УДК 543.572.2

DOI: 10.21779/2542-0321-2019-34-4-26–36

**Э.Г. Искендеров¹, Я.А. Дибиров^{1,2}, П.А. Арбуханова¹, Н.Н. Вердиев¹, М.Ш. Зейналов¹,
В.И. Дворянчиков³**

Установка термического анализа для исследования конденсированных сред

¹ Филиал Федерального государственного бюджетного учреждения Объединенного института высоких температур Российской академии наук; Россия, 367015, г. Махачкала, пр. И. Шамиля, 39а;

² Дагестанский государственный университет; Россия, 367001, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева, 43а;

³ Институт проблем геотермии, ДНЦ РАН, ФГБУН; Россия, 367015, г. Махачкала, пр. И. Шамиля, 39а; elisk13@mail.ru

Разработана установка термического анализа на базе измеритель-регулятора ТРМ136 с возможностью подключения и использования персонального компьютера совместно с ИР-камерой для анализа данных, построения графиков изучаемых составов и визуального контроля за измерениями. Установка позволяет в реальном времени получать данные в цифровом формате с шести термопар одновременно, что дает возможность полностью автоматизировать сбор данных экспериментов и их обработку. Установка апробирована и внедрена в филиале ОИВТ РАН. Исследования проводились с образцами, включающими в себя лед и льдосодержащие водные растворы карбоната натрия разной концентрации. Преимуществами данной разработки являются ее низкая стоимость, отсутствие громоздкого инструментального обеспечения, а также простота в обслуживании и управлении.

Ключевые слова: *термический анализ, обработка данных, программное обеспечение, измерение температуры, фазовые переходы.*

Введение

Современные методы термического анализа основываются на высокоточных приборах, позволяющих проводить измерения в широком диапазоне температур и в различных средах. Существенным недостатком применяемой в настоящее время аппаратуры для термического анализа, выпускаемой в основном зарубежными производителями (дерииватографы, дифференциальные сканирующие калориметры и др.), является ее очень высокая стоимость, что делает такое оборудование практически недоступным для большинства исследователей, занимающихся изучением свойств материалов в зависимости от температуры [1, 2]. Такое оборудование могут приобрести только крупные научные центры. Целью данной работы является создание простой и в то же время функциональной установки термического анализа (УТА), которую можно собрать при минимуме финансовых затрат, что дает возможность проводить исследования в малобюджетных учреждениях с минимальной конфигурацией оборудования.

Термическими методами называется группа методов физико-химического анализа, в которых измеряется какой-либо физический параметр системы в зависимости от температуры [3]. Термические свойства материалов отражают их поведение при теплообмене (подводе или отводе тепла), при котором происходит изменение температуры.

Термический анализ основан на интерпретации кривых нагрева и охлаждения с выявлением на них характерных участков, соответствующих изменению температуры от времени [4].

Большинство физических и химических процессов сопровождаются тепловыми эффектами, т. е. поглощением или выделением тепла, поэтому методы термического анализа применимы к очень большому числу систем.

В зависимости от того, какое свойство материала определяется, применяются соответствующие виды термического анализа: визуальный метод (появление или исчезновение видимых изменений в образце), метод кривых нагрева и охлаждения (зависимость температуры от времени), дифференциальный термический анализ (разность температур образца и эталона) и т. д. Кроме того, к методам термического анализа относят измерения оптических, электрических, магнитных и других свойств материалов в зависимости от температуры [5].

Универсальный измеритель-регулятор ТРМ136 в силу своих технических характеристик и небольшой стоимости оптимально подходит для термического анализа конденсированных сред методом кривых нагрева и охлаждения. Подключение шести входных первичных преобразователей (датчиков) для контроля физических параметров объекта дает возможность снимать до шести составов одновременно.

ТРМ136 измеряет заданные входные параметры (температура и т. п.) последовательным опросом задействованных датчиков и преобразует полученные данные в цифровой вид. Также в процессе работы прибора осуществляется фильтрация полученных сигналов от помех с последующей коррекцией показаний в соответствии с параметрами, заданными пользователем.

Опрос датчиков, заключающийся в поочередном подключении полученных выходных сигналов к измерителю при помощи автоматического коммутатора АК-1, управляемого микропроцессором по программе, заданной пользователем, происходит по замкнутому циклу [6]. Данная программа включает в себя список текущих порядковых номеров всех подсоединенных к работе датчиков с учетом их степени приоритета при опросе. В приборе используется встроенный сетевой интерфейс RS-485, предоставляющий следующие основные возможности:

- программирование прибора по сети;
- регистрация на ПК параметров текущего состояния.

В разработанной нами УТА (рис. 1), предназначенной для записи кривых нагрева (или охлаждения) различных водных растворов органических и неорганических соединений, используются два типа корпусов для термопар. Для измерения температур от -40 до 50 °С используется корпус, сделанный из фторопласта (рис. 2). Выбор фторопласта в качестве материала для корпуса термопары при данных температурах обусловлен следующими факторами [7]:

- устойчивостью ко многим агрессивным средам;
- низким показателем коэффициента трения;
- большим температурным диапазоном эксплуатации;
- биологической инертностью;
- низким показателем поверхностного натяжения.

Рис. 1. Функциональная схема установки ТА с цифровой обработкой данных: 1 – персональный компьютер; 2 – сетевой интерфейс RS-485; 3 – универсальный измеритель-регулятор TRM136; 4 – блок с термопарами и образцами; 5 – IP-камера

Важным фактором использования фторопласта для корпуса термопары является то, что фторопласт не смачивается жидкостями и обладает низкой адгезией, что особенно важно при температурах ниже нуля [8].

При температурах выше 50 °С используются корпус открытого типа, так как коэффициент адгезии в данном случае не имеет значения (рис. 3).

Рис. 2. Корпус термопары закрытого типа из фторопласта: *a* – корпус термопары; *b* – корпус термопары в сборе

Рис. 3. Корпус термопары открытого типа: 1 – рабочий спай; 2 – разъем для подключения

Корпуса с термопарами устанавливаются в контейнеры, которые могут быть изготовлены как из пластика, так и из стекла, в зависимости от составов, подлежащих исследованию (рис. 4).

Рис. 4. Контейнеры для образцов: *a* – с корпусом закрытого типа; *b* – с корпусом открытого типа

При апробации установки в качестве образцов были выбраны лед и льдосодержащие водные растворы карбоната кальция [9]. Контейнеры с водными растворами карбоната натрия разной концентрации помещаются в морозильную камеру с температурой -15°C . Затем контейнеры устанавливаются на подставку с регулируемой по высоте светодиодной подсветкой, предназначенной для удобства визуального просмотра, а также качественной видеосъемки (рис. 5). После опроса включенных в работу датчиков прибор ТРМ136 отправляет данные на компьютер в программу «Конфигуратор».

Рис. 5. Блок с термопарами и образцами: 1 – термопары; 2 – образцы; 3 – стекло; 4 – светодиоды; 5 – корпус блока; 6 – регулируемая по высоте площадка под светодиоды

Рис. 6. Окно программы «Конфигуратор» после запуска

Программа «Конфигуратор» представляет собой нативное программное обеспечение, поставляемое к прибору ТРМ136 и по умолчанию не отображающее графики в реальном времени (рис. 6). Разработанная нами программа «ТРМ136 v1.0» к установке ТА является программной оболочкой к программе «Конфигуратор», обеспечивающей более удобный и функциональный пользовательский интерфейс [10, 11].

Рис. 7. Окно программы «ТРМ136 v1.0». Графики нагрева водных растворов карбоната натрия разной концентрации

Программа «TRM136 v1.0» получает данные из программы «Конфигуратор» и строит графики зависимости время–температура с подключенных термодпар в реальном времени. В окне программы рядом с каждым графиком отображаются номер термодпары и температура на данный момент. По горизонтальной оси откладывается текущее время (рис. 7).

Выбор пункта меню «Выход» в окне программы завершает работу программы в реальном времени и сохраняет все данные в виде таблицы в текстовом (txt) файле и в файле формата Excel (xlsx) [12].

Нажатие на пункт меню «График» запускает окно выбора файлов, полученных в реальном времени с нужной датой и временем. В чекбоксах 1, 2, ..., 6 осуществляется выбор номеров термодпар, которые будут отображены на графике (рис. 8).

Рис. 8. Выбор файла и расстановка чекбоксов в программе «TRM136 v1.0»

Нажатие левой кнопки мыши на любой точке графика выводит в верхнюю строку номер выбранной точки, время и температуру. Выбор пункта меню «Изображение» ⇒ «Сохранить» сохраняет график в файл текущего каталога или в каталог, выбранный пользователем (рис. 9).

Рис. 9. Вывод графика по 6 термопарам

Рис. 10. Выбор диапазона температур

Пункт меню «Редактировать» = > «Выбрать диапазон значений» позволяет выбрать отображение данных, полученных при построении предыдущих графиков в определенном интервале температур, указав левую (нижнюю) и правую (верхнюю) температурные границы (рис. 10).

При нажатии на кнопку «Ввод» выводится окно с графиками, построенными по выбранному данным, где лучшее время рассчитывается по выбранному температурному диапазону (рис. 11).

Рис. 11. Графики, построенные по данным выбранного диапазона

Разработанное нами программное обеспечение «ТРМ136 v1.0» для регистрации, вывода, обработки и визуализации данных написано на языках программирования Java, Python [13, 14]. В качестве первичных преобразователей использовались термопары хромель–алюмель. Точность измерения температуры составляет $\pm 0.5\%$.

Рис. 12. Установка термического анализа

Выводы

Применение универсального измеритель-регулятора ТРМ136 с разработанным нами программным обеспечением «ТРМ136 v1.0» к персональному компьютеру и подключенной IP-камерой позволяет полностью контролировать процесс: фиксировать данные с термопар в таблицу для графической визуализации и записывать процесс на видео для последующего воспроизведения (рис. 12). Использование IP-камеры позволяет наблюдать за ходом эксперимента удаленно (находясь вне пределов установки) и с любого устройства (компьютер, ноутбук, смартфон), подключенного к сети Интернет.

Литература

1. Афанасьев В.В., Ковалев В.Г., Орлов В.Н., Тарасов В.А. Исследование физико-химических свойств газификации местных видов топлива // *Фундаментальные исследования*. – 2016. – № 9. – С. 227–232.
2. Представительство NETZSCH-GERAETEBAU GMBH в России. Применение методов термического анализа для прогнозирования с помощью специализированного программного обеспечения // *Пластические массы*. – 2010. – № 2. – С. 2–6.
3. Шестак Я. Теория термического анализа: физико-химические свойства твердых неорганических веществ; пер. с англ. – М.: Мир, 1987. – 456 с.
4. Миренков А.А., Шаршуков И.А. Термический анализ сплавов // *Методы испытаний материалов и машин. Технология машиностроения*. – 2011. – № 1. – С. 123–128.

5. Ивлев В.И., Фомин Н.Е., Юдин В.А., Окин М.А., Панькин Н.А. Термический анализ. Ч. 1: методы термического анализа. – Саранск: Мордовский университет, 2017. – 44 с.
6. Бессекерский В.А., Попов Е.П. Теория систем автоматического управления. – 4-е изд. – СПб.: Профессия, 2007. – 752 с.
7. Руденко П.В., Бурмистр М.В., Будник А.Ф. Совершенствование свойств фторопластоматричных углеволоконистых композитов путем влияния на параметры технологии их получения // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2009. – № 7. – С. 16–18.
8. Тазетдинов Р.Г. Физико-химические основы технологических процессов и обработки конструкционных материалов. – 2-е изд. – М.: ИНФРА-М, 2014. – 400 с.
9. Егочина В.И., Копосов Г.Д., Тягунин А.В. Влияние физических условий на влагоперенос с поверхности льда по дисперсной среде при отрицательных температурах // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2018. – № 4. – С. 587–594.
10. Дибиров Я.А., Искендеров Э.Г., Алиев М.М. Установка ДТА с аналогово-цифровым преобразователем // XIV Международная конференция по термическому анализу и калориметрии в России. – СПб., 2013. – С. 397–404.
11. Дворянчиков В.И., Джаватов Д.К., Рабаданов Г.А., Искендеров Э.Г., Шихамедова Д.П. Изохорная теплоемкость 1% водного раствора хлорида магния // Юг России. – 2016. – Т. 11, № 2. – С. 121–131.
12. Искендеров Э.Г., Вердиев Н.Н., Арбуханова П.А., Зейналов М.Ш., Дибиров Я.А., Дворянчиков В.И. Установка термического анализа на базе универсального измеритель-регулятора ТРМ136 // II Съезд химиков Республики Дагестан. – Махачкала: Издательство ДГУ, 2019. – С. 169–171.
13. <https://www.oracle.com/technetwork/java/index.html>.
14. <https://www.python.org>.

Reference

1. Afanasyev V.V., Kovalev V.G., Orlov V.N., Tarasov V.A. The study of the physico-chemical properties of the gasification of local fuels. // Basic research. 2016. № 9. P. 227–232.
2. Representation of NETZSCH-GERAETEBAU GMBH in Russia. Application of thermal analysis methods for forecasting using specialized software // Plastics. 2010. № 2. P. 2–6.
3. Shestak Ya. Theory of Thermal Analysis: Physical and Chemical Properties solid inorganic substances // Per. from English – М.: Mir, 1987. – 456 p.
4. Mirenikov A.A., Sharshukov I.A. Thermal analysis of alloys // Methods of testing materials and machines. engineering technology. 2011. № 1. P. 123–128.
5. Ivlev V.I., Fomin N.E., Yudin V.A., Okin M.A., Pan'kin N.A. Thermal Analysis. Part 1: Methods of thermal analysis. – Saransk: University of Mordovia, 2017. – 44 p.
6. Bessekersky V.A., Popov E.P. Theory of automatic control systems. – 4th ed. – SPb.: Profession, 2007. – 752 p.
7. Rudenko P.V., Burmistr M.V., Budnik A.F. Improvement of the properties of fluoroplastomatrix carbon-fiber composites by influencing the parameters of the technology of their production. // East European Journal of Advanced Technology. 2009. № 7. P. 16–18.
8. Tazetdinov R.G. Physical and chemical bases of technological processes and processing of construction materials. – 2nd ed. – М.: INFRA-M, 2014. – 400 p.

9. *Egochina V.I., Kuposov G.D., Tyagunin A.V.* Influence of physical conditions on moisture transfer from the ice surface over a dispersed medium at negative temperatures // *Condensed media and interphase boundaries*. 2018. № 4. P. 587–594.

10. *Dibirov Ya.A., Iskenderov E.G., Aliev MM.* Installation of DTA with analog-digital converter // *XIV International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia*. – SPb., 2013. – P. 397–404.

11. *Dvoryanchikov V.I., Javatov D.K., Rabadanov G.A., Iskenderov E.G., Shikhakhmedova D.P.* Isochoric heat capacity of a 1 % aqueous solution of magnesium chloride // *South of Russia*. – 2016. – Т. 11, № 2. – P. 121–131.

12. *Iskenderov E.G., Verdiev N.N., Arbukhanova P.A., Zeynalov M.Sh., Dibirov Y.A., Dvoryanchikov V.I.* Installation of thermal analysis based on the universal measuring regulator TRM136 // *II Congress of Chemists of the Republic of Dagestan*. Makhachkala: Publishing House of DGU, 2019. P. 169–171.

13. <https://www.oracle.com/technetwork/java/index.html>

14. <https://www.python.org>

Поступила в редакцию 20 июня 2019 г.

UDC 543.572.2

DOI: 10.21779/2542-0321-2019-34-4-26–36

Installation of thermal analysis for research of condensed media

E.G. Iskenderov¹, J.A. Dibirov^{1,2}, P.A. Arbukhanova¹, N.N. Verdiev¹, M.SH. Zeynalov¹, V.I. Dvoryanchikov³

¹ *Branch of the Federal State Budgetary Institution of the Joint Institute for High Temperatures of the Russian Academy of Sciences in Makhachkala; 367030, Republic of Dagestan, Makhachkala, I. Shamil Avenue, 39a*

² *Dagestan State University; Russia, 367001, Makhachkala, M. Gadzhiev st., 43a;*

³ *Institute of Problems of Geothermy, DSC of RAS; 367030, Republic of Dagestan, Makhachkala, I. Shamil Avenue, 39a; elisk13@mail.ru*

The installation of thermal analysis based on the TPM136 meter controller was developed with the ability to connect and use a personal computer together with an IP camera for data analysis, graphing of the studied compositions and visual monitoring of measurements. The installation allows real-time acquisition of data in digital format from six thermocouples simultaneously, which makes it possible to fully automate the collection of experimental data and their processing. The unit has been tested and implemented at the BFSIJI RAS. The studies were carried out with the samples including ice and ice-containing aqueous solutions of calcium carbonate of different concentrations. The advantage of this development is its low cost, lack of cumbersome tool support, as well as the ease of maintenance and management.

Keywords: *thermal analysis, data processing, software, temperature measurement, phase transitions.*

Received 20 June, 2019