

07,11,13,15

## Влияние скорости нагрева на развитие фазовых переходов в материалах с изменяемым фазовым состоянием

© А.К. Борисов, С.А. Гурьева, В.А. Марихин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Borisov.ak@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 17 октября 2025 г.

В окончательной редакции 7 ноября 2025 г.

Принята к публикации 10 ноября 2025 г.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследовано влияние режимов нагрева на кинетику фазовых превращений в материалах с изменяемым фазовым состоянием. На примере тетракозана показано, что изменение скорости нагрева существенно влияет на термодинамические параметры фазовых переходов. Для каждой из исследуемых скоростей сканирования определены температуры, энтальпии и теплоемкости как для твердофазного перехода, так и для процесса плавления. Температуры начала обоих типов фазовых превращений оказались чувствительны к скорости нагрева, но в меньшей степени, чем температуры максимумов и окончания переходов. Количественный анализ твердофазных превращений на основе теории размытых фазовых переходов показал влияние скорости нагрева на кинетику их гетерогенного развития. Кроме этого, показана эффективность метода экстраполяции для определения истинных температур фазовых переходов, которые оказались эквивалентны значениям экспериментальных данных при скорости нагрева  $0.1\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ .

**Ключевые слова:** фазовые переходы, термический анализ, материалы с изменяемым фазовым состоянием, n-алканы, калориметрия.

DOI: 10.61011/FTT.2025.11.62140.280-25

### 1. Введение

В современной науке важное место занимает поиск путей перехода к „зеленой“ энергетике, основанной на экологически чистых и ресурсосберегающих технологиях. Особую роль в этом процессе играют материалы с изменяемым фазовым состоянием (Phase Change Materials, PCM) [1], которые обладают способностью за счет собственных фазовых переходов многократно накапливать, хранить и выделять тепловую энергию от различных внешних источников, например, от солнца. В настоящее время PCM получают все более широкое распространение благодаря возможности их применения в самых разных сферах, например, строительной [2,3], текстильной [4], медицинской [5].

Длинноцепочечные молекулярные кристаллы (ДМК), в частности n-алканы, являются одними из наиболее перспективных и широко используемых PCM, так как обладают высокой энергоемкостью, а также уникальным свойством целенаправленного изменения температуры фазового перехода путем варьирования длины молекулярной цепи, то есть выбора определенного гомолога ДМК [4,6]. Эта особенность открывает возможности для точной подстройки PCM под конкретные практические задачи. Однако, несмотря на растущий интерес к практическому применению PCM, многие фундаментальные аспекты фазовых превращений в таких материалах остаются еще недостаточно изученными, что затормаживает поиск путей совершенствования практически важных

свойств. Данное исследование направлено на изучение влияния температурных режимов нагрева на развитие фазовых переходов, что представляется важным не только для фундаментальных вопросов физики фазовых переходов, но и для практического использования PCM, так как реальные условия их функционирования обычно сопровождаются изменением скорости нагрева/охлаждения.

На фоне существенного увеличения числа исследований и публикаций о PCM в последние годы все более остро встает проблема точного определения температур фазовых переходов. В общей практике принято проводить калориметрический анализ при достаточно высоких скоростях сканирования, зачастую ограничиваясь лишь одним значением скорости, обычно составляющем  $5\text{--}10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$  [7–11]. Однако такое проведение эксперимента накладывает существенные ограничения на спектр получаемых результатов, так как выбор той или иной скорости нагрева/охлаждения может существенно видоизменить термодинамические параметры, в особенности температуры фазовых переходов. При высоких скоростях сканирования одни фазовые переходы могут даже „поглотить“ другие, то есть они не будут разрешены на температурных зависимостях, в особенности переходы, имеющие небольшие отличия в энергиях активации.

Кроме этого, в термическом анализе до сих пор нет единого мнения, каким образом определять температуру плавления или температуру любого другого фазового перехода, проявляющегося в виде пика на термограмме.

Ряд авторов принимают за искомую температуру начало отклонения пика фазового перехода от базовой линии, другие — отмечают температуру максимума пика, в некоторых работах за точку перехода принимают пересечение экстраполированной базовой линии и касательной к переднему фронту пика, проходящей через максимум, для примера [10,12,13]. Отметим, что авторы работы [14] в результате комбинированного экспериментального и теоретического анализа характеристик теплопередачи РСМ пришли к выводу, что пиковая температура — это всего лишь температура образца при максимальном теплообмене, и она не указывает на окончание перехода.

Однако, основной проблемой является то, что все эти способы не избавлены от влияния скорости сканирования на температуры фазовых переходов. При высоких скоростях нагрева отличия в температурах фазовых переходов, определяемых разными методами, могут достигать даже десятков градусов.

В некоторых работах для точного измерения температуры перехода рекомендуется сканирование образца с низкой скоростью нагрева/охлаждения [15–17]. Однако выбор скорости нагрева/охлаждения всегда является компромиссом между точностью измерения энтальпии и температуры.

Кроме этого, возникает вопрос, как наиболее точно определить весь температурный интервал фазового перехода. Особую сложность представляет определение окончания перехода, так как именно оно в наибольшей степени зависит от скорости сканирования. Авторы работы [18] предложили новую методологию определения интервала плавления для РСМ путем измерения частично расплавленного образца методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Они циклически нагревали образец от комнатной температуры до температуры в интервале плавления РСМ с шагом  $0.5^{\circ}\text{C}$ . Таким образом была установлена конечная температура плавления, которая в данном методе не зависит от скорости нагрева. Однако, данный метод кажется весьма трудоемким, так как требует проведения большого количества циклических измерений нагрев–охлаждение. Также, авторы отмечают, что конечная температура, определенная с помощью данного метода, почти такая же, как температура, определенная при измерении с низкой скоростью нагрева.

Стоит отметить, что низкие скорости сканирования требуют продолжительное и непрерывное время проведения эксперимента, что может быть затруднительным при проведении систематических исследований. Кроме этого, ДСК эксперименты (ДСК — метод дифференциальной сканирующей калориметрии) при низких скоростях очень чувствительны к условиям окружающей среды, в особенности к колебаниям температуры и к воздушным потокам, которые могут возникать при работе кондиционеров, открытии окон или дверей и даже при небольшом движении персонала. Более быстрые скорости менее чувствительны к этим факторам, так как пропорционально скорости увеличивается отношение

сигнал/шум. Таким образом, высокоточное проведение ДСК экспериментов при низких скоростях в реальных условиях весьма затруднительно, что требует разработки специальных методик, позволяющих избежать проведение таких экспериментов без существенной потери в точности измерений.

Основной целью данной работы является установление влияния скорости нагрева на термодинамические параметры фазовых переходов и на особенности трансформации кристаллической структуры молекулярных кристаллов при фазовых переходах. Кроме этого, будет предложен метод определения точных температур фазовых переходов, который является весьма простым в использовании и не требует проведения трудоемких экспериментов.

## 2. Эксперимент

Настоящее исследование проводилось методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), который позволяет исследовать природу фазовых переходов, а также следить за изменением термодинамических параметров при вариации скорости сканирования. С помощью теории размытых фазовых переходов (РФП), впервые применяемой нами для количественного анализа термограмм ДМК, удастся получить информацию о развитии фазового перехода на наноуровне [19–23]. Теория РФП предполагает гетерогенный механизм развития фазовых переходов через флуктуационное формирование зародышей новой фазы в объеме исходной. Дальнейшее распространение новой фазы происходит путем последовательного наложения зародышей друг на друга, при этом на каждом этапе необходимо небольшое изменение температуры, что в конечном итоге приводит к размытию фазовых переходов по температуре.

Наиболее показательными для калориметрических исследований при вариации скоростей сканирования являются нормальные алканы (н-алканы), так как подавляющее большинство из них имеет два фазовых перехода, расположенных в непосредственной близости (до  $10^{\circ}\text{C}$ ) и характеризующихся интенсивными пиками на ДСК термограммах. Изменение скорости нагрева может приводить как к слиянию этих пиков при высоких скоростях, так и к их полному разделению при низких скоростях.

В качестве образца для исследований был выбран типичный представитель н-алканов — монодисперсный нормальный тетракозан  $n\text{-C}_{24}\text{H}_{50}$ , производства фирмы Sigma-Aldrich с чистотой 99.0%. Тетракозан обладает обратимыми фазовыми переходами, что позволяет проводить циклические калориметрические исследования влияния скорости нагрева на одном и том же образце, тем самым избегая искажений термограмм, связанных с индивидуальными особенностями каждого образца.

Определение тепловых свойств проводилось на калориметре Henven HSC-4 (Китай) в атмосфере азота при вариации скоростей от медленных ( $0.1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )

до быстрых ( $50\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ ). Калибровка прибора осуществлялась официальными представителями фирмы Beijing HENVEN Experimental Equipment Co., LTD. Коррекция температуры проводилась по точкам плавления льда ( $0^{\circ}\text{C}$ ), индия ( $156.6^{\circ}\text{C}$ ), олова ( $231.9^{\circ}\text{C}$ ), свинца ( $327.5^{\circ}\text{C}$ ) и цинка ( $419.5^{\circ}\text{C}$ ). Калибровка энтальпии проводилась по табличным значениям для индия ( $28.5\text{ J/g}$ ), олова ( $60.7\text{ J/g}$ ), свинца ( $22.6\text{ J/g}$ ) и цинка ( $112.2\text{ J/g}$ ). Масса образца составляла  $9.7\text{ mg}$ , что обеспечивает достаточную для регистрации интенсивность фазовых переходов при всех рассматриваемых нами скоростях сканирования, а также минимизирует влияние термического сопротивления.

ДСК термограммы были получены при нагревании образца тетракозана в температурном диапазоне от  $T_{\text{room}}$  до  $T_{\text{melt}}$  при скоростях  $0.1, 0.5, 1, 2, 5, 10, 20$  и  $50\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ .

### 3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены экспериментальные ДСК термограммы образца тетракозана в области фазовых превращений при вариации скорости сканирования. Из рисунка видно, что увеличение скорости нагрева ведет к увеличению значений температур в максимумах пиков, их полуширин, и в особенности к специфическому сдвигу заднего фронта пика в высокотемпературную область.

Стоит отметить, что в тетракозана фазовое превращение твердое тело — расплав происходит как минимум в два этапа [24,25]. На термограммах ДСК наблюдаются два интенсивных пика, первый из которых соответствует твердофазному переходу (ФП-1), а второй — плавлению (ФП-2). При твердофазном переходе происходит изменение типа кристаллической ячейки упаковки молекул в сердцевинах наноламелей, а именно, исходная фаза, характеризующаяся триклинной симметрией, претерпевает переход в ротационную фазу  $R_{II}$  с ромбоэдрической (гексагональной) симметрией. Ротационные ( $R$ ) фазы представляют собой промежуточное состояние между кристаллом и жидкостью, характеризуются появлением дискретного вращения молекул вокруг своих основных осей [26]. ФП-1 и ФП-2 в тетракозана являются обратимыми фазовыми переходами, т.е. при охлаждении из состояния расплава сначала наблюдается кристаллизация в ротационную фазу, а затем твердофазный переход в устойчивую кристаллическую фазу.

В работах [12,27] отмечалось, что наблюдаемый на рис. 1 сдвиг пиков к более высоким температурам при увеличении скорости нагрева обусловлен тепловым сопротивлением образца, которое приводит к неравномерному распределению температур по образцу. То есть в образце возникает градиент температур, в результате которого внутренняя температура образца оказывается ниже температуры его поверхности, где размещен измерительный датчик прибора ДСК. Например, при фазовом переходе твердое тело—жидкость внутренняя часть образца будет поглощать тепло, необходимое

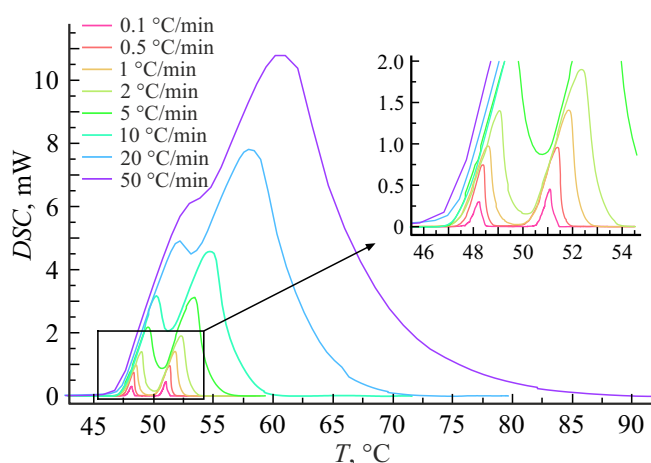


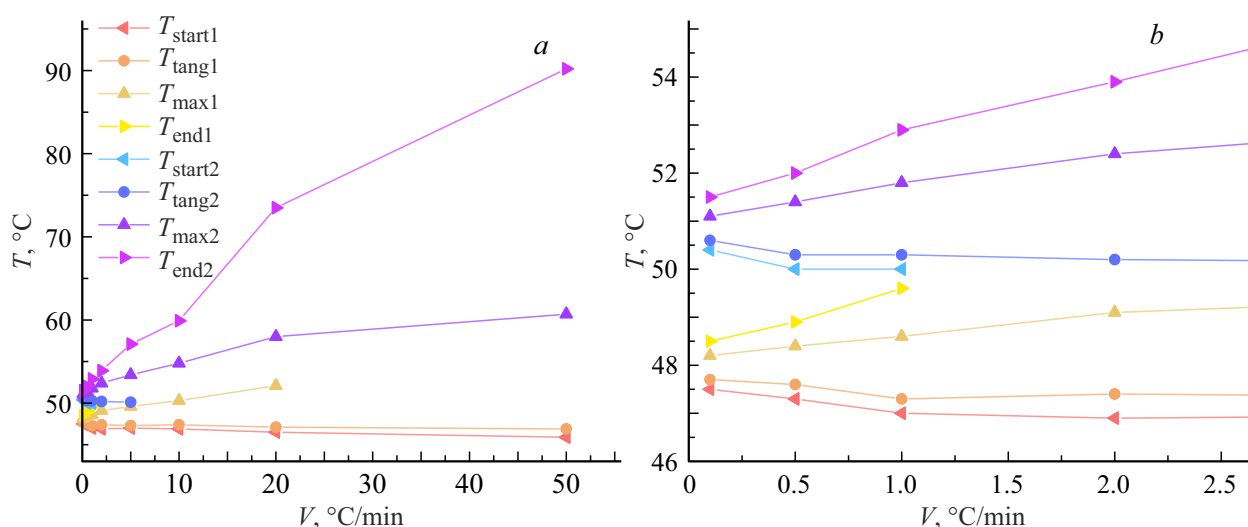
Рис. 1. ДСК термограммы образца тетракозана при вариации скоростей сканирования.

для процесса фазового превращения, даже в то время, когда поверхность уже будет находиться в состоянии расплава. В результате чего, прибор ДСК зарегистрирует температуру расплавленной части образца, а количество теплоты, которое поглотилось в том числе и внутренней частью образца, еще претерпевающей фазовое превращение. В результате на термограмме будет наблюдаться затянутый задний фронт пика плавления, который простирается в более высокие температуры, чем известная температура плавления данного образца. Но на самом деле этот эффект вызван плавлением только части образца, которая в момент записи имела более низкую температуру. Затянутость заднего фронта пиков фазовых переходов существенно усугубляется с ростом скорости сканирования.

Аналогичные явления проявляются и при охлаждении, но в меньшей степени вследствие более быстрого протекания процессов фазовых превращений. При плавлении процесс фазового перехода начинается за счет теплопроводности образца и продолжается в результате естественной конвекции, тогда как при кристаллизации, наоборот. Так как теплопроводность в твердой фазе выше, чем в жидкой, процесс кристаллизации развивается быстрее плавления, что также справедливо и для твердофазных переходов кристаллическая фаза—ротационная фаза. Таким образом, фазовые переходы при охлаждении происходят в более узком диапазоне температур.

Следует отметить, что увеличение массы образца также приводит к росту температурного градиента и, как следствие, к сдвигу температур фазовых переходов в высокотемпературную область [28].

Аналогичные закономерности демонстрируют и результаты численного моделирования. Так, авторы работы [29] провели численное моделирование кривой теплового потока чистого индия в зависимости от температуры. Было показано, что при увеличении скорости нагрева наблюдается расширение пика плавления при



**Рис. 2.** Температуры, характеризующие фазовые переходы в образце тетракозана в зависимости от скорости нагрева (а), увеличенный фрагмент при медленных скоростях (b).

сохранении точки начала перехода. Кроме этого, в работе [30] путем моделирования на основе метода конечных элементов также установлено, что только начало пика плавления не зависит от скорости нагрева. Экспериментально этот эффект отметили авторы работы [12] при исследованиях адипиновой кислоты методом ДСК при изменении скорости нагрева от 0.25 до 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

В результате наших экспериментов в более широком диапазоне скоростей нагрева (рис. 1) были установлены следующие температуры для каждого из фазовых переходов: температуры начала отклонений от базовой линии  $T_{\text{start}}$ ; температуры пересечений экстраполированной базовой линии и касательной к переднему фронту пика, проходящей через максимум,  $T_{\text{tang}}$ ; температуры максимумов  $T_{\text{max}}$  и температуры окончания пиков фазовых переходов  $T_{\text{end}}$ .

Из рис. 1 видно, что при высоких скоростях нагрева пики, соответствующие ФП-1 и ФП-2, сливаются. Вследствие этого температуры окончания пиков ФП-1 ( $T_{\text{end}1}$ ) и начала пиков ФП-2 ( $T_{\text{start}2}$ ) удалось выделить только для скоростей до 1  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Температуры пересечений экстраполированной базовой линии и касательной к переднему фронту пика, проходящей через максимум, для ФП-2 ( $T_{\text{tang}2}$ ) удалось выделить только для скоростей нагрева до 5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Температуры максимумов ФП-1 ( $T_{\text{max}1}$ ) — только для скоростей нагрева до 20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Все установленные температуры фазовых переходов в зависимости от скорости нагрева представлены на рис. 2.

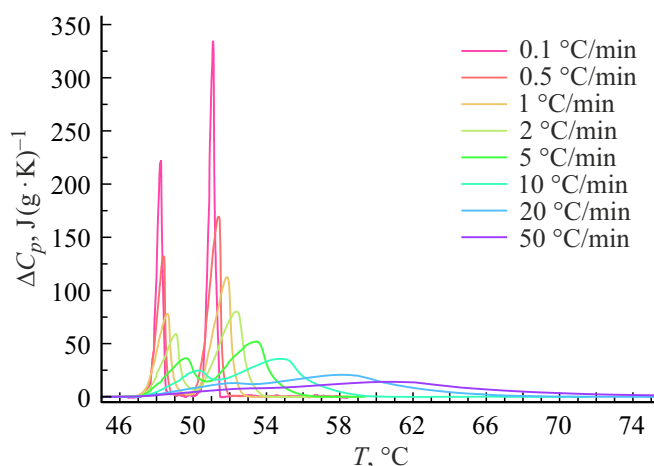
Из рис. 2 следует, что наибольшее влияние скорость нагрева оказывает на температуру окончания фазового перехода, как и ожидалось согласно литературным данным. Значения  $T_{\text{max}}$  также заметно убывают с уменьшением скорости нагрева. Однако, как видно из рисунка, значения  $T_{\text{start}}$ , а также значения  $T_{\text{tang}}$  не остаются постоянными, а возрастают с уменьшением скорости

нагрева, что особенно заметно для скоростей 1  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  и менее. Таким образом, все температуры, характеризующие фазовый переход, имеют зависимости от скорости нагрева, но в разной степени.

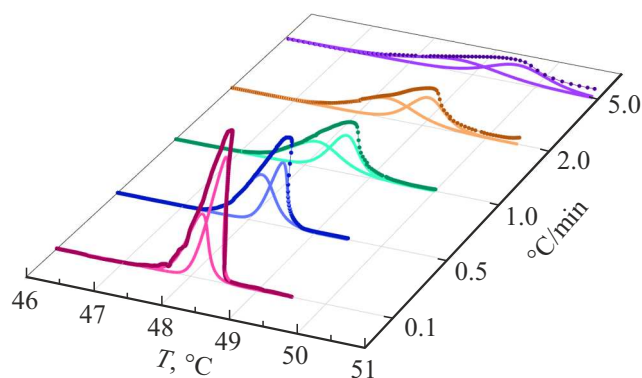
Для исследования влияния скорости нагрева на остальные термодинамические параметры и на кинетику развития твердофазного перехода был проведен количественный анализ формы пиков фазовых переходов. Однако, так как количественный анализ может быть проведен только на зависимостях теплоемкости от температуры, исходные ДСК зависимости теплового потока от температуры (рис. 1) были пересчитаны в зависимости теплоемкости от температуры (рис. 3), используя значения скоростей нагрева, массы образца и приборной константы.

Представленные на рис. 3 зависимости теплоемкости от температуры демонстрируют противоположную зависимость интенсивности пиков фазовых переходов от скорости нагрева в сравнении с рис. 1. Из-за сохранения энтальпии при фазовом переходе наиболее „растянутые“ по температуре пики при высоких скоростях имеют минимальную интенсивность на шкале теплоемкости, а „узкие“ пики при низких скоростях, имеющие слабую интенсивность на исходных ДСК кривых, проявились на зависимости теплоемкости в виде интенсивных максимумов.

Как было отмечено выше, теория РФП позволяет получить информацию о развитии фазового перехода на наноуровне на основе анализа формы пиков фазовых переходов. Твердофазные переходы в  $n$ -алканах как раз и являются размытыми фазовыми переходами, так как их полуширина составляет 1–2  $^{\circ}\text{C}$ , то есть они „размыты“ по температурной шкале [19]. Вследствие этого анализ формы соответствующих им пиков теплоемкости проводился согласно теории РФП.



**Рис. 3.** Зависимости  $\Delta C_p(T)$  образца тетракозана в области фазовых переходов при разных скоростях нагрева.



**Рис. 4.** Разложение экспериментальных пиков твердофазного перехода в тетракозана на симметричные составляющие в зависимости от скорости нагрева.

Так как при высоких скоростях нагрева не удастся выделить твердофазный переход в чистом виде, для дальнейшего анализа были выбраны пики теплоемкости при скоростях 0.1, 0.5, 1, 2 и 5 °C/min.

По теории РФП пики теплоемкости должны иметь симметричную  $\Lambda$ -образную форму. Экспериментальные данные показывают, что наши пики ФП-1 обладают асимметричностью, что позволяет рассматривать их как состоящие в первом приближении из двух пиков. Разложение на симметричные составляющие проводилось согласно разработанному ранее методу [23]. Одним из критериев при таком разделении служит условие равенства энтальпии экспериментально полученного пика сумме энтальпий его составляющих. Все исследованные образцы показали наличие двух симметричных компонент, следовательно, развитие твердофазного перехода рассматривается нами как двухстадийное. Термограммы твердофазного перехода при разных скоростях нагрева и его разложения на симметричные составляющие представлены на рис. 4.

Согласно теории РФП из параметров симметричных  $\Lambda$ -образных пиков теплоемкости можно рассчитать объемы зародышей новой фазы  $\omega$  [23,31]. Результаты расчетов  $\omega_i$ , где  $i$  — номер пика по температуре, приведены в таблице. Также в таблице представлены термодинамические параметры твердофазного перехода (ФП-1) и плавления (ФП-2).

Объемы зародышей новой фазы составили от 125 до 628 nm<sup>3</sup> в зависимости от стадии твердофазного перехода и скорости нагрева. Из анализа значений  $\omega$  следует, что при увеличении скорости нагрева объемы зародышей новой фазы ФП-1 уменьшаются как для первой, так и для второй стадий. Это можно объяснить тем, что быстрый нагрев стимулирует быстрое образование зародышей, которые оказываются более мелкими. Медленный нагрев, наоборот, способствует образованию более крупных равновесных зародышей новой фазы. При скорости нагрева 0.1 °C/min зародыши первой и второй стадий оказываются примерно одинаковыми, что может свидетельствовать о некотором равновесном значении  $\omega \approx 500$  nm<sup>3</sup>. При увеличении скорости нагрева значения объемов начинают принимать более привычный вид с образованием небольших зародышей на первой стадии и более крупных на последующей, что соответствует нашим предыдущим работам [24,32]. При скорости нагрева 5 °C/min, когда начинается слияние ФП-1 и ФП-2, наблюдается уменьшение объемов зародышей и приближение  $\omega_2$  к  $\omega_1$ , что может быть связано с образованием градиента температур в образце и, как следствие, со смешением двух стадий перехода. При более высоких скоростях, ввиду невозможности выделения твердофазного перехода, объемы зародышей установить не удалось, однако можно предположить дальнейшее уменьшение значений объемов и полное смешение двух стадий из-за большого градиента температур. На основании значений объемов зародышей можно оценить число входящих в них молекул тетракозана. Такие оценки показывают, что нанометровые зародыши охватывают от 200 до 1000 молекул в зависимости от стадии перехода и скорости нагрева.

Другие термодинамические параметры также зависят от скорости нагрева. Как следует из таблицы, максимальная теплоемкость  $C_{\max}$  значительно уменьшается с ростом скорости, что также наглядно продемонстрировано на рис. 3. При изменении скорости от 0.1 до 50 °C/min значение  $C_{\max}$  уменьшилось более чем в 20 раз, что при сравнении температурных интервалов переходов оказывается вполне естественным. Изменения температур, характеризующих фазовые переходы, уже рассматривалось ранее при анализе рис. 2. Дополнительно отметим, что несмотря на то, что при 2 °C/min начинается слияние пиков ФП-1 и ФП-2, значения  $T_{\text{start}}$  и  $T_{\text{tang}}$  остаются практически постоянными в диапазоне скоростей 1–10 °C/min. Дальнейшее увеличение скорости нагрева приводит к уменьшению этих значений, а уменьшение — наоборот, к увеличению  $T_{\text{start}}$  и  $T_{\text{tang}}$ . Как и следовало ожидать, значения общей энтальпии переходов остаются

Термодинамические параметры фазовых переходов в тетракозанае при различных скоростях нагрева

$V, ^\circ\text{C}/\text{min}$	ФП	$T_{\text{start}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{tang}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{end}}, ^\circ\text{C}$	$C_{\text{max}}, \text{J}(\text{gK})^{-1}$	$\Delta H, \text{Jg}^{-1}$	$\omega, \text{nm}^3$
0.1	ФП-1	47.5	47.7	48.2	48.5	222	92	470
	ФП-2	50.4	50.6	51.1	51.5	334	140	499
0.5	ФП-1	47.3	47.6	48.4	48.9	132	77	259
	ФП-2	50	50.3	51.4	52	170	135	628
1	ФП-1	47	47.3	48.6	49.6	78	75	187
	ФП-2	50	50.3	51.8	52.9	113	130	366
2	ФП-1	46.9	47.4	49.1	—	59	207	168
	ФП-2	—	50.2	52.4	53.9	80	—	300
5	ФП-1	47	47.3	49.6	—	36	210	125
	ФП-2	—	50.1	53.4	57.1	52	—	161
10	ФП-1	46.9	47.4	50.3	—	25	209	—
	ФП-2	—	—	54.8	59.9	36	—	—
20	ФП-1	46.5	47.1	52.1	—	21	211	—
	ФП-2	—	—	58	73.5	—	—	—
50	ФП-1	45.9	46.9	n/a	—	14	207	—
	ФП-2	—	—	60.7	90.2	—	—	—

практически постоянны и для скоростей  $0.5\text{--}50\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  находятся в пределах  $205\text{--}212\text{ Jg}^{-1}$ , что делает этот диапазон скоростей пригодным для определения значений энтальпии. Однако, для тетракозана пик твердофазного перехода удастся отделить от пика плавления только при скоростях  $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  и менее, поэтому для независимой оценки энтальпий двух фазовых переходов необходимо использовать скорости  $0.5\text{--}1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . Значения  $\Delta H$  при скорости  $0.1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  являются немного завышенными, как общее, так и индивидуальные для ФП-1 и ФП-2, что может быть связано с высоким искажением такой медленной скорости нагрева во время фазовых переходов.

Таким образом, при наиболее достоверных значениях по температурам фазовых переходов наблюдаются значения энтальпии с большой ошибкой, что для корректного и полноценного ДСК анализа делает необходимым проведение как минимум двух экспериментов. Кроме этого, изменение температур при низких скоростях нагрева позволяет предположить, что значения температур переходов, полученные при скорости  $0.1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , будут отличаться от полученных при еще более медленных скоростях. Вследствие этого, желательна разработка ме-

тодики, позволяющей более простым способом получить значения температур фазовых переходов максимально приближенные к значениям, установленным путем проведения трудоемких экспериментов.

В наших предыдущих работах было показано [32,33], что на основе съемки серии термограмм с вариацией скоростей сканирования с помощью специального метода можно установить, так называемую, истинную температуру фазового перехода, которая практически избавлена от методических погрешностей. Покажем, что данным методом можно получить значения, которые дают наилучшее соответствие эксперименту при очень медленных скоростях, а сам метод является весьма простым в использовании.

Метод основан на экстраполяции зависимости температур максимумов пиков от скорости сканирования в степени  $1/2$  к нулевому значению, которая при отсутствии необратимых структурных изменений в образце должна быть линейной [34]. На рис. 5 представлены температуры максимумов пиков фазовых переходов  $T_{\text{max}}$  в зависимости от скорости нагрева  $V$  в степени  $1/2$ . Линейная экстраполяция к нулевому значению позволяет уста-



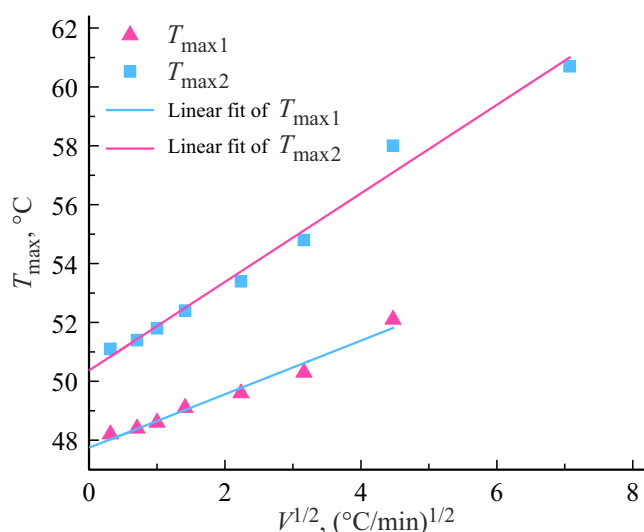


Рис. 5. Определение истинных температур фазовых переходов при нагревании тетракозана.

новить истинные температуры фазовых переходов. Для предварительных оценок можно использовать несколько значений температур при разных скоростях сканирования, однако повышение точности требует увеличение числа точек для экстраполяции. В настоящей работе получен достаточно большой массив значений  $T_{\text{max}}$ , который мы используем для данного метода. Результаты экстраполяции показывают, что истинные температуры твердофазного перехода и плавления тетракозана составили  $47.74 \pm 0.15 ^\circ\text{C}$  и  $50.37 \pm 0.25 ^\circ\text{C}$  соответственно.

Оказалось, что установленные данным методом истинные температуры ФП-1 и ФП-2 тетракозана находятся в диапазоне  $T_{\text{start}} - T_{\text{tang}}$  для наименьшей скорости нагрева  $0.1 ^\circ\text{C}/\text{min}$ , что отличается от диапазона  $T_{\text{start}} - T_{\text{tang}}$  для скоростей  $0.5 ^\circ\text{C}/\text{min}$  и выше, дающих более искаженные значения. Так как значения  $T_{\text{start}}$  и  $T_{\text{tang}}$  являются наиболее общепринятыми для определения температур фазовых переходов, наш метод можно считать аналогичным проведению ДСК эксперимента при скорости сканирования  $0.1 ^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Таким образом, метод экстраполяции может заменить трудоемкое проведение эксперимента при медленной скорости сканирования, такой как  $0.1 ^\circ\text{C}/\text{min}$  или меньше, так как для получения аналогичных значений температур фазовых переходов достаточно провести несколько экспериментов при быстрых скоростях, например 2, 5,  $10 ^\circ\text{C}/\text{min}$ , что займет заметно меньшее количество времени. Стоит заметить, что именно такие скорости сканирования позволяют получить точные значения энтальпии, в отличие от медленных скоростей. Однако для качественных исследований все же необходимо проведение ДСК экспериментов при очень медленных скоростях, создающих в каждый момент времени тепловое равновесие во всем объеме образца, так как только такое исследование позволяет проследить за кинетикой

развития фазовых переходов, в особенности переходов между метастабильными фазами, различающихся малыми значениями в энергии активации.

#### 4. Заключение

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии проведено исследование влияния скорости нагрева на развитие фазовых переходов в материалах с изменяемым фазовым состоянием на примере монодисперсного тетракозана  $n\text{-C}_{24}\text{H}_{50}$ . Применение широкого диапазона скоростей сканирования от  $0.1$  до  $50 ^\circ\text{C}/\text{min}$  позволило проследить за изменением значений температур, теплоемкости, энтальпии, характеризующих фазовые переходы в зависимости от условий нагрева. С практической стороны разные скорости нагрева соответствуют изменению температуры в реальных условиях при различных применениях РСМ. Низкие скорости близки к изменению суточной температуры окружающей среды, что связано с применением РСМ в строительной отрасли, а быстрые скорости соответствуют резким колебаниям температуры, например, при выходе человека в РСМ-одежде из помещения на улицу в холодное время года.

Оценка термодинамических параметров фазовых переходов показала их существенную зависимость от скорости нагрева. Так, значения температурных интервалов и максимальной теплоемкости при изменении скорости от  $0.1$  до  $50 ^\circ\text{C}/\text{min}$  отличаются более чем в 20 раз. При этом температура окончания плавления изменила свое значение с  $51.5$  до  $90.2 ^\circ\text{C}$ . Данные особенности были отмечены в литературе и ранее, но до сих пор считалось, что начало фазовых переходов не подвержено влиянию скорости нагрева.

В настоящей работе впервые показано, что для тетракозана температуры, связанные с началом фазовых переходов, а именно температуры начала отклонений от базовой линии и температуры пересечений экстраполированной базовой линии и касательной к переднему фронту пика, проходящей через максимум, остаются постоянными лишь для средних значений скоростей сканирования  $1 - 10 ^\circ\text{C}/\text{min}$ . Меньшие скорости приводят к сдвигу температур в сторону больших значений, то есть фазовый переход начинается позже. Высокие скорости, наоборот, приводят к сдвигу температур в сторону меньших значений, то есть фазовый переход начинается раньше.

Полученные в работе результаты будут способствовать повышению эффективности применения РСМ. Для конкретного использования нужно не только выбирать определенный материал по теплофизическим характеристикам, но и учитывать их возможные отклонения от литературных значений, полученных в других условиях эксперимента. Для получения достоверных данных необходимо проводить эксперименты при скоростях нагрева/охлаждения, максимально приближенных к скорости,

которая ожидается в реальных условиях. При невозможности проведения калориметрических исследований следует полагаться на литературные данные, полученные при соответствующих скоростях, либо учитывать отличия в температурах при уменьшении/увеличении скорости нагрева/охлаждения.

Оказалось, что изменение скорости нагрева оказывает существенное влияние не только на термодинамические параметры, но и на кинетику развития фазовых переходов. На основании теории размытых фазовых переходов проведен анализ твердофазного перехода в монодисперсном образце тетракозана, который позволил оценить объемы зародышей новой фазы при гетерогенном развитии фазового перехода. Оценки показывают, что зародыши имеют нанометровые размеры и охватывают несколько сотен длинноцепочечных молекул тетракозана.

Установлено, что высокие скорости нагрева приводят к развитию твердофазного перехода путем образования мелких зародышей новой фазы, что может быть вызвано недостатком времени для стабилизации системы на каждом этапе развития гетерогенно перехода и возникновением лавинообразного эффекта. Кроме этого, при таких скоростях в образце возникает большой градиент температур, вследствие которого две стадии развития твердофазного перехода смешиваются и средние объемы зародышей оказываются практически равны. Невысокие скорости нагрева  $0.5\text{--}2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  демонстрируют естественный процесс развития твердофазного перехода с образованием небольших зародышей на первой стадии и более крупных на последующей. При сверхмедленном нагреве  $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  образуются крупные зародыши новой фазы, которые оказываются равными на первой и второй стадиях. Тепловое равновесие при такой скорости нагрева позволяет предположить значение объемов зародышей  $\sim 500\text{ nm}^3$  как истинное для гетерогенного перехода в тетракозана, что может быть подтверждено в дальнейшем проведении экспериментов при еще более медленных скоростях.

Для решения проблемы точного определения температуры фазового перехода в работе проведено сравнение значений предложенного нами метода определения истинных температур с температурами, полученными при самой медленной скорости нагрева  $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Соответствие значений истинных температур, полученных методом экстраполяции, температурам начала фазовых переходов показывает, что данный метод может быть применен взамен проведения трудоемкого эксперимента при скорости  $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Таким образом, представленный нами метод определения истинных температур позволяет при использовании высоких скоростей сканирования получить значения температур фазовых переходов с достаточно высокой точностью, при этом совместно с наиболее точными значениями по энтальпиям фазовых переходов.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] K. Pielichowska, K. Pielichowski. *Prog. Mater. Sci.* **65**, 67 (2014).
- [2] Y. Cui, J. Xie, J. Liu, J. Wang, S. Chen. *Adv. Mech. Eng.* **9**, 6, 1 (2017).
- [3] N. Kaushik, P. Saravanakumar, S. Dhanasekhar, R. Saminathan, M.L. Rinawa, R. Subbiah, R. Sharma, P.M. Kumar. *Mater. Today: Proc.* **62**, 1702 (2022).
- [4] S. Mondal. *Appl. Therm. Eng.* **28**, 1536 (2008).
- [5] M. Zare, K.S. Mikkonen. *Adv. Funct. Mater.* **33**, 2213455 (2023).
- [6] V. Daniel. *Adv. Phys.* **2**, 8, 450 (1953).
- [7] S.A. El-Sayed, T.M. Khass, M.E. Mostafa. *Biomass Conv. Bioref.* **14**, 17779 (2024).
- [8] A. Derkowski, A. Kuligiewicz. *Clays Clay Miner.* **70**, 6, 946 (2022).
- [9] A. Raghdhi, M. Heraiz, M. Rasheed, A. Keziz. *J. Indian Chem. Soc.* **101**, 11, 101413 (2024).
- [10] И.А. Саранов, О.Б. Рудаков, К.К. Полянский, Н.Л. Клейменова, А.В. Ветров. *Химия растительного сырья* **4**, 291 (2020).
- [11] А.Е. Чалых, В.К. Герасимов, В.А. Тверской, Р.Р. Хасбиуллин В сб.: Структура и динамика молекулярных систем / Под ред. Щербины А.А. ИФХЭ РАН, Волжский район (2017). С. 40.
- [12] H. Fatahi, J. Claverie, S. Poncet. *Appl. Sci.* **12**, 23, 12019 (2022).
- [13] C.M. Earnest, J. Jones, A. Dunn. *Thermo.* **2**, 3, 302 (2022).
- [14] T. Kousksou, T. El Rhafiki, A. Jamil, P. Bruel, Y. Zeraoui. *Energy* **56**, 175 (2013).
- [15] B. He, V. Martin, F. Setterwall. *Energy* **29**, 11, 1785 (2004).
- [16] S. Kahwaji, M.B. Johnson, M.A. White. *J. Chem. Thermodyn.* **160**, 106439 (2021).
- [17] A. Lazaro, C. Peñalosa, A. Solé, G. Diarce, T. Haussmann, M. Fois, B. Zalba, S. Gshwander, L.F. Cabeza. *Appl. Energy* **109**, 415 (2013).
- [18] X. Jin, X. Xu, X. Zhang, Y. Yin. *Thermochim. Acta* **595**, 17 (2014).
- [19] Б.Н. Ролов, В.Э. Юркевич. *Физика размытых фазовых переходов*. Изд-во Ростов. ун-та, Ростов (1983). 350 с.
- [20] М. Фишер. *Природа критического состояния*. Мир, М. (1968). 221 с.
- [21] Г.А. Малыгин. *УФН* **171**, 187 (2001).
- [22] Г.А. Малыгин. *ФТТ* **43**, 1911 (2001).
- [23] В.М. Егоров, А.К. Борисов, В.А. Марихин. *ФТТ* **63**, 3, 406 (2021).
- [24] В.М. Егоров, В.А. Марихин, Л.П. Мясникова, П.Н. Якушев. *ФТТ* **59**, 10, 2044 (2017).
- [25] S.A. Gureva, A.K. Borisov, V.A. Marikhin, V.M. Egorov. *J. Phys.: Conf. Ser.* **1695**, 012180 (2020).
- [26] E.B. Sirota, H.E. King, D.M. Singer, H.H. Shao. *J. Chem. Phys.* **98**, 7, 5809 (1993).
- [27] E. Günther, S. Hiebler, H. Mehling, R. Redlich. *Int. J. Thermophys.* **30**, 4, 1257 (2009).



- [28] X. Sun, K.O. Lee, M.A. Medina, Y. Chu, C. Li. Phase Transit. **91**, 7, 667 (2018).
- [29] G. Wang, I.R. Harrison. Thermochim. Acta **231**, 203 (1994).
- [30] G.W.H. Höhne, W.F. Hemminger, H.-J. Flammersheim. Differential Scanning Calorimetry. Springer, Berlin (2003). 298 p.
- [31] Г.А. Малыгин. ФТТ **36**, 5, 1489 (1994).
- [32] А.К. Борисов, В.А. Марихин, В.М. Егоров. ФТТ **66**, 5, 752 (2024).
- [33] В.М. Егоров, В.А. Марихин, Л.П. Мясникова. Высокомо-лек. соед. **47Б**, 12, 2191 (2005).
- [34] K. Illers. Eur. Polym. J. **10**, 911 (1974).

*Редактор А.Н. Смирнов*