**Термоиндикаторы**

**2.Литературный обзор.**

Роль температурных и тепловых измерений настолько велика, что в настоящее время без них не может обойтись практически ни одна область знаний, ни одна отрасль промышленности.

Каждый из существующих способов измерения температуры имеет свои достоинства и недостатки, поэтому выбор того или иного метода зависит от целей и конкретных условий измерения. Например, измерение температуры с помощью термоэлектрических термометров сопротивления, нашедшее наиболее широкое применение, несмотря на надежность и высокую точность, не всегда позволяет получить требуемую информацию о температуре объекта. В частности, когда необходимо определить температуру не в отдельной точке, а ее распределение по поверхности для установления участков с большим градиентом температуры, термометры термоэлектрические и сопротивления не пригодны. Часто требуется определить температуру таких деталей, на которых невозможно установить термометры или это сопряжено с большими трудностями (внутри сложных агрегатов, на вращающихся деталях, на больших поверхностях, на тонкостенных деталях и т.д.). Наконец, даже при измерении в легкодоступных зонах целесообразнее использовать какой-либо менее трудоемкий метод измерения температуры.

Цветовые термоиндикаторы являются одним из перспективных средств не только регистрации, но и измерения температуры. К таким термоиндикаторам относятся вещества, обладающие способностью резко изменять свой цвет при определенной температуре, называемой температурой перехода. Применение термочувствительных покрытий особенно эффективно для исследования распределения температуры в печах различного назначения, в том числе для обжига породы в производстве минеральных удобрений, в газовых и паровых турбинах и т.п. Основными потребителями являются промышленность стройматериалов, производство минеральных удобрений, турбостроение, электронная и авиационная промышленности. Наибольший интерес представляют многопозиционные цветовые термоиндикаторы. Патентные исследования с глубиной поиска 20 лет показали, что ведущими странами в разработке термоиндикаторов являются Великобритания, США, Франция, Германия, Япония. Обнаружено, что патентов на многопозиционные термоиндикаторы, которые служат для контроля температурных полей, не существует. Имеются патенты Германии, Великобритании, США на термоиндикаторы, имеющие один цветовой переход, которые нельзя использовать для контроля температурных полей, а лишь для определения температуры в конкретной точке.

**2.1.Основные сведения о цветовых**

**термоиндикаторах.**

**2.1.1.Классификация термоиндикаторов.**

Современные термоиндикаторы обладают большим разнообразием различающихся признаков. Классификация облегчает выбор необходимого термоиндикатора.

В основу положены следующие признаки:

1)принцип действия;

2)вид (форма);

3)физико-химические превращения, обуславливающие цвет;

4)количество температурных переходов;

5)зависимость цветоизменения от условия нагрева;

6)точность измерения температуры;

В таблице1 приведена классификация термоиндикаторов.

По принципу действия термоиндикаторы подразделяются на 4 основных типа: термохимические индикаторы, термоиндикаторы плавления, жидкокристаллические термоиндикаторы и люминесцентные термоиндикаторы.

Термохимические термоиндикаторы - это сложные вещества, которые при достижении определенной температуры резко изменяют свой цвет за счет химического взаимодействия компонентов.

Термоиндикаторы плавления изменяют свой цвет в результате плавления одного или нескольких компонентов, имеющих строго определенные температуры плавления.

Жидкокристаллические термоиндикаторы в определенном интервале температур переходят в жидкокристаллическое состояние, обладающее свойством при незначительном изменении температуры так изменять свою структуру, что падающий на них луч света разлагается и отражается с изменением цвета. При этом переходы твердых кристаллов в жидкие и жидких в изотропный расплав являются фазовыми переходами первого рода.

Таблица 1.

Классификация термоиндикаторов

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | **Цветовые термоиндикаторы** | | | |
| ТИП | термохимичес-  кие | плавления | жидко-  кристалличес-кие | люминесцентные |
| ВИД | 1. порошок 2. краска 3. паста 4. лак 5. карандаш 6. таблетка | 1. порошок 2. краска 3. паста 4. лак 5. карандаш 6. таблетка | 1. порошок 2. краска | 1. порошок 2. краска 3. паста 4. лак 5. карандаш 6. таблетка |
| ГРУППА | 1. обратимые 2. необратимые 3. квазиобра-тимые | 1. необрати-мые | 1. обратимые | 1. обратимые |
| ДИАПОЗОН,  °C | 50-1130 | 35-1350 | -12-247 | -200-1000 |
| ОТН.ПОГР.,% | 2,5-10 | 0,5-2,5 | 0,1-2 | 0,5-2 |
| КОЛИЧЕСТВО  ЦВЕТОВЫХ  ПЕРЕХОДОВ | один или  несколько | один  цветовой  переход | неограничен-  ное  количество | один или  несколько |
| ЗАВИСИМОСТЬ  ОТ УСЛОВИЙ  НАГРЕВА | зависимые | независимые | зависимые | зависимые |

Люминесцентные термоиндикаторы - это разновидность люминофоров, которые в зависимости от температуры изменяют либо яркость, либо цвет свечения.

По своим физико-химическим превращениям термоиндикаторы подразделяются на три группы: обратимые, необратимые и квазиобратимые.

К обратимым относятся термоиндикаторы, которые изменяя цвет при нагревании до температуры перехода или выше ее, восстанавливают первоначальную окраску при понижении температуры ниже критической.

Необратимыми являются такие, в которых при нагревании происходят необратимые процессы (химические или физические), в результате чего первоначальный цвет после последующего охлаждения не восстанавливается.

Квазиобратимыми называют термоиндикаторы, которые, изменяя свой цвет при нагревании до температуры перехода или выше, восстанавливают его при последующем понижении температуры постепенно под действием влаги. Они могут применяться многократно.

**2.1.2. Ассортимент и важнейшие характеристики**

**термоиндикаторных веществ.**

Термоиндикаторные вещества выпускают более 20 зарубежных фирм, однако, лишь немногие из них являются многопозиционными. Все они обратимо и необратимо изменяют свой цвет при нагревании в интервале температур 62-1097°С с числом переходов от3 до 11 (таблица 2).

Максимальным числом цветовых переходов обладают термоиндикаторные вещества фирмы “Калоколор (Германия), ТР-5, ТР-8 (Роллс-ройс ), С-3 (Термографик ).

Наибольшая равномерность температурных интервалов между температурами цветовых переходов присуща термоиндикаторному веществу Е-106 (Термоиндекс). Термоиндикаторное вещество Калоколор (Германия) плавно изменяет свой цвет от светло-коричневого до светло-серого в интервале температур от 117°С до 447°С. В этом температурном интервале выделены 12 различимых глазом цветовых зон, имеющие температурные интервалы 20-50°С.

Состав и способ изготовления термоиндикаторных веществ фирмами не указывается, поэтому воспроизвести их в большинстве случаев невозможно.

Лучшие зарубежные термокраски ТР-5, ТР-8 и С-3 фирм Роллс- Ройс и Термографик (Великобритания), имеющие по 7-8 цветовых переходов в интервале 417-1067°С практически не импортируется не только из-за нехватки валюты, но и ввиду возможности их применения для передовых областей техники (разработка изделий электронной техники, авиационных газотурбинных двигателей и т.п.).

Отечественные многопозиционные термоиндикаторы (таблица 3), разработанные в РХТУ им. Д.М. Менделеева, имеют от 6 до 12 цветовых переходов при 50-975°С и выпускались ранее заводом Эмитрон (г. Москва) и в Ленинграде. В настоящее время их выпуск прекращен.

Таблица 2.

Характеристики цветовых многопозиционных

термоиндикаторных веществ зарубежного производства

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| № | Торговая или  фирменная марка | Диапазон измеряемых  температур | Число цветовых  переходов |
|  | Роллс-Ройс  (Великобритания) |  |  |
| 1 | ТР-5 | 517-1067 | 7 |
| 2 | ТР-8 | 417-907 | 7 |
|  | Термографик  (Великобритания) |  |  |
| 3 | С-2 | 397-577 | 3 |
| 4 | С-3 | 447-1097 | 8 |
| 5 | №1(Gas Turbine  Paint) | 597-1067 | 8 |
| 6 | ТР-7 | 577-1007 | 6 |
|  | Термоиндекс  (США) |  |  |
| 7 | G-69 | 147-307 | 3 |
| 8 | E-94 | 152-337 | 3 |
| 9 | B-80 | 177-282 | 3 |
| 10 | E-106 | 202-332 | 5 |
| 11 | E-6 | 282-437 | 4 |
| 12 | E-59 | 397-557 | 3 |
| 13 | G-6 | 407-797 | 4 |
|  | Термоколор  (США) |  |  |
| 14 | 2830/30 | 62-217 | 3 |
| 15 | 415/610 | 142-337 | 3 |
| 16 | 2830/33 | 172-337 | 3 |
| 17 | 2830/31 | 417-817 | 3 |
| 18 | 2830/40 | 62-337 | 4 |
| 19 | 2830/41 | 62-337 | 4 |
|  | Фирма BASF |  |  |
| 20 | 4202-700 800 ЧССР | 417-817 | 4 |
| 21 | PO4(Co(NH3)6) ПНР | 217-347 | 3 |
| 22 | Ni(C2H5N)4(CNS)2 | 132-337 | 3 |
| 23 | Kalocolor  (Германия) | 117-447 | 11 |
|  | Необратимые ТИ  краски Термопейнт  (Япония) |  |  |
| 24 | Ni(CNS)2(C2H5N)4 | 127-337 | 3 |
| 25 | смесь карбоната  кадмия с серой(2:1) | 272-407 | 3 |
| 26 | смесь карбоната кадмия с тиомочевиной | 367-447 | 3 |

Таблица 3.

Характеристики отечественных цветовых многопозиционных термоиндикаторов

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| № | Марка | Диапазон измеряемых температур | Число цветовых  переходов |
|  | Термокраски  (Ленинград) |  |  |
| 1 | №1 | 497-997 | 6 |
| 2 | №2 | 297-797 | 6 |
| 3 | ТХИ-1 | 70-725 | 8 |
| 4 | ТХИ-1-М1 | 71-670 | 12 |
| 5 | ТХИ-1-М2 | 95-725 | 7 |
| 6 | ТХИ-46 | 50-920 | 8 |
| 7 | ТХИ-46-2М | 100-915 | 9 |
| 8 | ТХИ-48 | 50-975 | 10 |
| 9 | ТХИ-48-2М | 100-960 | 11 |
| 10 | ТХИ-53 | 120-420 | 6 |

**2.1.3.Применение термоиндикаторных веществ и**

**требования к ним.**

Термоиндикаторные вещества применяются во многих отраслях народного хозяйства для индикации температур и метрирования температурных полей поверхностей объектов, например, при доводке узлов и деталей, контроле оптимальных температур термообработки, закалки, определении перегревов оборудования и т.д.

В зависимости от условий и целей исследования применяют цветовые, структурные и газовыделяющие ТИВ.

При измерении температуры на поверхности печей, камер сгорания, поверхности сопловых и рабочих лопаток газотурбинных двигателей и т.д., фактически требуется не измерение температур в отдельных точках, а распределение температур по поверхности. В этом случае однопозиционные ТИВ становятся практически непригодными. Визуализацию температурных полей могут обеспечить лишь многопозиционные ЦТИВ, которые имеют несколько критических температур в достаточно широком температурном интервале, или плавно меняют свой цвет в зависимости от температуры. Термоиндикаторные вещества фирмы Калоколор имеют 12 цветовых зон, Термогра- фик-8, Роллс-Ройс- 7 критических температур.

В зависимости от условий применения используют обратимые, необратимые или квазиобратимые термоиндикаторные вещества. Обратимые применяются, когда необходимо непосредственно наблюдать температурное поле в процессе нагрева. Обратимые ЦТИВ можно применять при температурах до 497-527°С [1], поскольку при более высоких температурах цвет термоиндикаторных веществ может маскироваться собственным тепловым излучением. Необратимые и квазиобратимые ЦТИВ применяются в случае, когда необходимо исследование температурных полей в труднодоступных местах. Необратимые многопозиционные ЦТИВ №1, №2 (Россия), ТР-5 и ТР-8

( Роллс-Ройс), С-3 и №1(Термографик) разработаны специально для исследования газотурбинных двигателей.

С практической точки зрения важно, чтобы температуры цветовых переходов не зависели от условий нагрева. Примерами таких ТИВ являются однопозиционные термоиндикаторы плавления. Для таких типов ТИВ критические температуры зависят от времени индикации, давления и других особых условий. С целью исключения ошибок в измерении температуры необходимо пользоваться градуировочными кривыми. Большое влияние на температуры цветовых переходов ЦТИВ оказывает среда. Так, термоиндикаторные вещества Термоколор (Германия) приодны для применения в среде водяного пара. Некоторые из этих ТИВ дают устойчивые по казания в атмосфере углекислого газа (до 50%) и сероводорода (до 2 объем.%). В средах оксида серы (IV) SO2 и аммиака NH3 успешно применяются карандаши Термохром [12]. Термоиндикаторные вещества фирмы Детектотемп и таблетки серии R фирмы Helling можно использовать в восстановительных средах.

Термоиндикаторные вещества выпускаются в различных форма: карандаши, таблетки, термоиндикаторные устройства (этикетки и т.д.), краски, порошки. При этом выбор той или иной формы определяется целью и задачами измерения.

Вышеизложенное о цветовых термоиндикаторных веществах позволяет сформулировать общие требования ним:

1. Максимальное число критических температур в интересующем температурном интервале.
2. Высокотемпературные ЦТИВ должны иметь необратимые переходы.
3. Цветовые переходы должны быть четкими, а цвета цветовых зон - контрастными.
4. Критические температуры ЦТИВ должны быть либо независимы от режима нагрева и количественного и качественного состава окружающей среды, либо эти зависимости должны быть повторяющимися в пределах, по крайней мере, одной партии вещества.
5. Не должны взаимодействовать с материалом, в контакте с которым они находятся.

Эти требования показывают, что в настоящее время наиболее целесообразна разработка многопозиционных ТИВ.

Известно, что цвет веществ обусловлен электронными переходами в атомах между термами, причем окрашены те вещества, атомы которых переходят в возбужденное состояние при поглощении энергии 150-300 кДж/моль. Ванадийсодержащие соединения активно изменяют свою окраску в зависимости от температуры и условий окружающей среды вследствие изменения конфигурации электронной оболочки ванадиевых ионов.

Этим требованиям удовлетворяют ванадийсодержащие соединения, в частности, ванадиевые катализаторы и их отходы. Отходы производства ванадиевых катализаторов являются перспективными материалами, благодаря не только наличию ванадиевого компонента, но и наличию прочных высокотемпературных силикатных носителей (диатомит и др.), имеющих высокие адгезионные свойства на поверхности различных материалов.

Указанное позволяет предположить перспективность использования ванадиевых катализаторов и их отходов для получения на их основе многопозиционных цветовых термоиндикаторов, имеющих широкие пределы температурной индикации и большое число контрастных цветовых переходов.

**2.2.Сернокислотные ванадиевые катализаторы.**

Основное количество серной кислоты, главным потребителем которой является производство минеральных удобрений, вырабатывается контактным способом. Эффективность этого процесса зависит как от выбора оптимальных условий проведения реакции окисления SO2 на основе знания ее кинетики, так и от качества используемых ванадиевых катализаторов. Сернокислотные ванадиевые катализаторы работают в широком интервале температур и концентраций реагирующих компонентов. Практика работы контактных аппаратов показала, что уменьшение активности ванадиевых катализаторов в процессе эксплуатации происходит как в восстановительной, так и в окислительной средах, особенно при относительно низких температурах. Следует полагать, что инактивация катализаторов обусловлена изменением фазового состава ее агрегатного состояния активного компонента. В связи с этим было предпринято физико-химическое исследование систем, моделирующих активный компонент, а также образцов опытных и промышленных катализаторов.

**2.2.1.Свойства и состав активного компонента сернокислотных ванадиевых катализаторов.**

Основные выводы относительно состава и свойств каталитически активного в условиях сернокислотного катализа вещества были сделаны как на основании физико-химических исследований свойств активного компонента и модельных систем, так и в результате изучения кинетики каталитической реакции окисления SO2 и стационарного состава ванадиевых катализаторов.

Активные компонент в технологическом процессе находится в расплавленном состоянии и исследовать его структуру сложно. Изучение системы K2S2O7 -V2O5, которая моделирует активный компонент ванадиевого катализатора окисления SO2 , дает некоторые сведения о предполагаемом присутствии тех или иных подвижных функциональных группировок в расплаве, которые в кристаллическом состоянии соединений находятся в упорядоченном состоянии. Таким образом, результаты проведенных исследований модельной системы K2S2O7 -V2O5 дают основание предполагать, что активный компонент ванадиевых катализаторов в условиях реакции окисления SO2 представляет собой раствор сульфованадатов калия в приросульфате калия.

**2.2.2.Система K2S2O7 -V2O5.**

Система K2S2O7 -V2O5, которая моделирует активный компонент ванадиевого катализатора окисления диоксида серы исследовалась неоднократно 3,5,6,10,15. При изучении химического взаимодействия в системе K2S2O7 -V2O5 до температуры 1273 К и соотношениях исходных фаз 1:6, 1:3, 1:2, 1:1, 2:1, 3:1, 6:1 иракскими учеными 20 установлено образование K3VO8, KV(SO4)2, K3V5O14, K4V10O27, а также некоторых неидентифицированных фаз. Показано, что в присутствии значительного избытка V2O5 начальная температура разложения K2S2O8 понижается по сравнению с температурой для чистой индивидуальной соли, соответственно, с 455 до 433 К. Понижение температуры разложения объяснено взаимодействием между V2O5 и пироксогруппой иона персульфата:

K2S2O8 → K2S2O7 + 1/2 O2

В образцах, нагретых до 683 К, установлено наличие неизвестного калийсульфатного комплекса ванадиум (V), обладающего каталитическим действием.

На основании физико-химического анализа системы K2S2O7 -V2O5 установлено, что активный компонент ванадиевых катализаторов представляет собой расплав пиросульфованадата калия в пиросульфате калия [5,6]. Боресковым с сотрудниками [3] исследована диаграмма плавкости данной системы, обнаружено два соединения, образующихся при соотношении исходных компонентов, равных 6:1 и 1,25:1 и указана возможность существования соединения 3:1. Более обоснованные сведения о фазовом составе рассматриваемой системы получены в последнее время [10,15,20]. Авторами [10,7,9] построена диаграмма состояния системы K2S2O7 -V2O5 (рис. 1).

В системе K2S2O7 -V2O5 отмечено образование трех соединений 3:1, 2:1 и 1:1 K2S2O7 -V2O5, разлагающихся по перетектическим реакциям. При температурах 588, 638 и 678 К. Реакции образования соединений 2:1 и 1:1 протекают через промежуточные стадии образования соединений 3:1 и 2:1 по схеме:

K2S2O7 -V2O5 523-588 К K2S2O71/3V2O5+V2O5 588-638 К

K2S2O7 1/2V2O5 638-663 К K2S2O71V2O5

Эвтектика при 90 мол.% K2S2O7 плавится при температуре 563К. Эндотермические эффекты при 458 К связаны с обратимым полиморфном превращением соединения 3K2S2O71V2O5 ,

**Рис.1 Диаграмма состояния системы K2S2O7 -V2O5**.

1. -K2S2O7
2. - 3K2S2O7-V2O5
3. - 2K2S2O7-V2O5
4. - K2S2O7-V2O5

V.-V2O5

которое подтверждено результатами высокотемпературных рентгеновских измерений. Эндотермические эффекты в концентрационной области 85-100 мол.% K2S2O7 при температуре 478 и 598 К связаны с полиморфным превращением пиросульфата калия 21,22. При нагревании до 678 К все исследуемые образцы не обнаруживают заметной потере в весе. При плавлении однофазных образцов 3:1, 2:1, 1:1 происходит их полное разложение.

В результате индицирования линий рентгенограммы соединения состава 1:1 определены параметры его ромбической ячейки: а=14,77А, b=25,34А, с=13,19А, z=15, рвыч.=2,20г/см3, рэксп.=г/см3 7.

Соединение K2S2O7 -V2O5 кристаллизуется в ромбической сингонии и имеет элементарную ячейку, производную от гексагональной или тригональной . Число формульных единиц z=15 находится в согласии с производностью структуры от гексагональной или тригональной сингонии.

Структуры всех трех соединений составов 1:1, 2:1, 3:1, существующих в системе K2S2O7 -V2O5, являются производными от структуры K2S2O7. Кристаллохимическое сочетание солеобразного соединения K2S2O7 и оксидногоV2O5 представляет определенный интерес. Высокое значение объема, приходящегося на один атом кислорода Vo=27,42 А для K2S2O7 -V2O5, свидетельствует о разреженности структуры. В более компактных структурах K2S2O7 и V2O5 объем, приходящейся на один атом кислорода, составляет соответственно 23,4 и 17,9 А [19]. Кажущееся несоответствие числа формульных единицу z=15 (30 атомов K, S, V и 180 атомов О) и возможных кратностей в ромбической сингонии 1,2,4,8,16,32 может, в частности, объясняться неполной заселенностью атомами соответствующих равноценных позиций. В этом случае количество атомов будет меньше количества позиций. Неполное статическое заполнение приводит к образованию в структуре вакансий и пустот, делая ее разреженной и подвижной. Это может ухудшать качество кристаллов и приводить к аморфизации соединения K2S2O7 -V2O5 при температурах, близких к температурам плавления.

В концентрационном интервале 70-90 мол.% K2S2O7 переход соединений 1:1, 2:1 и 3:1 из твердого состояния в жидкое может идти с сохранением ближнего порядка [15]. Такое плавление в концентрационном интервале 70-90 мол.% K2S2O7 предполагает сохранение функциональных группировок катионов и анионов, составляющих структуру соединений. Этот концентрационные интервал (от 2,3:1 до 9:1 мольных отношений K2S2O7 :V2O5) представляет интерес в технологии приготовления активного компонента при окислении SO2 в SO3.

Активный компонент катализатора в технологическом процессе находится в расплавленном состоянии и исследовать его структуру не представляется возможным. Изучение низкотемпературных кристаллических фаз соединений 1:1, 2:1, 3:1 может дать некоторые сведения о предполагаемом присутствии тех или иных подвижных функциональных группировок в расплаве, которые в кристаллическом состоянии соединений находятся в упорядочном состоянии. В работе [9] Глазыриным на основании данных ИК-спектроскопии установлена природа соединений как сульфатпиросульфатов калия, так и диоксованадия. Авторами [23] система K2S2O7 -V2O5 исследовалась при соотношении от 0 до 5 методами ЯМР. В системе образуются по крайней мере два состояния V5+, отличающиеся структурой ближайшего порядка (ближайшего окружения). Для первого состояния сохраняется полиядерная структура с большим искажением локального окружения по сравнению с V2O5. Для второго состояния ближайшее окружение ванадия существенно иное, чем в V2O5, и характеризуется большей плотностью связи ванадий-кислород.

**2.3 Индикаторы. Их состав и свойства.**

Индикаторы (от латинского indicator-указатель), химические вещества, изменяющие окраску, люминесценцию или образующие осадок при изменении концентрации какого-либо компонента в растворе. Указывают на определенное состояние системы или на момент достижения этого состояния.

Различают обратимые и необратимые индикаторы. Изменение окраски первых при изменении состояния системы (например, фенолфталеина при изменении рН среды) может быть повторено многократно. Необратимые индикаторы подвергаются необратимым химическим превращениям, например, азосоединения при окислении ионами BrO3-  разрушаются. Индикаторы, которые вводят в исследуемый раствор, называют внутренними, в отличие от внешних, реакцию с которыми проводят вне анализируемой смеси. В последнем случае одну или несколько капель анализируемого раствора помещают на бумажку, пропитанную индикатором, или смешивают их на белой фарфоровой пластинке с каплей индикатора.

Индикаторы применяют чаще всего для установления конца какой-либо химической реакции, главным образом конечной точки титрования. В соответствии с титрометрическими методами различают кислотно-основные, адсорбционные, окислительно-восстановительные и комплексонометрические индикаторы.

Кислотно-основные индикаторы представляют собой растворимые органические соединения, которые меняют свой цвет или люминесценцию в зависимости от концентрации ионов Н+(рН среды). Применяются для установления конца реакций, если в ней участвуют ионы Н+, а также для колориметрического определения рН водных растворов. Причина изменения цвета индикаторов в том, что присоединение или отдача протонов его молекулами связаны с заменой одних хромофорных групп другими или с появлением новых хромофорных групп.

Индикаторы бывают с одной или двумя окрашенными формами; такие индикаторы называют соответственно одноцветными и двухцветными. Наиболее четкое изменение окраски наблюдалось бы у тех индикаторов, кислотная и основная форма которых окрашены в дополнительные цвета. Однако, таких индикаторов не существует. Поэтому, добавляя краситель, изменяют соответствующим образом окраски обеих форм. Подобного эффекта можно добиться, если использовать смесь двух индикаторов, цвета которых дополняют друг друга. Такие индикаторы называют смешанными.

Смеси индикаторов, которые непрерывно изменяют свой цвет во всей области значений рН от 1 до 14, называют универсальными. Их используют для приблизительной оценки рН растворов.

В качестве кислотно-основных индикаторов используют также люминесцентные индикаторы, меняющие свой цвет и интенсивность флуоресценции в зависимости от рН и позволяющие титровать сильно окрашенные и мутные растворы.

Адсорбционные индикаторы, вещества, способные адсорбироваться на поверхности осадка и менять при этом окраску или интенсивность люминесценции. Эти индикаторы, как правило, обратимы и используются в осадительном титровании. В первую очередь осадком адсорбируются ионы, идентичные тем, которые входят в состав самого осадка, после чего адсорбируется индикатор.

В качестве адсорбционных индикаторов применяются также некоторые кислотно-основные, окислительно-восстановительные и комплексонометрические индикаторы, свойства которых в адсорбированном состоянии зависят от природы и концентрации ионов на поверхности осадка.

Окислительно-восстановительные индикаторы - вещества, способные изменять окраску в зависимости от окислительно-восстановительного потенциала раствора. Применяют для установления конечной точки титрования окислительно-восстановительного титрования и для колориметрического определения окислительно-восстановительного потенциала. Такими индикаторами служат, как правило, вещества которые сами подвергаются окислению или восстановлению, причем окисленная(InOx) и восстановительная (InRed) формы имеют разные окраски.

Комплексонометрические индикаторы-вещества, об­разующие с ионами металлов окрашенные комплексы, по цвету отличающиеся от самих индикаторов. Применяются для установления конечной точки титрования в комплексонометрии[18].

**2.3.1.Крезоловый красный.**

О-Крезолсудльфофталеин;брутто-формула C21H15O5S; молекулярная масса-382,4.

Зеленые блестящие кристаллы, в растертом состоянии - красновато-коричневые порошок. Легко растворяется в спирте и разбавленных растворах едких щелочей, в воде растворяется слабо. Кислотно-основной индикатор. Крезоловый красный имеет 2 интервала перехода: первый находится в пределах от рН 0,2 (крас ный) до рН1,8 (желтый), второй - от рН 7 (желтый) до рН8,8 (пурпурный)[13].

**2.3.2.Ализариновый красный С.**

Натриевая соль 9,10-дигидро-3,4-дигидрокси-9,10-диоксо-2-антрацинсульфокислоты. Молекулярная масса- 360,28. Оранжево-желтое вещество. Температура плавления -300°C. Растворяется в воде, этаноле, нерастворим в бензоле, бензине, хлороформе. В водных растворах рКα для ализаринового красного и его однозарядного иона составляют, соответственно, 5,5 и 9,5; λ=423 нм. Получают сульфированием ализарина. Ализариновый красный является реагентом для фотометрического определения Ai, Sc, Y и F-. Адсорбционный индикатор для аргентометрического определения CNS- (переход окраски от желтой к красной); кислотно-основной индикатор для тетрометрического определения Zn, Th, Sc, Y (переход окраски от красной к желтой). [18]

**2.3.3.Нейтральный красный.**

Нейтральный красный или толуидиновый красный является производным азина: 3-амион-6-диметиламино-2-метилфеназингидрохлоридом. Молекулярная масса 288,8. Брутто-формула: C15H16N4⋅HCl.

Серовато-черный порошок, легко растворяется в воде и спирте. В водном растворе краситель имеет малиново-красный цвет, а в спиртовом растворе- фуксиново-красный. Интервал перехода от рН 6,8 (синевато-красный) до рН 8 (оранжево-желтый) [13].

**2.3.4.Малахитовый зеленый.**

Блестящие темно-зеленые кристаллы растворимы в воде и в этаноле. Получают конденсацией банзальдегида с диметиланилином в присутствии НСI c последующим окислением лекооснования и обработкой образующегося соединения щавелевой кислотой.

Кислотно-основный индикатор (в водной среде при рН=0.1-2.0 переход окраски от желтой к зеленовато-голубой, при рН=11.6-13.6 от зеленовато-голубой к бесцветной вневодный-к голубой). Реагент для экстракционно-фотометрического опреднления Тi(IV) в присутствии n-хлорминдальной кислоты при рН=3.0 в среде хлорбензола при соотношении М.З.: Ti(2:1). Используется для косвенного определения P, W, сульфитов,как реактивов в микробиологии, а также как трриарилметановый краситель. Выпускают в виде хлорида (рис.2.2) и оксалата (C23H25N2)2+2HC2O4-H2C2O4[15].

**2.3.5.Метиловый оранжевый.**

(n-(n диметиламинофенилазо) бензосульфонат натрия, гелиантин)

Оранжево-желтые кристаллы, растворимые в воде, но нерастворимые в спирте.

Получают азосочетанием диазотированной сульфаниловой кислоты с диметиламином. Кислотный желтый краситель, непригодный из-за чувствительности к кислотам для окрашивания каких-либо материалов, но являющийся благодаря этому одним из важнейших кислотно-основных индикаторов.При подкислении до рН=3.1 окраски из желтой переходит в оранжевую в результате образования соли, строение которой отвечает гидразной форме:

Метиловый оранжевый относится к группе азоаренов. Азоарены и их производные являются окрашенными соединениями: желтыми, красными, синими и другими.

Молекулы азоаренов содержат большую сопряженную систему и, кроме того, неполярные электронные пары на атомах азота.

Азоарены поглощают в УФ и видимой части света.

Химическое поведение азоаренов определяется присутствием азогруппы-двойной связи N=N и неподеленной электронной парой.

Они являются очень слабыми основаниями. В аминоазоренах протонируется азогруппа.

Протонированные аминоазоарены интенсивно поглощают в видимой части спектра, при этом по сравнению с поглощением непротонированных соединений происходит сдвиг максимального поглощения в длинноволновую область на 100-150 нм - батохромный сдвиг. Поэтому при подкислении растворов аминоаренов наблюдается изменение цвета: желтый переходит в красный, красный в синий.

Некоторые аминоазоарены применяются в качестве кислотноосновных индикаторов – метиловый оранжевый, конго красный.

**2.3.6.Ализариновый желтый.**

(протравной желтый, салицил желтый, натриевая соль 5-[( 3- нитрофенил)азо]салициловой кислоты).

Желтые кристаллы; растворяются в воде и этиловом спирте. Кислотно-основный индикатор( переход окраски от желтой к коричневой при рН=10.0-12.1).

**2.4.Проблемы колориметрии.**

Проблема точной характеристики цвета возникла давно.

Цвет является важнейшей характеристикой во многих отраслях промышленности ( текстильная, полиграфическая, кино- и фото- архитектура и др.). В связи с научно-технической революцией прежние методы качественной характеристики цвета становятся неудобными, а во многих случаях даже неприемлемыми. Система характеристики цвета( если ее можно назвать системой), которой мы пользуемся в повседневной жизни, не подвергалась почти никаким изменениям за исторически длительный промежуток времени. Несколько цветов имеют собственные названия на большинстве языков( белый, серый, черный, коричневый, спектральные цвета), другие цвета, несущие собственные названия из древности, не имеют аналогов в разных языках или не требуют коррекции при переводе. Еще одна группа цветов определяется либо названием предмета, обычно имеющего этот цвет(песочный, оливковый, брусничный), либо названием красителя(пурпурный, индиго). Большое количество цветов появилось в средневековой Европе, многие из них сохранились по сей день(бордо, беж, само, перванш). Остальные цвета описываются сочетанием цветов(желто-зеленый, иссиня-черный) с добавлением определений(темный, светлый, глубокий, яркий, тусклый) [33]. Эта система длительное время удовлетворяла потребностям общества в оценке цвета, хотя и страдала явной неполнотой(одну и туже характеристику имеет ряд оттенков, ясно различимых человеческим глазом). Точно описать цвет с ее помощью практически не возможно.

Предпринимались неоднократные попытки упорядочить эту систему характеристики цвета, издавались атласы цветов [34], часто настолько большие, что пользоваться ими было неудобно. Создавались правила построения словесных характеристик [35] с целью исключения дублирования терминов и различных их толкований, но в конечном счете возникла необходимость определять цвет количественно, одновременно возникла необходимость измерять эти количественные характеристики инструментально, так как точность определения цвета человеком зависит от многих факторов: освещения, размера образца, цвета фона, личности наблюдателя. Последний фактор в отличие от первых стандартизировать не представляется возможным. В лучшем случае требуется количество наблюдателей достаточно большое, чтобы результаты определений могли быть подвергнуты статической обработке [36]. Это усложняет процесс вплоть до полной его непригодности в промышленности. Делались попытки описать цвет рецептурных красок, но метод не применялся из-за сильной зависимости получаемого цвета от качества исходных компонентов [35].

Ситуация несколько упростилась, когда было научно доказано, что человеческий глаз реагирует на три основных цвета, а остальные цвета воспринимаются как синтетически [37],[38].

Рецепторы имеют типы чувствительности в красной, зеленой и синей области. Кроме того, имеются рецепторы, реагирующие на свет независимо от спектра – ахроматические.

Реальная картина составляется из суммы сигналов, посылаемых этими аффектами.

Таким образом, цвет может быть представлен при помощи трех составляющих. Яркость цвета оказалась пропорциональной абсолютному значению суммарной яркости трех источников, участвующих в синтезе данного цвет [39].

Насыщенность цвета предполагалось выразить через отношение яркости цвета к яркости источника белого света, свет которого добавляется к синтезируемому цвету, это заставляло вводить дополнительно к трем эталонным цветам еще один – белый(черный) [40]. В некоторых исследованиях насыщенность цвета выражается через полуширину пика на спектрограмме, но в случае исследования цвета, составленного из двух и более двух этот метод оказывается непригодным или осложняется необходимостью синтеза эквивалентного цвета, что само по себе составляет большую проблему [41]. Учитывая, что сумма трех основных цветов, взятых в определенном соотношении, зрительно воспринимается как белый, то насыщенность оказывается функцией тех же трех переменных, т.е. интенсивности основных цветов и выражается величиной отклонения координат цвета от главной (ахроматической) диагонали [34].

Такая система полностью описывает все возможные цвета, причем главная диагональ, описываемая уравнением (y = x, z = x) является прямой, на которой расположена гамма серых цветов.

Общим и серьезным недостатком всех цветовых систем, основанных на математическом анализе составляющих, является то, что они не могут быть приведены к видимым, “кажущимся” значениям, так как все характеристики глаза как фотоприемники являются сложными нелинейными функциями многих переменных.

Это не мешает точному определению цветов, но делает невозможным аналитическое определение всех величин , связанных с восприятием цвета человеческим глазом, это требуется для определения количества необходимым для составления атласов и каталогов цвета, допустимого отклонения цвета изделия от исходного, контроля качества воспроизведения цвета и др. В настоящее время принятые пороги различимости сильно занижены, что при использовании инструментальных методов контроля цвета усложняет задачу цветопроизведения.

В1931 году Международным Осветительным комететом (МОК) была принята цветовая система координат RGB, где в качестве осей координат была принята триада цветов:

красный λ=700 нМ

Р=243 Вт,

зеленый λ=546,1 нМ

Р=4,66Вт,

синий λ=435,8 нМ

Р=3,38 Вт .

На этой сессии МОК была принята и другая система, в которой в качестве основных были использованы нереальные цвета , более насыщенные, чем реальные. Cистема не позволяет синтезировать цвета непосредственно в этих координатах, но значительно облегчает операции с цветовыми координатами. Система получила название XYZ, где

X=0,4185R-0,0912G+0,0009 В

Y=-0?1588+0,2524G-0,0025 В

Z=-0,0829R+0,0157G-0,1786 В

Существуют также приведенные координаты, которые позволяют ограничить цветовое пространство со стороны максимума:

X=X/X+Y+Z

Y=Y/X+Y+Z

Z=Z/X+Y+Z

Поскольку, как было сказано выше, основные цвета XYZ являются нереальными, то в кубическом цветовом пространстве лишь часть объема занимают реальные цвета.

С целью различия в численных выражениях порога различимости для различных точек цветового пространства в 1960 г. была принята система UVW, являющаяся линейным геометрическим преобразованием XYZ. В этой системе элипсы порогов различимости меньше отличались друг от друга. Преобразование, дающее еще большее сближение границ величин порогов различимости найдено не было, система была названа равноконтрастной.

Формулы преобразования имеют следующий вид:

U=4X/-2X+12Y+3

V=6Y/-2X+12Y+3

На самом деле преобразование не дает ни постоянной величины порога различимости, ни возможности его расчета.

В 1964 году, основываясь на предложениях Вышецкого, МКО предварительно рекомендовал расширить цветовой график МКО 1960 года до трехмерного пространства. Рекомендуемое цветовое пространство именуется равноконтрастным цветовым пространством(U\*, V\*, W\*) МКО 1964 года. Координаты U\*, V\*, W\* связаны с координатами цвета U, V, Wследующим соотношением:

U\*=13W\*(U-U0)

V\*=13W\*(V-V0)

W\*=25Y1/3-17 (1≤Y≤100).

U\*, V\* являются координатами равноконтрастного цветового графика МКО 1960 года., а W\*- показатель светлоты. Координаты U0, V0,W0 определяют белый цвет.

Нелинейное преобразование системы XYZ, хотя и может преобразовать элипсы в почти правильные окружности равного диаметра, но сильно искажает цветовое пространство.

**2.4.1.Аппаратура.**

По принципу работы колориметры делятся на трехлучевые и спектральные. Первые основаны на разложении луча света светофильтрами на три луча, по длине волны близким к цветам триады RGB и сравнении интенсивности прошедших лучей с эталоном.

Колориметры этого типа имеют меньшую точность, но позволяют быстрее получать результаты.

Cпектральные колориметры основаны на получении спектра изучаемого луча и его математической обработке. Они имеют более высокую точность и надежность. Исследуемый луч света в них монохроматизируется и направляется в фотоприемник, который последовательно снимает весь спектр.

Есть модификация этого метода, когда монохроматором служит кювета с исследуемым раствором. Этот способ сильно упрощает технику, но его точность меньше, так как он не позволяет одновременно с измерением делать поправки на прозрачность кюветы и измерения спектра источника, так как в приборе не может быть кюветы сравнения.

Фотоприемниками во всех случаях служат либо фотодиоды, либо фотоэлектронные умножители. В некоторых схемах применяют фоторезисторы. Фотодиоды имеют меньшие габариты, более надежны, не требуют стабилизации высоковольтного питания (как ФЭУ), но имеют меньшую чувствительность [35].

В последнее время широкое распространение в зарубежных колориметрах получили блоки фотодиодов для снятия спектров высокой плотностью монтажа (до 100 на 1мм). Такая конструкция упрощает схему прибора, ускоряет измерения, но технология изготовления таких приборов сложна и дорога.

Фотоэлектронные умножители имеют большую чувствительность, а следовательно, дают большую точность, имеют много модификаций и могут быть использованы почти в любом приборе где требуется измерение светового потока. Из-за широкого спектра характеристик они получили широкое применение в оптике, в том числе в колориметрии [35].

В качестве монохроматизирующих элементов в спектральных колориметрах применяются: призмы, дифракционные решетки, наборы светофильтров. Наборы светофильтров позволяют упростить конструкцию прибора, дают довольно высокую воспроизводимость результатов, но имеют большую систематическую погрешность, особенно в случае резких изломов и острых пиков в линии спектра. Дифракционные решетки лишены этого недостатка, но качество их изготовления бывает ниже требуемого из-за высокой сложности технологического процесса их изготовления и высоких требований, предъявляемых к монохроматору. Призмы дают четкое разделение луча на спектральные составляющие, дешевы, но могут использоваться только в тех случаях, когда не имеют решающего значения дисперсия коэффициента преломления, достигающая 0,8% для оптических стекол [42]. Недавно появились голографические монохроматоры, но для массового использования порекомендовать их пока нельзя [35].

В отличие от сравнительно простого устройства снимающей части колориметра, работающего с прозрачными веществами, снимающая часть колориметра, работающего с отраженным светом, должна удовлетворять большему числу требований.

МКО принял за стандартные четыре способа колориметрических измерений отражающих образцов.

1. 45/0 угол между освещающим пучком или пучками составляет 450 к нормали. Рассеяние пучка не должно превышать 100. Наблюдение ведется по нормали к образцу с отклонением 100(рис.2.1)
2. 0/45 образец освещается под углом не более100 к нормали, а наблюдается под углом 45±50(рис.2.1.)
3. Дифф/0 образец помещается в интегрирующую сферу, которая дает диффузионное освещение. Наблюдается под углом 100(рис.2.1.)
4. 0/Дифф образец освещается под углом 100, отраженный поток собирается в интегрирующей сфере(рис.2.1.)

Площадь отверстий в сфере не должна превышать 10% от площади сферы.

Цветовые характеристики измеряются относительно условного белого диффузного отражающего эталона, в качестве которого используются таблетки прессованного порошка оксида магния ( МgO ) или сульфата бария ( ВаSO4 ).

В настоящее время широко используются микропроцессоры, стыкуемые через аналого-цифровой преобразователь к выводам фотоприемников, что позволяет получать результаты измерений в удобной цифровой форме, одновременно в разных координатах, получать значения цветовой разности [43].

Многие фирмы выпускают колориметры не только стационарные, но и переносные, имеются портативные модели, а также с выносной снимающей часть [35].

Размеры образца составляют обычно несколько сантиметров, это обусловлено тем, что к интегрирующей сфере предъявляется требование, чтобы площадь отверстий в ней не превышала 10% общей площади [39]. Значительную часть этих 10% отнимают отверстия осветителя и светоприемника, и размер сферы обычно обусловлен именно этими размерами. Если в этих условиях сильно уменьшить размеры образца, то резко упадет точность (нужно помнить, что площадь образца пропорциональна квадрату его линейных размеров ). Интегрирующие сферы, рассчитанные на малые размеры образцов, требуют сложной и совершенной оптики для объективов осветителя и фотоприемника, что усложняет прибор и поднимает его стоимость. Во всяком случае, созданные западными фирмами приборы, работающие с полем зрения в доли миллиметра пока еще стоят дорого.

**2.4.2.Расчет.**

МКО в 1931 году определил стандартного колориметрического наблюдателя как совокупность трех функций X(λ), Y(λ), Z(λ), которые близки к чувствительности трех видов хроматических рецепторов человеческого глаза.

Таким образом, цвет каждого монохроматического источника может быть определен в координатах X,Y,Z. Если спектр измерен в n точках, каждая из которых монохроматична, то координаты цвета

n

X=∑ϕ(λi)X(λi)

i=1

n

Y=∑ϕ(λi)Y(λi)

i=1

n

Z=∑ϕ(λi)Z(λi)

i=1

где ϕ(λi) –интенсивность.

ϕ(λ)=β(λ)S(λ)

β - поток, S – доля потока, попавшая в фотоприемник.

В случае непрерывного спектра

X=∫λϕ(λ)X(λ)dλ

Y=∫λϕ(λ)Y(λ)dλ

Z=∫λϕ(λ)Z(λ)dλ

Координаты цветности:

X=X/X+Y+Z

Y=Y/X+Y+Z

Z=Z/X+Y+Z

В промышленности существует потребность в численном прогнозе величин, воспринимаемых человеком цветоразличий.

Для расчета цветоразличий существуют много формул, однако идеальной формулы нет. Разработка такой формулы потребует еще много лет напряженных исследований. МКО в 1964 году предложил для расчета цветоразличий формулу, которая так и называется: формула цветовых различий:

ΔЕмко=[(ΔU\*)2+(ΔV\*)2+(ΔW\*)2]1/2 (2.72)

где U\*=13W\*(u-u0),

V\*=13W\*(v-v0),

W\*=25Y1/3-17 (1≤Y≤100), (2.71)

где u и v определяются как

u=4X/X+15Y+3Z, v=6Y/X+15Y+3Z,

а u0 и v0 определяются аналогично

u0=4X0/X0+15Y0+3Z0, v=6Y0/X0+15Y0+3Z0

Координаты цвета X0, Y0, Z0 определяют цвет номинального белого цветового стимула предмета. Этот стимул обычно задается спектральным распределением лучистой энергии одного из стандартных излучений МКО, например D65 или А, отраженной совершенным отражающим рассеивателем в глаз наблюдателя. При этих условиях X0, Y0, Z0 являются координатами цвета выбранного стандартного излучения и Y0 становится равным 100.

В 1973 году комитет по колориметрии МКО предложил уделить особое внимание двум формулам цветовых различий:

а) несколько модифицированный вариант формулы цветовых различий МКО 1964года:

модификация формулы цветовых различий МКО 1964 года, определяемой уравнением (2.72), вводится в систему координат U\*, V\*, W\*[ уравнение (2.71)].

Предлагаемая модификация имеет вид

L\*=25(100Y/Y0)1/3 – 16 (1≤Y≤100),

u\*=13L\*(u’ – u’0),

v\*=13L\*(v’ – v’0),

где u’=4X/X+15Y+3Z, v’=9Y/X+15Y+3Z,

u0’=4X0/X0+15Y0+3Z0, v0’=9Y0/X0+15Y0+3Z0

Формула цветовых различий записывается как

ΔЕ(L\*u\*v\*)=[(ΔL\*)2+(Δu\*)2+(Δv\*)2]1/2.

б) вариант формулы Адамса – Никкерсон, учитывающий кубический корень:

ΔE(L\*a\*b\*)=[(Δa\*)2+(Δb\*)2+(ΔL\*)2]1/2,

где L\*=25(100Y/Y0)1/3 – 16 (1≤Y≤100),

а\*=500[(X/X0)1/3 – (Y/Y0)1/3],

b\*=200[(Y/Y0)1/3 – (Z/Z0)1/3],

где известно, что X0=98,0; Y0=100,0; Z0=118,1

В этих уравнениях координаты цвета X0, Y0, Z0 определяют цвет номинального белого цветового стимула. Обычно он задается спектральным распределением лучистой энергии одного из стандартных излучений МКО, например D55 или А, отраженной от совершенного отражающего рассеивателя и попадающей в глаз наблюдателя. При этих условиях X0 Y0 Z тождественны координатам цвета используемого стандартного излучения с Y0, равным 100.

**4.Экспериментальная часть.**

4.1.Исходные реактивы, методы исследования.

**4.1.1. Исходные реактивы.**

В таблице 4 дана характеристика исходных реактивов.

Таблица 4.

Характеристика исходных реактивов

|  |  |
| --- | --- |
| Химическая формула | Технические условия |
| 1.V2O5 | ТУ 14-592-77 |
| 2.SiO2 | ТУ 21 Г СССР 54-74 |
| 3.C2H5OH | ТУ 6-09-1710-77 |
| 4.Толуол | ГОСТ 5789-78 |
| 5.Лак КО-039 | ТУ 6-02-1-251-74 |
| 6.Лак КО-116 | ГОСТ 667-73 |
| 7.H2SO4 | ГОСТ 9285-78 |
| 8.KOH | ГОСТ 4328-78 |
| 9.NaOH | МОТУ 6-09-2046-77 |
| 10.Al2O3 | ГОСТ 4173-77 |
| 11.Fe2O3 | ГОСТ 8647-74 |
| 12.CaO | ТУ 6-09-1551-77 |
| 13.Ализариновый красный | ТУ 6-09-07-1598-87 |
| 14.Крезоловый красный | ТУ 6-09-5207-85 |
| 15.Кумасси голубой | ТУ 6-09-07-49-89 |
| 16.Нейтральный красный | ТУ 6-09-4120-75 |
| 17.Малахитовый зеленый | ТУ 6-09-1551-77 |
| 18.Метиловый оранжевый | ГОСТ 10816-64 |
| 19.Медь(II) ванадиевая | ТУ 6-09-02-64-74 |
| 20.Ализариновый желтый | ТУ 6-09-1787-77 |
|  |  |

**4.1.2. Приготовление**

**термоиндикаторных красок.**

**4.1.2.1. Приготовление сернокислотного ванадийсодержащего катализатора ИК1-6 МК-04.**

В процессе работы был исследован сернокислотный ванадиевый катализатор марки ИК1-6 МК-04.

Изготовление катализатора включает следующие стадии:

- приготовление раствора жидкого стекла;

- получение носителя (силикагель);

- приготовление щелочного раствора;

- получение каталитической суспензии;

- сушка суспензии;

- формование гранул;

- термообработка;

- помол.

Его получают следующим образом: готовят раствор жидкого стекла, например, в автоклаве из силикат-глыбы состава: SiO2-75%, Na2O-25%, CaO-0.4%, p=4-7 105Па, Т=130-140°C.

Силикагель получают, добавляя к жидкому стеклу кислоту (ГОСТ667-73):

Na2O⋅2,6 SiO2 + H2SO4 → 2,6 SiO2 + Na2SO4 + H2O

pH осаждения - 5-6,5. В полученной суспензии силикагеля в течение 18-20 часов идет старение осадка. Затем осадок фильтруют и отмывают от ионов SO42-  горячей(60°C) обессоленной водой. Отфильтрованный осадок SiO2 смешивают с ванадатным щелоком и 50%-ым раствором серной кислоты. К полученному раствору добавляют оксид кальция, оксид железа, оксид алюминия и гидроксид натрия. Приготовленную таким образом массу высушивают до конечной влажности 8%. Сухой продукт направляют на приготовление формовочной пасты, получаемой смешением с пластификатором (смесь графита и стеариновой кислоты) в шаровой мельнице. Из приготовленной формовочной пасты прессуют гранулы, подсушивают при 80-100°C и прокаливают в печи при 500°C. Гранулы размалывают, затем перетирают в агатовой ступке.

4.1.2.2. Приготовление термоиндикаторных красок на основе ИК 1-6 МК-04.

**4.1.3 .Методика исследования.**

**4.1.3.1. Рентгенофазовый анализ.**

Образцы анализировались рентгенографически с помощью трехкадровых фокусирующих камер- монохроматов FR-552 (фирма "Энраф-Нониус", Голландия), имеющих большую чувствительность- не хуже 0.5 мол. % и высокое угловое разрешение не хуже 0.01%, CuKα. Образцы для съемки в камере FR-552 готовили путем нанесения на подложку кальки исходного вещества, предварительно растертого в агатовой ступке и суспендированного в специальном рентгеноаморфном клее. Съемка проводилась на воздухе в течении 1.5-2 часов.

**4.1.3.2. Дифференциально-термический анализ.**

Дифференциально-термический анализ проводили на дериватографе "2000" системы МОМ (Венгрия) с одновременной записью тепловых эффектов и изменения массы. Навеска образца составляла 350-400 мг, тигли - платиновые, скорость нагрева-5 град./мин и 7.5 град/мин, шкала весов 200 мг.

**4.1.3.3. Рентгеноспектральный микроанализ.**

Рентгеноспектральный микроанализ проведен на приставке EDAX для микроанализа (микроскоп "JEOL JSM 50A") на содержание ванадия, калия, серы, алюминия, железа, кальция, кремния и натрия.

**4.1.3.4. Исследование термоиндикаторных свойств.**

Для определения термоиндикаторных свойств приготавливали краску и наносили ее кисточкой на метрируемую поверхность. Краску готовили тщательным перемешиванием в агатовой ступке вещества со спиртом или добавляя растворитель и связующее вещество. Толщина слоя составляла 40-100 мкм. Исследование термоиндикаторных свойств веществ проводили прокаливанием их либо на пластинках переменного сечения, через которые пропускали электрический ток (рис.2), либо в печах сопротивления с продольным градиентом температур (рис.3). После выдержки при неизменном профиле температурного поля в печи, слой термоиндикаторных веществ дает последовательное чередование цветовых зон с плавными и резки ми переходами. Линии резких переходов представляют собой изотермы.

**Рис.2 Пластины для исследования термоиндикаторных свойств.**

1-пластина из электропроводящего материала

2-отверстия для токоотводов

3-места присоединения термопар

**Рис.3 Трубчатая печь сопротивления для исследования термоиндикаторных свойств.**

1-термоизоляция печи

2-нагреватель сопротивления -проволока из сплава ЭИ-625

3,6-шамотная пробка

4-слой термокраски

5-кварцевая трубка с термопарой

7-пластина

8-измеритель температуры

**4.1.3.5 .Определение температур цветовых переходов.**

Температуры цветовых переходов определяли, используя термоиндикаторы плавления. На одну сторону стальной пластинки с учетом температурного поля наносили однопозиционные термоиндикаторы плавления. Пластинку помещали в печь с продольным градиентом температуры и выдерживали 15 минут. Пластинку нагревали, пропуская электрический ток, и по положению границ плавления однопозиционных термоиндикаторов строили график распределения температуры по пластине. Затем, на другую сторону наносили исследуемое вещество. Пластину помещали в печь, время выдержки составляло 15 минут. Далее, пластину охлаждали до комнатной температуры. Температуры полученных цветовых переходов определяли с использованием графика распределения температурного поля по данной пластине. Подробные замеры проводили не менее трех раз для каждого термоиндикаторного вещества. За температуры цветовых переходов принимали среднее значение. Точность определения температур цветовых переходов составила 10 °C.

**4.1.3.6. Методика определения адгезионной прочности**

**термоиндикаторных покрытий.**

Адгезионную прочность (А) термоиндикаторных покрытий измеряли усовершенствованным методом определения адгезии лакокрасочных покрытий 11. На поверхности покрытия делаем надрезы (рис.4), которые образуют на поверхности ячейки в виде квадратов, площадь которых постепенно увеличивается от точки пересечения лучевых надрезов. Среднее расстояние от границы между отслоившимися и не отслоившимися ячейками является оценкой адгезии.

В основу данной методики положена 10-бальная шкала оценок, баллы рассчитываются по формуле:

А=(50-L)/5, где:

L-расстояние параллельных надрезов от точки пересечения лучевых надрезов.

Принято, что 0.8 баллов- очень плохая адгезия, 9.8 баллов- очень хорошая адгезия.

**4.1.3.7 .Определение цветотемпературных** **характеристик.**

Определение цветотемпературных характеристик проводили используя спектры отражения цветовых зон исследуемых термоиндикаторов. Спектры отражения снимали при стандартном источнике света, воспроизводящем условия освещения рассеянным дневным светом. Образцы готовили прокаливанием в течение 20 мин. в печи при температуре от 90 до 10600С. Спектр отражения определяется не только природой вещества, но и размером частиц. Поэтому размер частиц при спектральных исследованиях сохраняли таким же, какой он в цветовых зонах термоиндикаторных веществ.

Погрешность в измерении не превышает +-1,5%. Требования к источнику, освещающему образец, определены ГОСТ 7721-76.

Определение координат цвета и цветности проводили по методу ”взвешенных координат”

**Рис.4 Вид надрезов на термоиндикаторном покрытии при определении адгезии.**

N-номер вертикальной линии

Расстояние между 10 первыми вертикальными линиями -1 мм и далее составляет последовательно: 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.6, 1.8, 2.0, 2.2, 2.4, 2.7, 3.0, 3.3, 3.6, 3.9, 4.2, 4.6.