

механической прочностью. Структурные изменения (наклеп), возникшие при изготовлении проволоки (волочение), должны быть устранены термообработкой до начала измерений.

1.8. Дифференциальный термический анализ

Метод дифференциального термического анализа (ДТА) основан на сравнении термических свойств образца исследуемого вещества (s) и термически инертного вещества (r), принятого в качестве эталона (рис. 1.55). Регистрируемым параметром в дифференциальном методе служит разность их температур $\Delta T = T_s - T_r$, измеряемая при нагревании или охлаждении образца с постоянной скоростью, которая может быть представлена в виде функции температуры эталона $\Delta T(T)$ так, как это представлено на рис. 1.56.

В качестве эталона берется вещество, не имеющее в исследуемом интервале температур фазовых превращений. Тогда в отсутствие фазовых превращений в образце значение $\Delta T=0$. Графически функция $\Delta T(T)$ в методе ДТА представляет собой прямую, параллельную оси абсцисс (базовая линия).

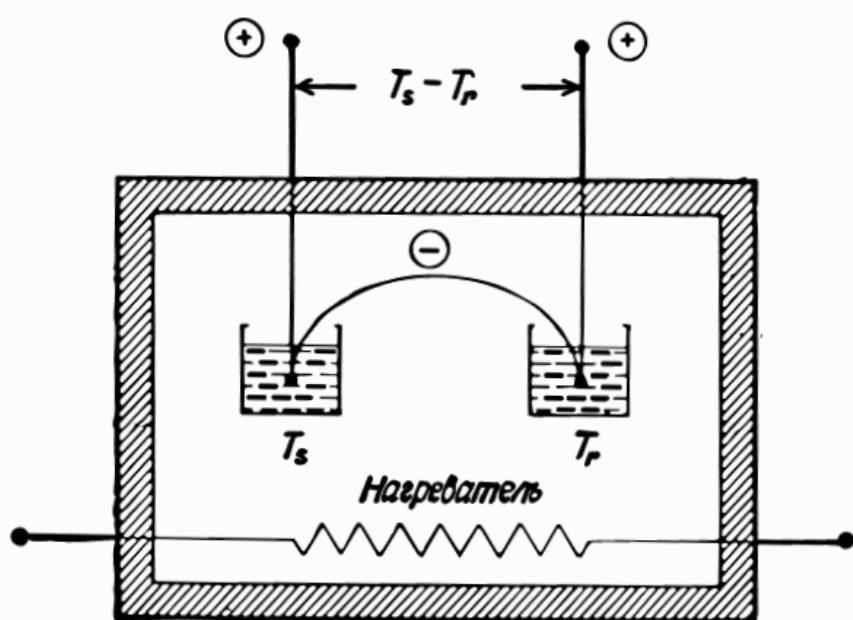


Рис. 1.55. Схема метода ДТА. Температура образца T_s и эталона T_r

Изменения температуры образца относительно эталона вызываются различными фазовыми превращениями поскольку, поскольку эти превращения сопровождаются поглощением или выделением тепла.

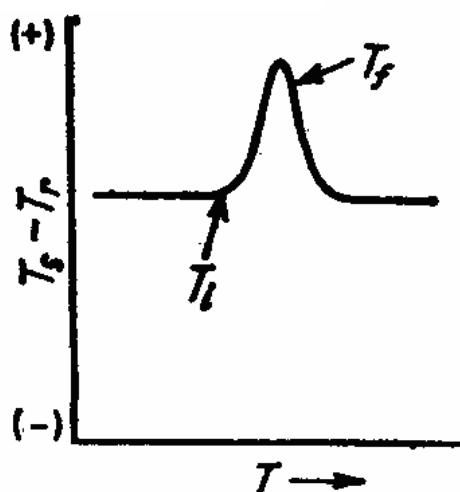
В термическом анализе, в отличие от ДТА, определяется зависимость температуры образца от времени при постоянной скорости нагрева (рис. 1.56). Заметим, что разность двух величин, в данном случае ΔT , может быть измерена с большей точностью, чем сами эти величины (температуры образца T_s и эталона T_r).

Термический анализ



Дифференциально-термический анализ

Экзотермическое превращение



Эндотермическое превращение

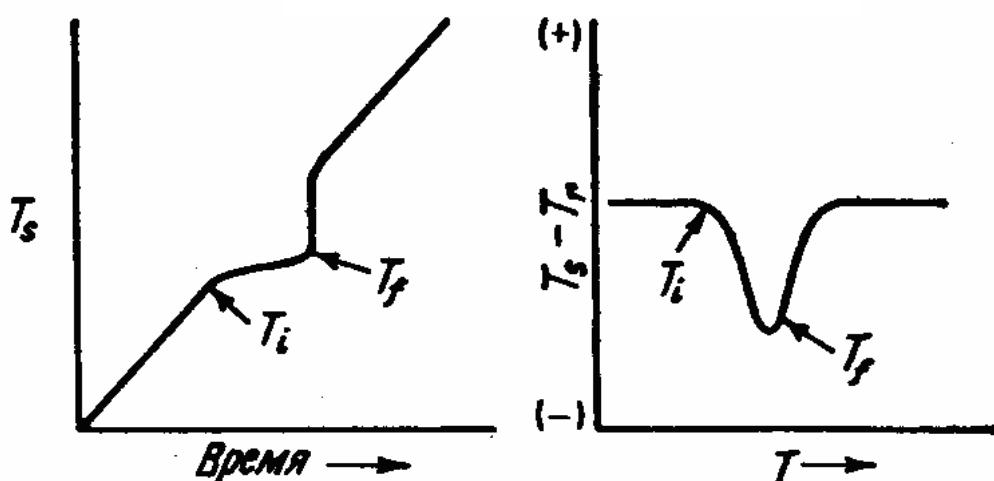


Рис. 1.56. Сравнение методов термического анализа и ДТА
(T_i и T_f – температуры начала и конца превращения)

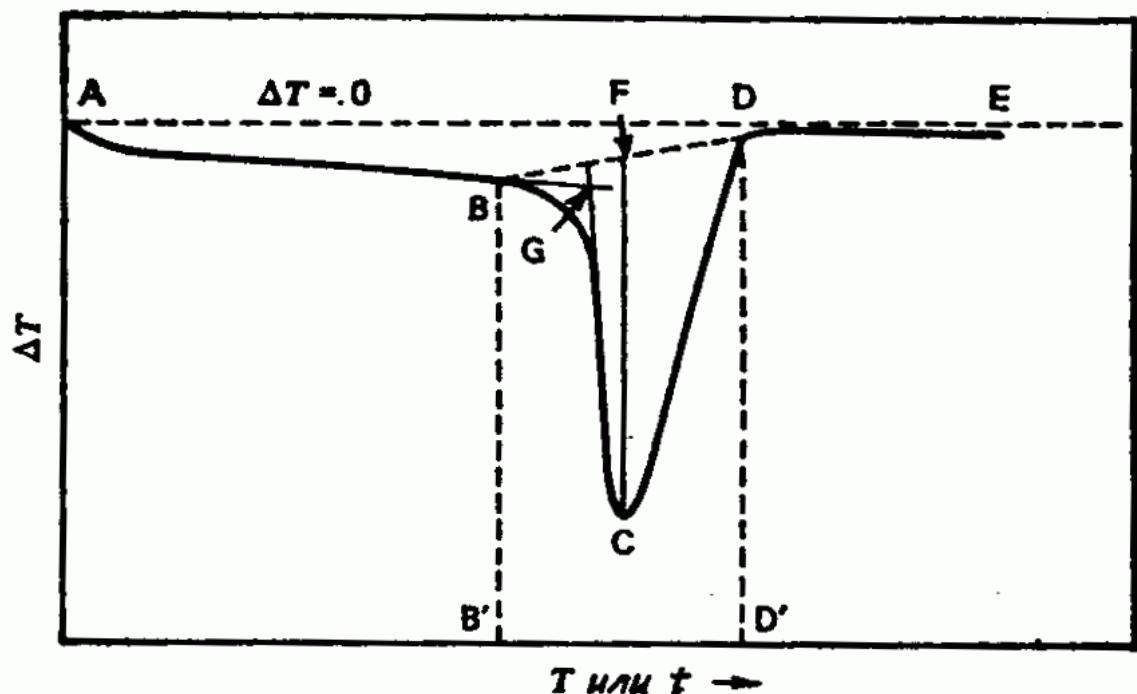


Рис. 1.57. Схематическая кривая ДТА

Кривая ДТА в температурной области фазового превращения схематически представлена на рис. 1.57.

Пик (BCD) – часть кривой ДТА, которая сначала отклоняется от базовой линии АЕ, а затем возвращается к ней.

Эндотермический пик – пик, образующийся в том случае, когда температура образца падает ниже температуры эталона.

Экзотермический пик – пик, образующийся в том случае, когда температура образца становится выше температуры эталона.

Ширина пика (B'D') – температурный интервал между точками В и D, точками начала отклонения кривой ДТА от базовой линии и возврата к ней.

Точки G и D – температура начала и конца превращения соответственно.

Все приведенные выше определения относятся к одному пику (рис. 1.57). Кривые ДТА, имеющие сложную форму, могут рассматриваться как результат наложения одиночных пиков.

Поскольку площадь пика пропорциональна изменению энталпии, метод ДТА может использоваться для полуколичественного, а в некоторых

случаях количественного определения теплоты превращения. Температура превращения пропорциональна количеству участвующей в нем фазы, поэтому с помощью метода ДТА можно также количественно оценить массу этой фазы в составе образца.

На полученный результат влияют факторы, связанные с измерительным прибором (атмосфера печи; размер и форма печи; материал и геометрия держателя образца; диаметр проводов термопары; размещение термопары относительно образца; скорость нагревания) и характеристики самого образца (теплопроводность; теплоемкость; масса образца). Заметим, что вне интервала фазового превращения $\Delta T=0$ только тогда, когда теплопроводность, теплоемкость, масса эталона и образца близки.

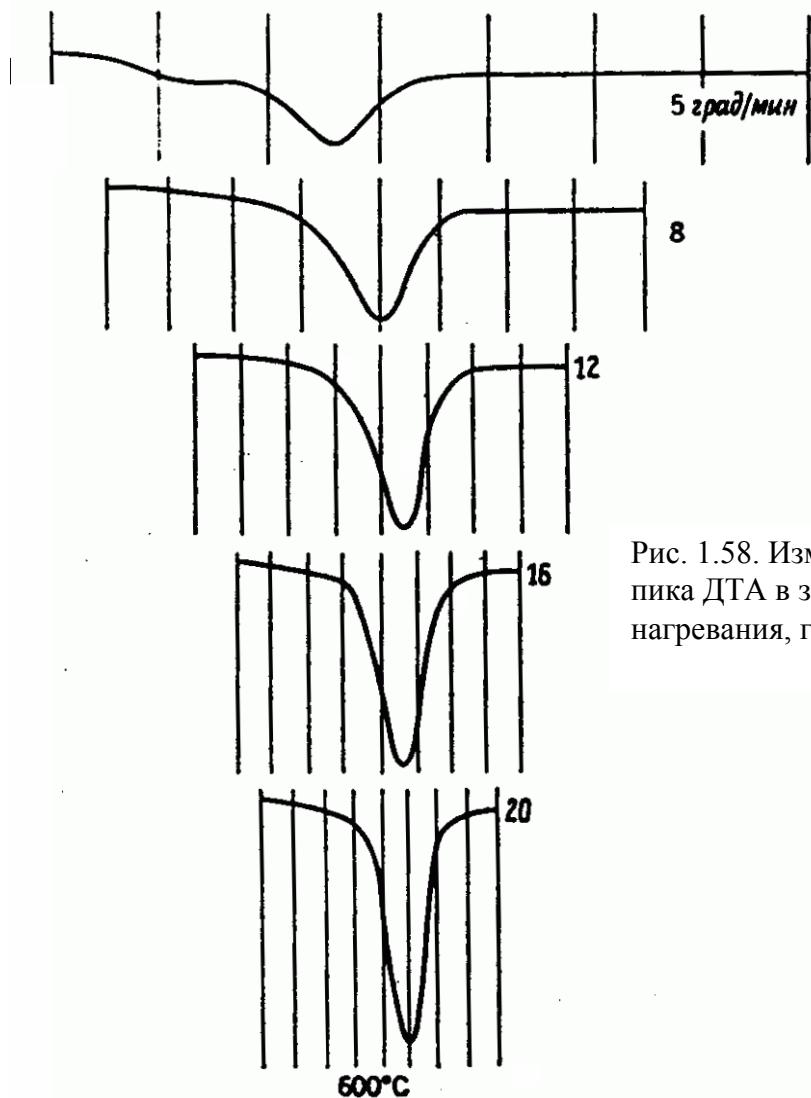


Рис. 1.58. Изменение положения и формы пика ДТА в зависимости от скорости нагревания, град/мин: 5, 8, 12, 16, 20

Пик ДТА виден более отчетливо при высокой скорости нагрева, температура превращения точнее определяется при низкой скорости. При низкой скорости лучше выявляется структура пика (рис. 1.58–1.59). На практике измерения проводят при нескольких скоростях, например, при 5 и при 20 град/мин.

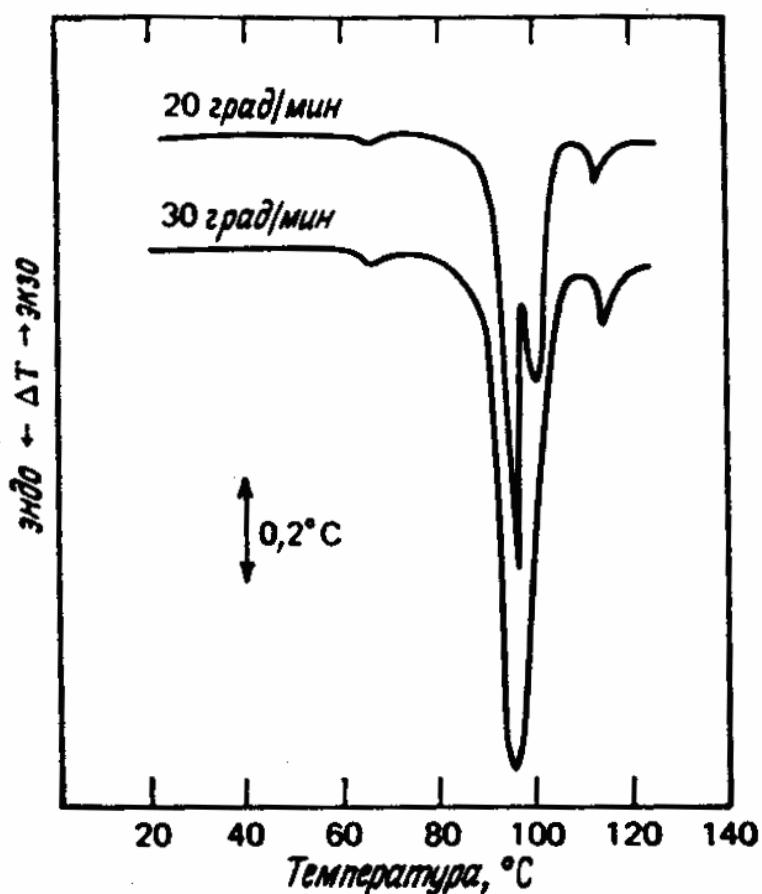


Рис. 1.59. Влияние скорости нагрева на разрешение пиков на кривой ДТА

При использовании метода ДТА следует помнить, что хотя по оси ординат обычно откладывается ΔT , регистрируемый результат измерения (выходной сигнал с термопары) – это на самом деле выходная тЭДС, т.е. существует переводной коэффициент для преобразования ее в температуру, который сам является функцией температуры. Аналогичная ситуация имеет место и при использовании других термочувствительных элементов.