 0,0167;



0,021; 0,042; 0,083; 0,167 K/c в інтервалі робочих температур від кімнатної до 1300 K або здійснення ізотермічної витримки. Роздільна здатність калориметера АКДС-1300 дозволяє вимірювати мінімальні теплові ефекти порядку 40 Дж/кг.

Автоматичний термоаналізатор дозволяє одночасно визначати зміну ентальпії, об'єму та їхніх похідних: теплоємності,  $c_p = dH/dT$ , коефіцієнта термічного розширення,  $\beta_\tau = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT}$ , коефіцієнта стиску  $\chi_m$  та проводити їх автоматичну аналізу.

В основному термодинамічні величини й види процесів у матеріалах визначаються за допомогою нескладних перетворень та логічних схем, що широко застосовуються в автоматичних пристроях для дослідження матеріалів.

## Висновки

Для безпосереднього визначення теплового ефекту процесу використовують калориметри зі змінною та постійною температурою. Найбільш поширеними сучасними методами визначення ентальпії є термографічні методи аналізу.

## Література

1. **Лариков Л.Н.** Структура и свойства металлов и сплавов. Справочник: Тепловые свойства металлов и сплавов [для научн. работников, инжен. и констр., работ. в области физики тв. тела, физ. металлург., механики, физикохимии, технологии неорг. материалов, а также для препод. и студ. старших курсов техн. факультетов] / Л.Н. Лариков, Ю.Ф. Юрченко. – Київ: Наук. думка, 1985. – 438с.: 75 ил., 294 табл., приложения: с. 400–413. – Библ. список: с. 414–430 (317 назв).
2. **Мозберг Р.К.** Материаловедение: учеб. пособие [для студ. техн. вузов] / Рудольф Карлович Мозберг. – [2-е изд. перераб.]. – Москва: Высш. шк., 1991. – 448с.: 188 ил., 43 табл. – ISBN 5-06-001909-8.

*Базюк Л.В.* – викладач кафедри неорганічної та фізичної хемії.

*Мещерякова Н.В.* – магістрант кафедри неорганічної та фізичної хемії.

### Рецензент

*Сіренко Г.О.* – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.