

УДК 669.295.24; 669.788
PACS 88.30.R-, 88.30.rd

Дифференциальная сканирующая калориметрия: новые экспериментальные возможности

Л. В. Спивак^a, Ю. Н. Симонов^b, М. А. Дышлюк^b

^a Пермский государственный национальный исследовательский университет
614990, Пермь, ул. Букирева, 15
email: lspivak@psu.ru

^b Пермский национальный исследовательский политехнический университет
614000, Пермь, Комсомольский пр., 29а
email: simonov@pstu.ru
email: m.kulikova.89@mail.ru

В работе рассматриваются преимущества дифференциальной сканирующей калориметрии на примере исследования фазовых переходов в аморфных быстрозакаленных сплавах и при изучении декомпозиции гидрида титана. В отличие от большинства методов структурных исследований, которые ограничены локальной областью изучаемого объекта, метод ДСК-анализа позволяет регистрировать процессы, протекающие во всем объеме образца. Это особенно важно для установления закономерностей структурно-фазовых превращений, происходящих в металлах и сплавах в широком диапазоне температур нагрева и охлаждения, практически *in situ*. Кроме того, его использование позволяет изучать объекты, природа которых может ограничивать проведение структурных исследований.

Ключевые слова: дифференциальная сканирующая калориметрия; гидрид титана

Поступила в редакцию 24.06.2019; принята к опубликованию 30.09.2019

Differential scanning calorimetry: new experimental features

L. V. Spivak^a, Y. N. Simonov^b, M. A. Dyshlyuk^b

^a Perm State University, Bukireva St. 15, 614990, Perm
email: lspivak@psu.ru

^b Perm national research polytechnic university, Komsomolsky Ave. 29, 614000, Perm
email: simonov@pstu.ru
email: m.kulikova.89@mail.ru

In the paper, the advantages of differential scanning calorimetry are considered on the example of studying phase transitions in amorphous rapidly quenched alloys and in studying the decomposition of titanium hydride. Since most methods of structural studies are limited to the local area of the object under study, the method of differential scanning calorimetry allows us to estimate the processes occurring in the entire sample volume, and not only in one local area. This is especially important for understanding the patterns of structural phase transformations occurring in metals and alloys in a wide range of heating and cooling temperatures, almost *in situ*.

Keywords: differential scanning calorimetry; titanium hybrid.

Received 24.06.2019; accepted 30.09.2019

doi: 10.17072/1994-3598-2019-3-52-57

1. Введение

Методы исследования материалов можно условно разделить на две группы: первая группа – структурные, дающие представление о морфологии, дисперсности и пространственной организации структурных элементов; вторая группа – методы, которые дают характеристики материала, фактически описывающие свойства материала во всем его объеме.

Принципиальная особенность всех структурных методов связана с исследованием локальной области материала на поверхности (например, микроисследования) или на небольшой глубине образца. Эти методы не дают полной информации о свойствах материала в объеме и поэтому не могут являться истиной в первой инстанции. Кроме того, такие методы дают также много субъективной информации, зависящей, в частности, от способа подготовки образца к исследованию.

Ко второй группе методов относятся такие, как магнитный (подходит только для магнетиков и ферромагнетиков), dilatометрический (ограничен специальной формой образцов), измерение электросопротивления и термический. Метод термического анализа позволяет изучать физико-химические превращения, происходящие в образце в процессе нагрева вплоть до расплавления и выше, а также в процессе последующего охлаждения. Это дает возможность исследовать механизм и скорость протекающих в образце изменений – фазовые переходы или химические реакции дегидратации, диссоциации, окисления, восстановления.

Относительно недавно на основе классического термического анализа разработан новый метод исследования – дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). При использовании этого метода образец и эталон подвергаются воздействию контролируемой температурной программы (нагрев, охлаждение или изотермическая выдержка). Реально измеряемыми характеристиками являются температура образца и разность температур между образцом и эталоном. Из этих данных может быть определена разность тепловых потоков образца и эталона.

ДСК позволяет определять и исследовать температуру и теплоту плавления и кристаллизации; фазовые переходы в твердом состоянии; полиморфизм; степень упорядоченности структуры; стеклование; реакции образования межмолекулярных связей; окислительную устойчивость; наличие или

отсутствие примесей в образце; удельную теплоемкость; термокинетику.

Как известно, многие системы металл-водород существуют при наличии внешнего давления водорода. В окислительной среде (на воздухе) на поверхности образцов возникает окисная пленка, которая препятствует выходу водорода из образца, при ее нарушении водород выходит из сплава. Это затрудняет структурные исследования таких объектов. Поэтому для таких образцов приемлемым методом исследований является дифференциальная сканирующая калориметрия.

Применение ДСК позволяет изучить влияние водорода на фазовые превращения в аморфных быстрозакаленных сплавах [1], пронаблюдать процессы выделения и растворения водорода [2], детально рассмотреть процессы декомпозиции гидрида титана, протекающего в несколько стадий [3]. Метод также дает возможность скорректировать температуру фазовых превращений в сталях в отличие от справочных данных о положении критических точек [4]. Кроме того, метод ДСК имеет множество других возможностей в исследовании «капризных» материалов. В статье представлены результаты, демонстрирующие некоторые возможности этого метода.

2. Методика исследования

Сплав $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ получали в виде ленты толщиной 40÷60 мкм методами спиннингования расплава и планарного литья со скоростью охлаждения около 10^6 К/с. Рентгеноструктурные исследования проведены на дифрактометрах ДРОН-3 и ДРОН-2 в медном излучении, α_1 , с монохроматором. Методами рентгеноструктурного анализа установлено, что после закалки с такой скоростью сплавы находятся в аморфном состоянии.

Водород вводили в образцы с помощью термостатируемой электролитической ячейки с использованием электролита на основе 1N H_2SO_4 . Активатором наводороживания являлся As_2O_3 . Плотность катодного тока i_c составляла 15 мА/см². Продолжительность (t) насыщения водородом составляла 5–20 мин.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) осуществлена на высокочувствительном калориметре STA 449 “Jupiter” фирмы Netzsch. Масса навески составляла 30–50 мг, скорость нагрева образцов – 5–40 К/мин. Атмосфера печи –

высокоочищенный аргон (99.998 % Ar). Рентгеноструктурные исследования проведены на дифрактометре XRD-6000 Shimadzu. Обработка экспериментальных данных по ДСК реализована с использованием программного обеспечения "Proteus Analyses" и пакета "Fityk". Аппроксимирующая функция SplitGaussian.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

3.1. Влияние водорода на калориметрические эффекты в аморфных быстрозакаленных сплавах

На рис. 1 показаны ДСК кривые нагрева до и после насыщения водородом сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ в области температур перехода из аморфного состояния в кристаллическое. Как видно из представленных данных, в сплаве без водорода такой переход совершается в одну стадию (один экзотермический пик P_0), что типично для процессов расстеклования в аморфных сплавах типа «металл–металл» [5].

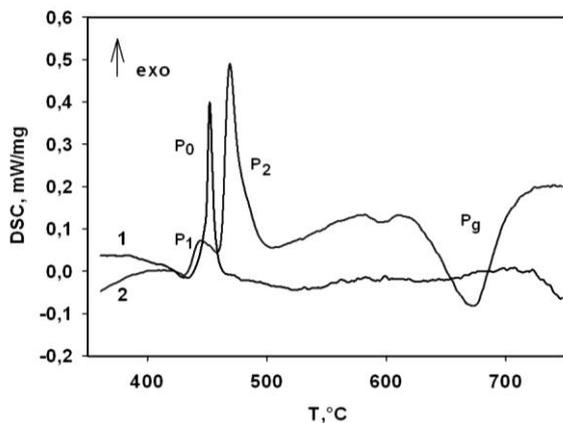


Рис. 1. ДСК кривые нагрева сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$: 1 – до насыщения водородом; 2 – после насыщения ($i_c = 15$ мА/см², $t = 20$ мин). P_0 , P_1 , P_2 – экзотермические пики, P_g – эндотермический пик

После насыщения сплава водородом (рис. 1, кривая 2) первоначально наблюдается уширение экзотермического пика, а затем появление двух новых экзотермических пиков, один из которых (P_1) расположен при более низкой, а другой (P_2) – при более высокой температуре по сравнению с температурой расположения исходного экзотермического пика (P_0). При дальнейшем повышении концентрации водорода пик P_0 на ДСК кривых выражается, а интенсивность пиков P_1 и P_2 возрастает.

Более детальный анализ ДСК-кривой (рис. 2) в содержащих водород сплавах показал, что в районе температур перехода из аморфного состояния

в кристаллическое ее можно представить как суперпозицию нескольких экзотермических пиков выделения (рис. 2). Причем пик P_2 , в свою очередь, состоит из двух подпиков P_2 и P_2' . Следовательно, в содержащих водород сплавах переход из аморфного состояния в кристаллическое совершается в несколько (в данном случае 3 стадии) стадий.

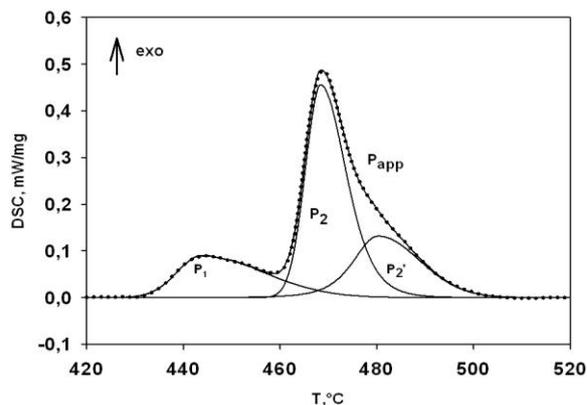


Рис. 2. Структура экзотермических пиков на ДСК кривой нагрева сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ после насыщения водородом. Точки – экспериментальные данные, P_{app} – аппроксимирующая кривая; P_1 , P_2 , P_2' – экзотермические подпики

При этом стадии P_2 и P_2' частично перекрывают друг друга. В исходном состоянии характер экзотермического пика в этих сплавах свидетельствует об одном механизме расстеклования (один максимум на второй производной), что позволяет по его площади определить энтальпию (ΔH) и энтропию (ΔS) процесса. Они оказались соответственно равны для сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ $\Delta H = 900$ Дж/моль и $\Delta S = 1.3$ Дж/моль·К.

Для содержащих водород сплавов такая процедура не осуществима, поскольку переход в кристаллическое состояние совершается в несколько этапов и неизвестна парциальная доля вещества, принимающая участие на каждом этапе превращения. Однако по площадям отдельных пиков можно оценить количества теплоты (Q), выделяемые при реализации конкретного механизма трансформации сплава из аморфного состояния в кристаллическое. Для сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ получены следующие величины: $Q_{P1} = 5.16$ Дж/г, $Q_{P2} = 14.83$ Дж/г, $Q_{P3} = 10.11$ Дж/г.

Существенно, что общее количество выделенной при расстекловании энергии в содержащем водород сплав может быть в несколько раз больше, чем при кристаллизации сплава без водорода. Для данного сплава – соответственно 31 и 16.5 Дж/г.

Нагрев насыщенного водородом сплава выше температуры кристаллизации фиксирует появление еще одного, но уже эндотермического пика P_g (рис. 3) в районе температур 580–700 °С.

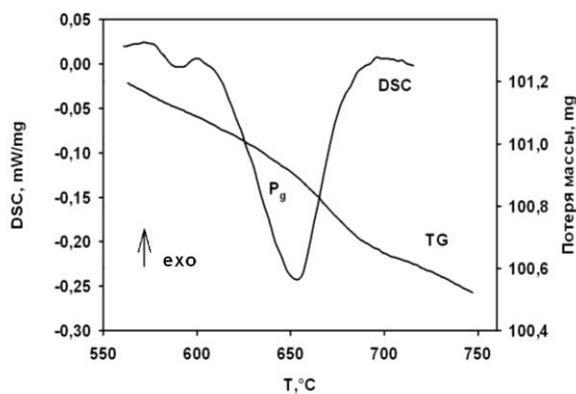


Рис. 3. ДСК (DSC) кривая нагрева и TG – кривая потери массы сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ после насыщения водородом, P_g – эндотермический пик

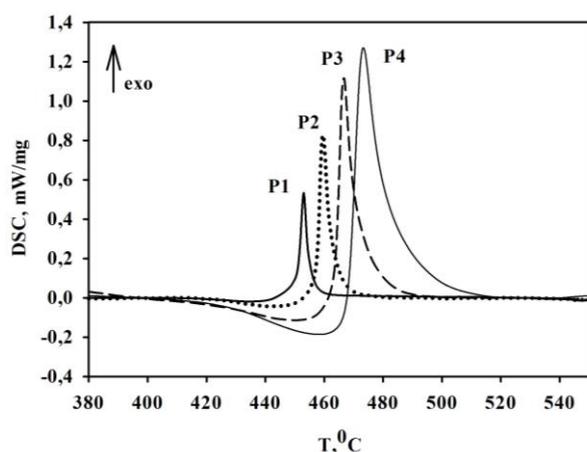


Рис. 4. ДСК кривые нагрева сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ (до насыщения водородом) с различными скоростями: P1 – при скорости нагрева 5 К/мин, P2 – 10 К/мин, P3 – 20 К/мин, P4 – 40 К/мин

При эндотермическом процессе наблюдается потеря массы образца (рис.3 кривая TG – потеря массы образца) с поглощением энергии равной 71 Дж/г. Снижение веса обусловлено, как предполагается, выходом водорода из материала, что можно объяснить разложением гидридных и гидридоподобных фаз, образованных в момент расстеклования сплава. Измерение TG проводилось на всем интервале нагрева. Ход кривой TG, а именно выделение водорода протекает в широком интервале температур, но вблизи эндотермического пика выделение водорода увеличивается и кривая TG уменьшается. Эти фазы имеют различную температуру разложения, о чем свидетельствует ход второй производной в районе температур пика P_g . На ней наблюдаются, как минимум, два четко выраженных максимума, свидетельствующих о том, что в этом интервале температур распадаются не-

сколько близких по температурам декомпозиции гидридных фаз.

Дополнительно было изучено влияние скорости нагрева на закономерности расстеклования быстрозакаленных аморфных сплавов до насыщения водородом (рис. 4). При наименьшей скорости нагрева (рис. 4, кривая P1) зафиксирован наименьший тепловой эффект превращения, протекающий при невысоких температурах, в то время как при увеличении скорости нагрева (рис. 4, кривые P3, P4) превращение происходит при более высоких температурах. При этом также увеличивается тепловой эффект расстеклования.

3.2. Декомпозиция гидроксида титана

Для выяснения природы эндотермического пика в содержащем водород аморфном сплаве $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ были проведены исследования декомпозиции «чистого» гидроксида титана в условиях, максимально приближенных к условиям его деградации в наводороженных быстрозакаленных квазибинарных сплавах системы TiNiCu. В доступных публикациях необходимая информация не обнаружена.

На рис. 5 приведены кривые ДСК и TG при нагреве гидроксида титана. При анализе этого графика следует отметить, что эндотермический процесс начинается при более низких температурах, чем выход водорода из материала. Такое явление может быть связано с возможной предшествующей декомпозиции структурной перестройкой в гидриде титана и на ДСК кривой появляется «полочка» в начале эндотермического превращения.

Вид второй производной сигнала ДСК в области эндотермического пика свидетельствует о сложном характере декомпозиции гидроксида. Сигнал является суперпозицией нескольких подпиков с разными термоактивационными параметрами фазовой трансформации (рис. 6).

Дополнительно было изучено влияние скорости нагрева на закономерности деградации гидроксида титана (рис. 7). При наименьшей скорости нагрева (рис. 7, кривая 1) зафиксировано расщепление эндотермического пика, в то время как при нагреве с большей скоростью такой эффект исчезает, пики объединяются, и превращение идет уже в более широком интервале температур. Помимо этого, при увеличении скорости нагрева, максимальная скорость процесса декомпозиции достигается при более высоких температурах и увеличивается тепловой эффект превращения. Следует отметить, что мультиплетный характер эндотермического процесса полностью сохраняется. Таким образом, полученные экспериментальные данные позволяют сделать вывод о том, что эндотермический процесс декомпозиции гидроксида титана можно представить как наложение минимум трех элементарных процессов.

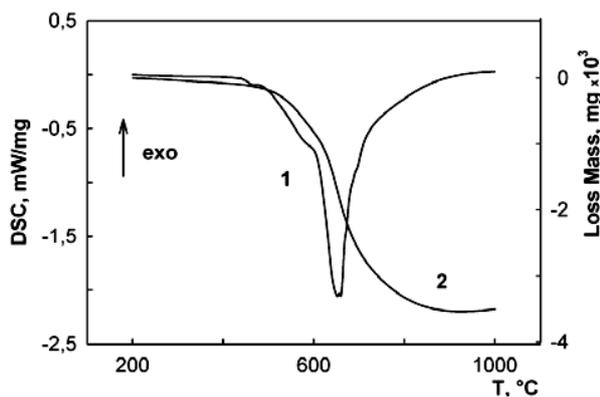


Рис. 5. Эксперимент с гидридом титана: 1 – ДСК; 2 – ТГ, (скорость нагрева 10 К/мин).

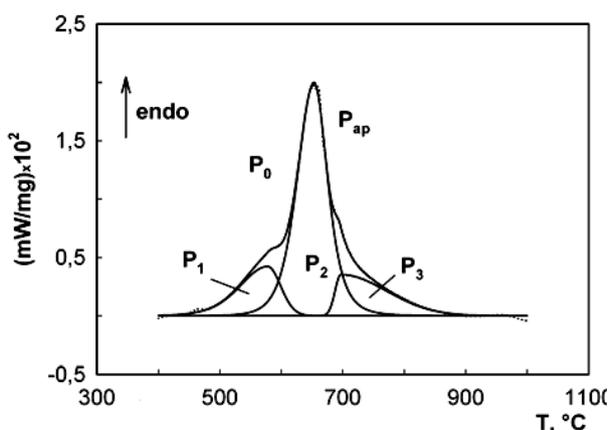


Рис. 6. Структура эндотермического пика при декомпозиции гидрида титана (10 К/мин): P_0 – экспериментальные данные, P_{app} – результаты аппроксимации, P_1 , P_2 , P_3 – подпики

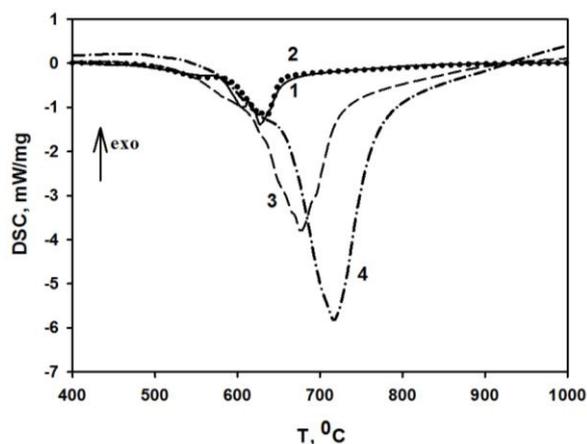


Рис. 7. ДСК кривые нагрева гидрида титана с различными скоростями: 1 – при скорости нагрева 5 К/мин, 2 – 10 К/мин, 3 – 20 К/мин, 4 – 40 К/мин

Методом Киссинджера оценена энергия активации процесса декомпозиции гидрида титана, которая при нагреве в атмосфере аргона оказалась равной 160 ± 30 кДж/моль.

Анализом кривых ТГ зафиксировано, что изменение массы навески при декомпозиции гидрида титана практически не зависит от скорости нагрева и составляет $3.6 \pm 0.2\%$. Теоретически для TiH_2 стехиометрического состава потеря веса при его деструкции должна составлять 4%. Такая разница значений эксперимента и теории может быть связана с тем, что в исследуемом гидриде наблюдается дефицит по атомам водорода (твердый раствор вычитания), и гидрид титана в действительности имеет формулу TiH_x , где $1 < x < 2.0$.

Таким образом, декомпозиция гидрида титана при нагреве происходит в несколько стадий: первая стадия процесса декомпозиции, ведущая к появлению «полочки» на ДСК кривой в тот момент, когда еще не наблюдается сильная потеря массы образца из-за выхода водорода, вторая стадия происходит за достаточно короткий температурный интервал с наибольшим поглощением тепла, расходуемом на декомпозицию гидрида, третья стадия протекает с выделением небольшого количества тепла.

Следует отметить, что закономерности декомпозиции гидрида титана, как описано в работах [6–8], зависят от многих факторов: технологии получения гидридов, морфологии и размеров частиц.

Поскольку среда нагрева – высокочистый аргон (99.998%), то вероятность изменения веса за счет процессов окисления или растворения других газов невелика. Об этом же свидетельствует практически горизонтальный ход гравиметрической кривой выше температур декомпозиции гидрида титана (рис. 5, 6). Поэтому естественным объяснением этому феномену может служить изменение веса за счет изменения плотности вещества. Как следствие – увеличение (уменьшение) архимедовой силы. В сопоставлении с данными ДСК анализа это свидетельствует о том, что процессам разложения гидрида титана, по-видимому, предшествует его структурная перестройка, ведущая к изменению объема материала. И только после завершения этого этапа запускается основной механизм декомпозиции гидрида титана. Следовательно, процесс декомпозиции гидрида титана состоит из трех этапов, наличие которых не связано с дисперсностью гидридных гранул, технологией получения самого гидрида и является присущей данному явлению закономерностью.

Заключение

Введение в аморфные быстрозакаленные сплавы на основе $TiNiCu$ водорода приводит к уширению экзотермического кристаллизационного пика. При увеличении содержания водорода этот пик расщепляется на два четких самостоятельных экзотермических пиков. При нагреве выше температуры кристаллизации обнаружен эндотермический пик.

Сложный многостадийный характер разложения порошка гидрида титана позволяет считать, что мультиплетный характер эндотермического пика, обнаруженный при нагреве содержащих водород аморфного сплава, связан с разложением гидридоподобных структур, присутствующих в сплаве после завершения его кристаллизации.

Таким образом, для исследования таких объектов, как содержащие водород аморфные сплавы или порошок гидрида титана, для которых структурные методы изучения имеют определенные ограничения, наиболее подходящим методом исследования является дифференциальная сканирующая калориметрия.

Список литературы

1. Спивак Л. В., Куликова М. А., Шеляков А. В. Влияние на калориметрические эффекты при кристаллизации аморфных сплавов системы TiNi – TiCu // Структура и свойства металлических и шлаковых расплавов: мат. XII Рос. конф. Екатеринбург, 2011. С. 141–144.
2. Спивак Л. В., Куликова М. А., Шеляков А. В. Калориметрические эффекты при кристаллизации содержащих водород быстрозакаленных сплавов системы TiNiCuHf // Альтернативная экология и энергетика. 2011. № 7. С. 12 – 18.
3. Спивак Л. В., Куликова М. А. Калориметрические эффекты при термической диссоциации гидрида титана // Альтернативная экология и энергетика. 2011. № 6. С. 6 – 11.
4. Спивак Л. В., Куликова М. А. Аномальные тепловые эффекты при нагреве стали 12Х2Н4А // Вестник Пермского университета. Серия: Физика. 2013. №3 (25). С. 68–70
5. Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К. Аморфные металлы. М.: Металлургия, 1987.
6. Андриевский Р.А. Материаловедение гидридов. М.: Металлургия, 1986.
7. Бережко П.Г., Тарасова А.И., Кузнецов А.А. и др. Гидрирование титана и циркония и термическое разложение их гидридов // Альтернативная энергетика и экология – ISJAEE. 2006. № 11. С. 47–56.

ческое разложение их гидридов // Альтернативная энергетика и экология – ISJAEE. 2006. № 11. С. 47–56.

8. Vac J. Thermal decomposition of titanium hydride and its application to low pressure hydrogen control // Journal of Vacuum Science and Technology A. 1984. Vol. 2. N. 1. P. 16–21

References

1. Spivak L. V., Kulikova M. A., Shelyakov A. V. Influence on calorimetric effects during crystallization of amorphous alloys of the TiNi-TiCu system. *Structure and properties of metal and slag melts. Coll. Art. XII Russian Conference*. Yekaterinburg, 2011, pp. 141–144.
2. Spivak L.V., Kulikova M.A., Shelyakov A.V. Calorimetric effects during the crystallization of rapidly quenched alloys containing hydrogen TiNiCuHf containing hydrogen. *Alternative Ecology and Energy*, 2011. no. 7, pp. 12–18.
3. Spivak L. V., Kulikova M. A. Calorimetric effects during thermal dissociation of titanium hydride. *Alternative Ecology and Energy*, 2011. no. 6, pp. 6–11.
4. Spivak L. V., Kulikova M. A. Anomalous thermal effects during heating of steel 12X2H4A. *Bulletin of Perm University. Series: Physics*, 2013, no. 3 (25), pp. 68–70 (In Russian).
5. Suzuki K., Fujimori H., Hashimoto K. *Amorphous metals*. M.: Metallurgy, 1987.
6. Andrievsky R.A. *Material research hydrides*. M.: Metallurgy, 1986.
7. Berezhko P.G., Tarasova A.I., Kuznetsov A.A. et al. Hydrogenation of titanium and zirconium and thermal decomposition of their hydrides. *Alternative Energy and Ecology – ISJAEE*, 2006, no. 11, pp. 47–56.
8. Vac J. Thermal decomposition of titanium hydride and its application to low pressure hydrogen control. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 1984, vol. 2, no. 1, pp. 16–21.

Просьба ссылаться на эту статью в русскоязычных источниках следующим образом:

Спивак Л. В., Симонов Ю. Н., Дышлюк М. А. Дифференциальная сканирующая калориметрия: новые экспериментальные возможности. Вестник Пермского университета. Физика. 2019. № 3. С. 52–57. doi: 10.17072/1994-3598-2019-3-52-57

Please cite this article in English as:

Spivak L. V., Simonov Y. N., Dyshlyuk M. A. Differential scanning calorimetry: new experimental feature. *Bulletin of Perm University. Physics*, 2019, no. 3, pp. 52–57. doi: 10.17072/1994-3598-2019-3-52-57