

МЕТОД КОНТРОЛЯ ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ТЕРМОИНДИКАТОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

*С. В. Тихонов, Г. А. Потемкин, С. Н. Борисова, В. С. Дрожжин, Л. В. Зуева,
Н. И. Качалин, В. И. Малинов, З. В. Максакова*

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», г. Саров Нижегородской обл.

Введение

Термоиндикаторные материалы (ТИМ), функционирование которых основано на их плавлении при определенной, заданной температуре, широко применяются для обеспечения пожарной и промышленной безопасности, а также в промышленности для измерения температуры в печах различного назначения, при производстве строительных материалов, в турбостроении. В качестве элемента устройств для предотвращения аварийных ситуаций, в частности, предупреждения о пожарах, термоиндикаторные материалы нашли широкое применение на практике. В данной работе рассматриваются ТИМ, являющиеся либо индивидуальными металлами, либо их сплавами.

В настоящее время для контроля технологии изготовления ТИМ используется прямой метод измерения температуры плавления. Данный метод сводится к регистрации температуры, при достижении которой размыкаются контакты в электрической цепи, содержащей образец термоиндикаторного материала, представляющий собой цилиндрический слиток диаметром ~10 мм и высотой ~20 мм, нагреваемый до температуры, большей температуры плавления ($T > T_{пл}$), в специальном измерительном стенде (печи). Температура печи регистрируется термометрическим способом, и вследствие инерционности процесса теплообмена и имеющихся температурных неоднородностей в печи разброс измеряемых температур плавления слитка ТИМ может быть достаточно велик и достигать значений ± 5 °C и выше. Из получаемых данных не представляется возможным выяснить, какая доля этого разброса обусловлена погрешностью, обусловленной применяемой схемой измерения, а какая – качеством полученного термоиндикаторного материала, его неоднородностью, возможными отклонениями в технологии получения материала или загрязнением исходных компонентов (индивидуальных металлов), применяемых при изготовлении (синтезе) материала. Как хорошо известно, загрязнения (примеси) смещают температуру плавления исходного металла.

Учитывая важность области применения термоиндикаторных материалов (предупреждение пожаров и других аварийных ситуаций), становится ясной настоятельная необходимость применения более точных способов контроля технологии изготовления термоиндикаторов. Таким образом, поставленная прак-

тически важная задача определила актуальность данной работы.

Методика измерений и экспериментальные результаты

В настоящей работе для контроля технологии изготовления ТИМ предложен и апробирован экспрессный и достаточно точный способ измерения температуры плавления, основанный на методе дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), подробно описанном, например, в монографиях [1–3]. Опираясь на высокую точность измерения и малый вес проб (~10 мг), мы можем контролировать не только технологию изготовления ТИМ на соответствие температуры плавления заданному значению, но и однородность слитка, и степень загрязненности исходных металлов. В этом заключается особенность применяемого подхода по сравнению с традиционным методом.

Метод дифференциальной сканирующей калориметрии был реализован на приборе ДСК-500 (рис. 1).

Данный прибор позволяет проводить измерения в диапазоне температур от +20 до +500 °C при скорости нагрева от 0,5 до 64 °C/мин в атмосфере воздуха или инертного газа. Принципиальная схема измерительной ячейки прибора ДСК-500 подробно описана в работе [4].

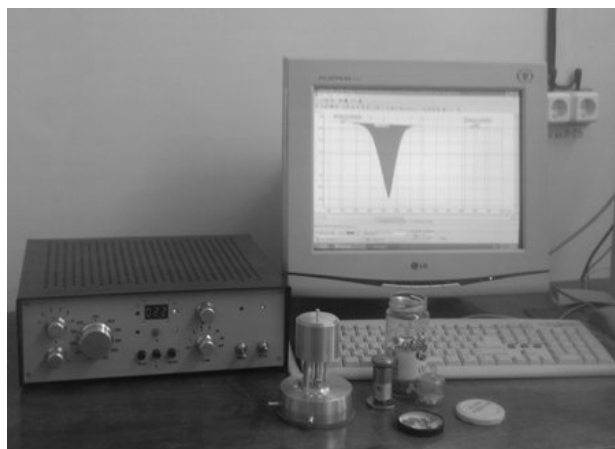


Рис. 1. Дифференциальный сканирующий калориметр ДСК-500 (производство Самарского государственного технического университета)

Для исследований брались пробы ТИМ массой 5–30 мг, которые взвешивались и запрессовывались в измерительную ячейку при помощи специального минипресса. Измерения проводились в атмосфере воздуха в интервале температур 25–500 °С при темпе нагрева 8 °С /мин, который поддерживался постоянным в течение каждого опыта.

Перед измерениями проводилась калибровка прибора по эталонам индия (In), олова (Sn), свинца (Pb) и цинка (Zn) согласно рекомендациям [5, 6].

Температура плавления исследуемых материалов $T_{пл}$ определялась путем обработки пиков плавления, образующихся на ДСК-кривой (термограмме), как это показано на рис. 2. Данная обработка сводится к нахождению абсциссы точки пересечения двух прямых, одна из которых – продолжение горизонтальной (базовой) линии ДСК-кривой, а другая – касательная к пику плавления в точке его перегиба.

Были определены температуры плавления 17-и термоиндикаторных материалов: ТИМ-47, ТИМ-72, ТИМ-79, ТИМ-92, ТИМ-100, ТИМ-108, ТИМ-120, ТИМ-145, ТИМ-183, ТИМ-200, ТИМ-231, ТИМ-248, ТИМ-271, ТИМ-314, ТИМ-327, ТИМ-395, ТИМ-419. Результаты измерений представлены в табл. 1.

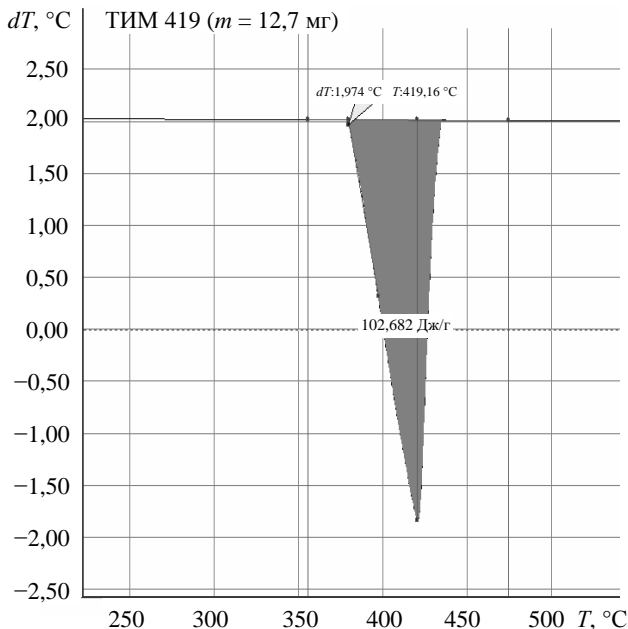


Рис. 2. Типичная термограмма плавления ТИМ-419 (хим. состав Zn 100 %), измеренное в опыте значение $T_{пл} \sim 419,2$ °С, табличное значение $T_{пл} = 419,5$ °С [7]

Таблица 1

Результаты измерений температуры плавления ТИМ методом ДСК

Марка ТИМ		ТИМ-47	ТИМ-72	ТИМ-79	ТИМ-92	ТИМ-100	ТИМ-108
Значения температуры плавления $T_{пл}$, °С	Партия № 1	46,8±0,6	74,9±0,3	84,6±0,8	96,1±1,2	101,4±1,0	110,3±0,7
	Партия № 2	–	74,5±0,7	84,2±0,4	97,4±1,3	100,4±0,9	110,5±0,8
	По град. методике	47±5	72±6	79±5	92±5	100±6	108±6
Марка ТИМ		ТИМ-120	ТИМ-145	ТИМ-183	ТИМ-200	ТИМ-231	ТИМ-248
Значения температуры плавления $T_{пл}$, °С	Партия № 1	120,7±0,3	148,3±0,7	185,9±1,1	200,9±0,6	233,9±0,8	250,7±1,1
	Партия № 2	119,5±0,3	146,9±0,7	186,1±0,7	202,5±0,7	234,2±0,4	250,3±0,6
	По град. методике	120±6	145±7	183±7	200±7	231±5	248±7
Марка ТИМ		ТИМ-271	ТИМ-314	ТИМ-327	ТИМ-395	ТИМ-419	
Значения температуры плавления $T_{пл}$, °С	Партия № 1	273,0±0,4	316,0±1,0	326,9±1,2	381,4±0,8	422,1±1,3	
	Партия № 2	273,0±0,5	315,1±1,3	322,0±0,1	380,0±0,9	419,7±1,5	
	По град. методике	271±5	314±19	327±6	395±15	419±5	

Числовой индекс термоиндикаторного материала соответствует ожидаемой (расчетной) температуре плавления. Термоиндикаторные материалы представляют собой либо индивидуальные металлы, такие как ТИМ-231 (олово), ТИМ-327 (свинец), ТИМ-419 (цинк), либо, как во всех остальных случаях, двух- или многокомпонентные сплавы. Термограммы плавления исследованных ТИМ аналогичны термограмме, представленной на рис. 2. Отметим, что данная термограмма типична для случаев плавления либо индивидуального металла, либо сплава эвтектического состава.

Измерения показали, что отличие измеренных температур плавления от ожидаемых для всех ТИМ незначительно и не превышает 5,4 °С. Данное отклонение обусловлено систематической инструментальной погрешностью (± 1 °С) и, в существенно большей степени, возможными отклонениями в технологии получения материала. Случайная погрешность составляет $\pm 0,8$ °С. Вместе с тем, из табл. 1 следует, что разброс в температурах плавления, полученных по традиционной методике, может достигать 19 °С. Таким образом, метод ДСК обладает, по сравнению с традиционным (прямым) методом, существенно большей точностью, что приводит к гораздо большим возможностям для контроля технологии изготовления ТИМ.

Достаточно очевидно, что качество изготавливаемых термоиндикаторных материалов сильно зависит от чистоты исходных компонентов (металлов). В свою очередь, температура плавления также зависит от чистоты исходного материала, как это видно, например, из модифицированного уравнения Вант – Гоффа [8]

$$X = \frac{\Delta H}{R} \frac{\Delta T}{T T_0},$$

где X – мольная доля загрязнения (примеси) в исходном веществе; ΔH – удельная теплота (энтальпия) плавления исходного (загрязненного) веществ; R – универсальная газовая постоянная; T – температура плавления исходного веществ; T_0 – температура плавления чистого вещества; ΔT – разность температур плавления загрязненного и чистого веществ.

Исследовался образец свинца марки С1. Отклонение измеренной температуры плавления ($T_{пл} = (322,0 \pm 0,1)$ °С) от справочной величины, соответствующей чистому металлу ($T_{пл} = 327,4$ °С) [7], равное 5,4 °С, свидетельствует о сильной степени загрязнения исходного металла. Измеренное значение $\Delta H = 29,2$ Дж/г.

Оценка количества примесей в образце свинца (Pb) марки С1 по уравнению Вант – Гоффа показала, что $X \approx 2,3$ %. Таким образом, имеется значительная загрязненность свинца, поэтому на основании полученных результатов дана практическая рекомендация о необходимости применения при производстве ТИМ более чистого свинца марки С0. На основании этих результатов представляется целесообразным применить рассматриваемый метод для определения степени загрязненности исходных компонентов путем сравнения измеряемой температуры плавления с

табличной величиной, соответствующей чистому индивидуальному металлу.

Для подтверждения возможности определения методом ДСК степени загрязненности исходных компонентов проведено исследование свинца марки С1 методом лазерного эмиссионного микроспектрального анализа.

Анализ примесей в образце свинца марки С1 проводился при помощи микроспектроанализатора LMA-10, производства Carl Zeiss Jena, снабженного рубиновым лазером и спектрографом PYS-2 с прецизионной дифракционной решеткой. Метод спектрального анализа заключается в облучении поверхности облучаемого образца сфокусированным лазерным импульсом, ионизирующим небольшой объем материала исследуемого образца с последующей регистрацией излучения на фотопленке в виде спектра в оптическом диапазоне длин волн (230÷410) нм [9]. Регистрация спектра осуществлялась на рентгеновской высокоразрешающей фотопленке, формировался четырехкратным воздействием лазерного луча на анализируемый образец. Оценивались интенсивности почернений эмиссионных спектральных линий элементов, при этом количественное содержание данного элемента в материале образца пропорционально интенсивности соответствующей линии.

Спектральный анализ данных образца дает химический состав примесей (в пересчете на мольные проценты), представленный в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Результаты эмиссионного микроспектрального анализа примесей в образце свинца (Pb) марки С1

Элементный состав	Cu	Bi	Sn	Fe	Co	Ag
λ , нм	324,7 327,4	289,7 306,7	286,3	257,0 259,8	315,8 393,3	328,0
Процентный состав примесей, % мол.	$\approx 1,0$	$\approx 0,1$	$\approx 0,1$	$\approx 0,1$	$\approx 0,2$	следы
Итого: $\approx 1,5$ %						

Метод ДСК дает для количества примесей $X \approx 2,3$ %, а метод лазерного эмиссионного микроспектрального анализа $\approx 1,5$ %. Различие в измеренных количествах примесей обусловлено, вероятно, наличием в образцах неметаллических примесей, неидентифицированных спектральным методом. Таким образом, продемонстрировано вполне удовлетворительное соответствие результатов, полученных методами ДСК и эмиссионного микроспектрального анализа, соответственно.

Итак, при помощи метода ДСК, вследствие его высокой точности, представляется возможным разрабатывать и надежно контролировать технологию изготовления ТИМ, а также вести контроль качества изготавливаемых термоиндикаторов, включая контроль исходных компонентов.

1. Предложен и апробирован способ контроля по температуре плавления технологии изготовления термоиндикаторных материалов ТИМ, применяемых для предупреждения пожаров и других аварийных ситуаций. Способ основан на методе дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

2. Показано, что метод обладает существенно большей точностью (среднеквадратичное отклонение не более $\pm 0,8$ °С), по сравнению с традиционным (прямым) методом. Применение данного метода позволяет существенно снизить материалоемкость измерений (используются пробы массой менее 30 мг вместо нескольких граммов), а также осуществлять контроль однородности изготавливаемых термоиндикаторных материалов.

3. Показана возможность контроля методом ДСК степени загрязнения исходных компонентов, применяемых при изготовлении ТИМ. Данная возможность подтверждена путем сравнения с результатами измерения степени загрязнения, полученными методом эмиссионного микроспектрального анализа. На практике контроль загрязнения позволит проводить входной контроль и существенно снизить затраты на изготовление заведомо некачественных ТИМ. Дана практическая рекомендация об использовании для изготовления термоиндикаторных материалов свинца марки С0 вместо марки С1, который имеет значительную степень загрязнения различными примесями.

1. Brown M. E. Introduction to Thermal Analysis. Techniques and Applications. 2-nd Ed. Kluwer Academic Publishers, 2004.
2. Уэндландт У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978.
3. Топор Н. Д., Огородова Л. П., Мельчакова Л. В. Термический анализ минералов и неорганических соединений. М.: Изд-во МГУ, 1987.
4. Мощенский Ю. В., Трунин А. С., Космынин А. С. Система термического анализа для калориметрических исследований. Самара, 1999.
5. Потемкин Г. А., Зуева Л. В., Дрожжин В. С., Коршунова Т. В. Термический анализ полимерных материалов и композитов. Результаты и перспективы // Сб. докладов отраслевой конференции «Свойства и переработка полимерных и композиционных материалов». Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2009. С. 32–47.
6. Мощенский Ю. В. Дифференциальный сканирующий калориметр ДСК-500. Самара, 2004.
7. Григорьев И. С., Мейлихова Е. З. Физические величины: Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1991.
8. Haines P. J. Principles of Thermal analysis and Calorimetry. The Royal Society of Chemistry, 2009.
9. Пилипенко А. Т., Пятницкий И. В. Аналитическая химия. Кн. 2. М: Химия, 1990.