

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ

Научная статья

УДК 53.082.63

<https://doi.org/10.20915/2077-1177-2023-19-2-35-46>



Стандартные образцы температуры фазовых переходов (температуры Кюри) на основе алюминели, никеля и силицида железа

А. П. Шипицын , А. М. Непомилуев , А. Е. Тюрнина 

УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», г. Екатеринбург, Россия,
 shipitsyn@uniim.ru

Аннотация: С развитием научно-технологического прогресса в области метрологического надзора и электронной промышленности возрастают требования к приборам термического анализа с точки зрения их метрологического обеспечения. Особую актуальность для метрологического обеспечения применяемых приборов термического анализа и прослеживаемости к основным единицам физических величин приобретает изучение определения температуры фазовых переходов, а именно температуры Кюри.

Цель исследования – апробация возможности использования материалов на основе алюминели, никеля и силицида железа (трафоперм) в качестве стандартов температуры фазовых переходов для материалов-кандидатов в стандартные образцы температуры фазовых переходов (СО), прослеживаемых к единице SI величины «температура». Процедуру измерений температуры фазовых переходов (температуры Кюри – T_K) проводили термомагнитометрическим методом с применением термоанализатора STA 449 F5 JUPITER из состава Государственного первичного эталона ГЭТ 173-2017. Определение аттестованного значения СО проводили в соответствии с ГОСТ ISO Guide 35–2015, были оценены вклады в неопределенность от неоднородности исходных материалов, исследованы кратковременная и долговременная стабильность материалов.

Сопоставление аттестованных значений разработанных СО со справочными значениями температуры Кюри показало, что они достаточно хорошо согласуются.

Теоретическая значимость полученных результатов заключается в доказательстве возможности применения термомагнитометрического метода для разработки стандартных образцов утвержденного типа температуры фазовых переходов (набор СО ТК) ГСО 12005–2022/ГСО 12007–2022. Также подтверждена возможность применения метода дифференциальной сканирующей калориметрии при определении температуры Кюри.

Практическая значимость полученных результатов позволяет расширить возможности для построения калибровочной зависимости средств измерений термогравиметрического анализа и контроля ее стабильности, а также повысить прецизионность измерений температуры Кюри различных веществ и материалов.

Ключевые слова: стандартные образцы, термогравиметрический анализ, температура фазовых переходов, температура Кюри, методика измерений

Используемые сокращения: ТА – Термический анализ; ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия; ТГА – термогравиметрический анализ; ФИФ ОЕИ – Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений; ГСО – стандартные образцы утвержденного типа; ТМ – термомагнитометрия

Ссылка при цитировании: Шипицын А. П., Непомилуев А. М., Тюрнина А. Е. Стандартные образцы температуры фазовых переходов (температуры Кюри) на основе алюминели, никеля и силицида железа // Эталоны. Стандартные образцы. 2023. Т. 19, № 2. С. 35–46. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2023-19-3-35-46>

Статья поступила в редакцию 17.10.2022; одобрена после рецензирования 26.01.2023; принята к публикации 25.03.2023.

REFERENCE MATERIALS

Research Article

Reference Materials for the Phase Transition Temperatures (Curie Temperature) Based on Alumel, Nickel and Iron Silicide

Artyom P. Shipitsyn , Andrei M. Nepomiluev , Anastasiya E. Tyurnina 

UNIIM – Affiliated Branch of the D. I. Mendeleev Institute for Metrology, Yekaterinburg, Russia
 shipitsyn@uniim.ru

Abstract: The requirements for thermal analysis instruments are increasing in terms of their metrological support with the development of scientific and technological progress in the field of metrological supervision and electronics industry. The study of determining the phase transition temperature, namely the Curie temperature, is of particular relevance for the metrological support of the applied thermal analysis instruments and traceability to the basic physical units.

The purpose of the research was to test the possibility of using materials based on alumel, nickel and iron silicide (trafoperm) as phase transition temperature standards for candidate reference materials of phase transition temperatures (RMs) traceable to the SI unit of the «temperature» value.

The procedure for measuring the phase transition temperatures (Curie temperature – T_c) was carried out by the thermomagneto-metric method using an STA 449 F5 JUPITER thermal analyzer from the State Primary Standard GET 173-2017. The determination of the RM certified value was carried out in accordance with GOST ISO Guide 35–2015, the contributions to the uncertainty from the heterogeneity of the initial materials were evaluated, and the short-term and long-term stability of the materials were studied.

A comparison of the certified values of the developed RMs with the reference values of the Curie temperature showed that they are consistent.

The theoretical significance of the results obtained is proof of the possibility of using the thermomagneto-metric method for the development of certified reference materials of phase transition temperatures GSO 12005–2022/GSO 12007–2022. The possibility of applying the method of differential scanning calorimetry in determining the Curie temperature was also confirmed. The practical significance of the results obtained allows expanding the possibilities for constructing the calibration dependence of measuring instruments for thermogravimetric analysis and monitoring its stability, as well as increasing the measurement precision of the Curie temperature of various substances and materials.

Keywords: reference materials, thermogravimetric analysis, phase transition temperatures, Curie temperature, measurement procedure

Abbreviations used: TA – Thermal analysis; DSC – differential scanning calorimetry; TGA – thermo-gravimetric analysis; FIF EUM – Federal information fund for ensuring the uniformity of measurements; CRM – certified reference material; TM – thermomagneto-metry

For citation: Shipitsyn A. P., Nepomiluev A. M., Tyurnina A. E. Reference materials for phase transition temperatures (Curie temperatures) based on alumel, nickel and iron silicide. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2023;19(2):35–46. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2023-19-2-35-46>

The article was submitted 17.10.2022; approved after reviewing 26.01.2023; accepted for publication 25.03.2023.

Введение

Интерес к исследованию теплофизических свойств веществ и материалов проявился уже в XVI в., и до настоящего времени многочисленные методы термического анализа (ТА) остаются неотъемлемой частью всемирной метрологии [1].

Согласно ASTM E473–16, термогравиметрический анализ (ТГА) – это метод, при котором масса вещества измеряется как функция температуры или времени, в то время как вещество подвергается воздействию контролируемой температуры в заданной атмосфере. Данный метод анализа нашел широкое применение

практически во всех областях химии. Для его реализации применяются термогравиметрические анализаторы либо приборы синхронного термического анализа (СТА), реализующие помимо ТГА метода метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). В Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений (ФИФ ОЕИ) внесено более 20 типов анализаторов, таких фирм, как Mettler-Toledo GmbH, NETZSCH, Perkin Elmer, TA Instruments.

Одной из разновидностей метода ТГА при определении характеристик веществ и материалов является термомагнитометрия (ТМ), при которой определяется увеличение или уменьшение массы образца в зависимости от направления градиента магнитного поля [2]. Причиной изменения массы образца является фазовый переход второго рода, при котором образец из ферромагнитного состояния переходит в парамагнитное. Данный переход называется «точка Кюри» (температура Кюри). ТМ в основном применяется для определения характеристик ферромагнитных соединений, потому что они являются ключевыми элементами большинства современных радиотехнических, электронных и вычислительных устройств. Исследуются литий-титановые ферриты [3], литий-цинковые ферриты [4], никель-цинковые ферриты [5], магнетит [6], сплавы Гейслера [7] и другие ферромагнитные соединения [8–10].

Востребованность термического анализа, в частности, разработка стандартных образцов температур фазовых переходов подтверждается Европейской дорожной картой для метрологии теплофизических свойств [11]. В Российской Федерации также основным средством обеспечения единства измерений анализаторов ТГА и СТА являются стандартные образцы (СО) температур фазовых переходов первого рода [12]. Однако если для метрологического обеспечения СТА (испытаний, поверки и калибровки) данные СО применимы, то для ТГА приборов существуют определенные сложности. Основная сложность связана с тем, что для калибровки приборов используется так называемый метод с-DTA (расчетный дифференциальный термический анализ), который в отличие от метода с использованием температуры Кюри (температуры фазового перехода второго рода), описанного в ASTM E1582, не является стандартизованным. Для метода с использованием температуры Кюри различными группами исследователей были проведены и проводятся работы по созданию СО [13]. В результате проведенной работы был разработан набор стандартных образцов температуры Кюри (СО ТК), который состоит из трех материалов: алюмель (NiMn_3Al , $T_K \sim 163^\circ\text{C}$), никель (Ni , $T_K \sim 352^\circ\text{C}$) и трафоперм (SiFe , $T_K \sim 751^\circ\text{C}$).

Материалы и методы

Реактивы

Исходный материал для исследований представлял собой:

- сплав алюмель (NiMn_3Al) с химическим составом (Ni 94 %, Mn 2,1 %, Al 1,7 %, Si 1,5 %, Fe 0,3 %, Mg 0,15 %, Cu 0,1 %, C 0,05 %);
- металл (Ni) с химическим составом (Ni 99,97 %, Cu 0,003 %, Mn 0,002 %, C 0,005 %, Si 0,002 %, S 0,002 %, Ti 0,001 %, Mg 0,003 %, Fe 0,01 %);
- сплав трафоперм (SiFe) с химическим составом (Fe 95 %, Si 4,5 %, Mn 0,02 %, Cu 0,2 %, C 0,07 %, Cr 0,06 %, P 0,03 %, S 0,02 %).

Международная конфедерация термического анализа и калориметрии (ICTAC) рекомендовала для метрологического обеспечения диапазона измерений температуры от 100°C до 1000°C использовать в качестве сертифицированных эталонных материалов (CRM) набор из 5 материалов: перманорм 3 ($T_K \sim 267^\circ\text{C}$), никель ($T_K \sim 355^\circ\text{C}$), мюметалл ($T_K \sim 386^\circ\text{C}$), перманорм 5 ($T_K \sim 458^\circ\text{C}$), трафоперм ($T_K \sim 751^\circ\text{C}$) [16]. Впоследствии диапазон измерений был расширен (от 25°C до 1000°C), а перечень был скорректирован: алюмель ($T_K \sim 153^\circ\text{C}$), никель ($T_K \sim 358^\circ\text{C}$), сплав $\text{Ni}_{0,83}\text{Co}_{0,17}$ ($T_K \sim 554^\circ\text{C}$), сплав $\text{Ni}_{0,63}\text{Co}_{0,37}$ ($T_K \sim 746,4^\circ\text{C}$), сплав $\text{Ni}_{0,37}\text{Co}_{0,63}$ ($T_K \sim 930,8^\circ\text{C}$) [17].

Для наших исследований были выбраны 3 материала (алюмель, никель и трафоперм) по следующим причинам:

- указанные материалы смогут метрологически обеспечить диапазон измерений температуры (от 25°C до 770°C) существующих приборов ТА (ФИФ ОЕИ);
- данные материалы исследовались и были аттестованы в качестве CRM в других странах;
- в приборах ТГА основным источником погрешности измерений температуры является погрешность термопары, которая имеет линейную статистическую характеристику. Это позволяет использовать меньшее количество эталонных материалов с характеристиками, расположенными в начале, середине и конце нормированного диапазона измерений, тем самым обеспечивая экономию времени, затрачиваемого на поверку/калибровку/градуировку приборов ТА.

Оборудование

Термоанализатор STA 449 F5 JUPITER (NETZSCH, Германия) из состава государственного первичного эталона единиц массовой доли, массовой (молярной) концентрации воды в твердых и жидких веществах и материалах ГЭТ 173-2017, реализующий метод синхронного

термического анализа (СТА), который совмещает в себе метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрический анализ (ТГА).

Измерения массы исходного материала проводили на весах лабораторных I (специального) класса точности (Sartorius, Германия) с дискретностью взвешивания 10 мкг и расширенной неопределенностью 80 мкг. Значения массы тигля и массы тигля с навеской получали в десяти параллельных измерениях. Массу навески находили по разности масс.

Методы и процедура исследований

Для определения температуры Кюри используют магнитометры [7, 9] или средства измерений на основе термомагнитного анализа [14]. Главным преимуществом ТМ по сравнению с другими методами является возможность измерять температуру Кюри на приборе, который калибруется и измеряет температуру плавления материалов, являющихся реперными точками Международной температурной шкалы (МТШ-90), что повышает достоверность измеренных значений ввиду одних и тех же условий измерений (тот же датчик температуры, скорость измерений, атмосфера).

Дополнительно следует отметить, что метод ТМ применялся при аттестации материалов в качестве CRM в других странах [13].

Широкое применение метода ТМ при характеристике веществ и материалов, указанных во введении, также подтверждает правильность выбора метода для аттестации стандартных образцов температуры Кюри.

Метод является чувствительным и позволяет измерять температуру Кюри материалов, содержащих магнитные ферритовые фазы с массовой долей более 2 % от основного компонента [4].

Обработка термограмм осуществляется некоторыми исследователями по пику производной ТГ-сигнала [4, 15], но общепринятым и рекомендованным в ASTM E1582-00 является оценка по конечной точке температуры фазового перехода.

Схематическое изображение установки, реализующей метод ТМ, представлено на рис. 1.

Исследования СО были проведены с использованием аттестованной методики измерений (МИ) № ФР.1.31.2021.40481 в ФИФ ОЕИ, показатели точности которой представлены в табл. 1.

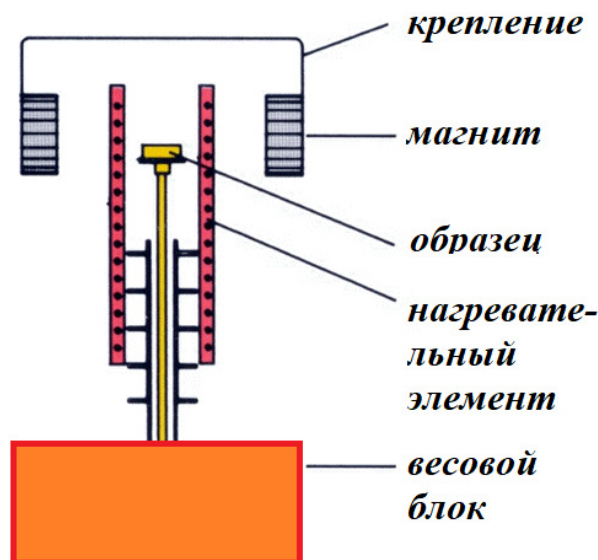


Рис. 1. Схематическое изображение установки, реализующей метод ТМ для определения температуры фазовых переходов (температуры Кюри)

Fig. 1. The schematic diagram of the installation implementing the TM method for determining the phase transition temperatures (Curie temperature)

Таблица 1. Диапазоны измерений, значения показателей точности, правильности, повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, суммарной стандартной и расширенной неопределенности
Table 1. Measurement ranges, indicator values of accuracy, correctness, repeatability, intralaboratory precision, total standard and expanded uncertainty

Диапазон измерений, °С	Показатель повторяемости, °С	Показатель внутрилаб. прециз., °С	Показатель правильности, °С	Показатель точности, °С	Суммарная стандартная неопределенность, °С	Расширенная абсолютная неопределенность, °С при $P=0,95$ и $K=2$
от 28 до 200 вкл.	0,01	0,05	0,06	0,11	0,055	0,11
от 200 до 400 вкл.	0,01	0,05	0,12	0,17	0,085	0,17
от 400 до 700 вкл.	0,02	0,07	0,26	0,33	0,165	0,33
от 700 до 1600 вкл.	0,02	0,07	0,60	0,67	0,335	0,67

Влияние факторов, отражающихся на точности измерений, было сведено к минимуму, а именно:

– тигель: для измерений металлов и их сплавов изготовители приборов термического анализа рекомендуют использовать тигли из Al_2O_3 чтобы избежать взаимодействия исследуемого материала с материалом тигля, как указано в ASTM E967–08. В целях более равномерного распределения тепла в образце использовались закрытые тигли;

– образец: при определении температур фазовых переходов первого рода (плавление, кристаллизация) предъявляются повышенные требования к исследуемым образцам, а именно геометрия образца (важен хороший термический контакт между образцом и тиглем), масса навесок (не должна превышать 20 мг, чтобы снизить влияние «эффекта массы»). При определении фазового перехода второго рода данные требования теряют актуальность ввиду того, что изменяются только магнитные свойства материалов. Масса навесок варьировалась от 20 до 40 мг;

– атмосфера: для прецизионных измерений необходимо использовать газ с низкой теплопроводностью, поэтому измерения проводили в атмосфере N_2 чистой 99,99 % при расходе 250 мл/мин.;

– калибровка СИ по температуре: использовался термоанализатор, прошедший калибровку с применением стандартных образцов температур и теплот фазовых переходов из комплекта СОТСФ ГСО 2312–82/2316–82 (в частности In, Sn, Zn) и стандартных образцов температуры и удельной энтальпии фазовых переходов из набора СО СОТСФ-2 ГСО 11890–2022/11896–2022, в частности Al, Ag, Au, показатели точности которых

соответствуют рабочим эталонам 1 разряда по второй части государственной поверочной схемы для средств измерений температуры (ГОСТ 8.558–2009). Такая процедура широко применяется научно-исследовательскими организациями [13, 17–19] для калибровки приборов перед проведением прецизионных измерений, прослеживаемых к МТШ-90, согласно рекомендациям ASTM E1582–00;

– чувствительность СИ: для повышения чувствительности применен держатель образцов в исполнении DSC/TG (а не DTA/TG) с чувствительностью 1,2 мкВ/мВт;

– магнитное приспособление: использованы магниты Ne-Fe-B, которые размещены на приборе таким образом, чтобы изменение массы составляло ~ 5 % (рекомендация ASTM E1582–00 $\geq 2\%$);

– скорость нагрева: ввиду того, что более высокие скорости нагрева приводят к сдвигу тепловых эффектов в область более высоких температур, в ходе исследований СО использовался режим нагрева со скоростью 10 °С/мин. Дополнительным аргументом в пользу выбранной скорости служит то, что в мировой практике при исследовании материалов применяются скорости от 1,0 °С/мин. до 20 °С/мин. [3, 6, 15]. В то же время скорость 10 °С/мин. нормируется в методиках поверки на СИ ТА (ФИФ ОЕИ). При разработке CRM коллегами из Китая была применена аналогичная скорость [13].

Результаты и обсуждение

Термограммы опытов при определении аттестованных значений СО приведены на рис. 2–4.

Указанные термограммы обработаны в соответствии с МИ, для каждого материала использовалась

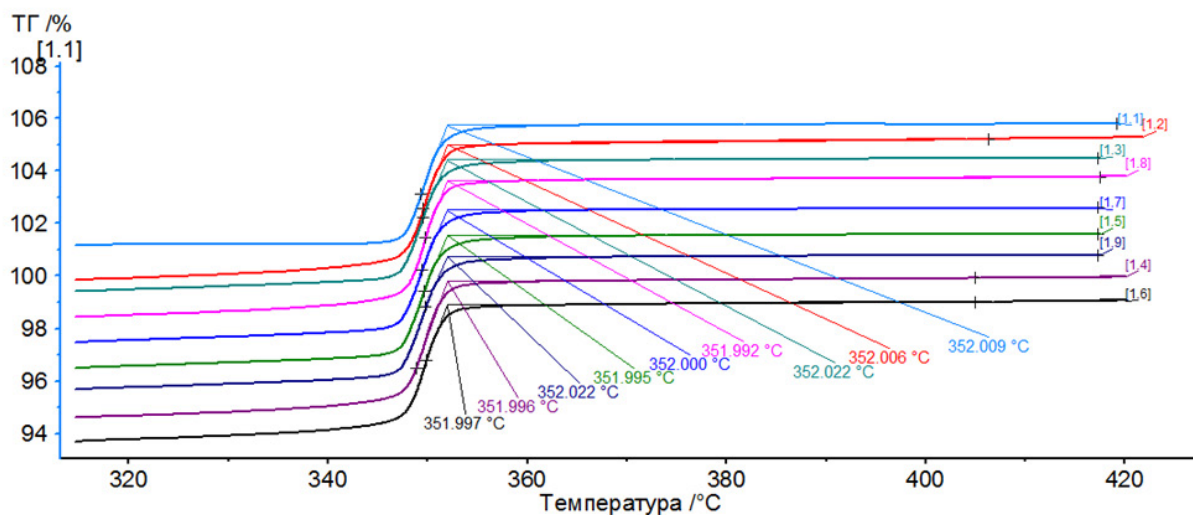


Рис. 2. Термограмма никеля чистотой 99,97 %

Fig. 2. The thermogram of nickel with a purity of 99.97 %

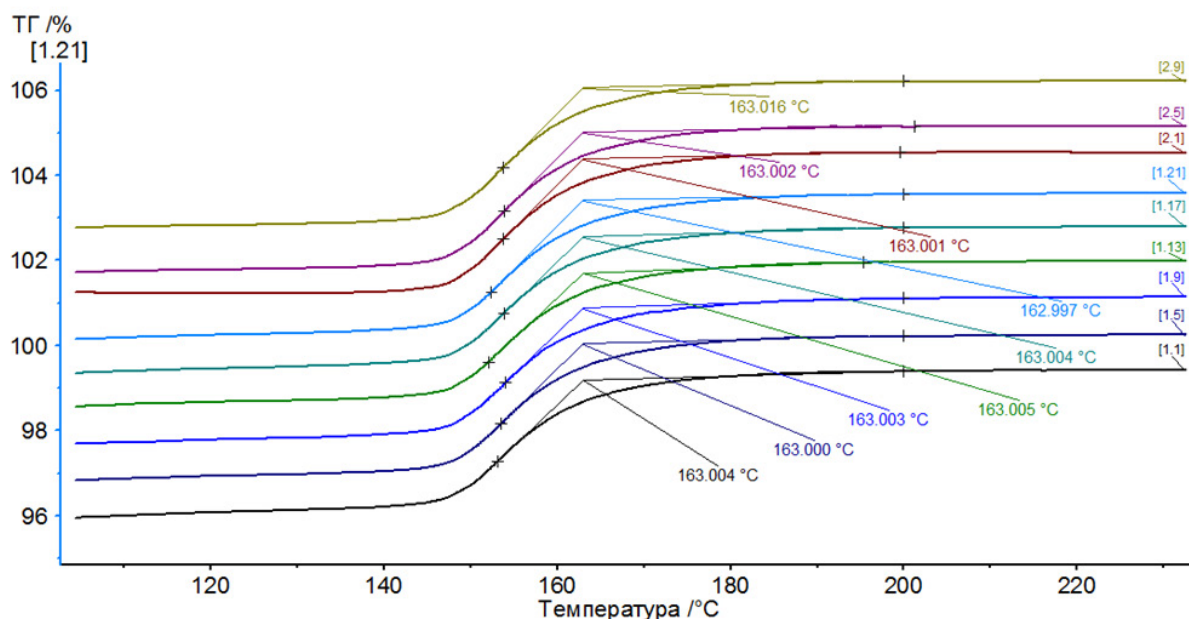


Рис. 3. Термограмма алюмели
Fig. 3. The thermogram of alumel

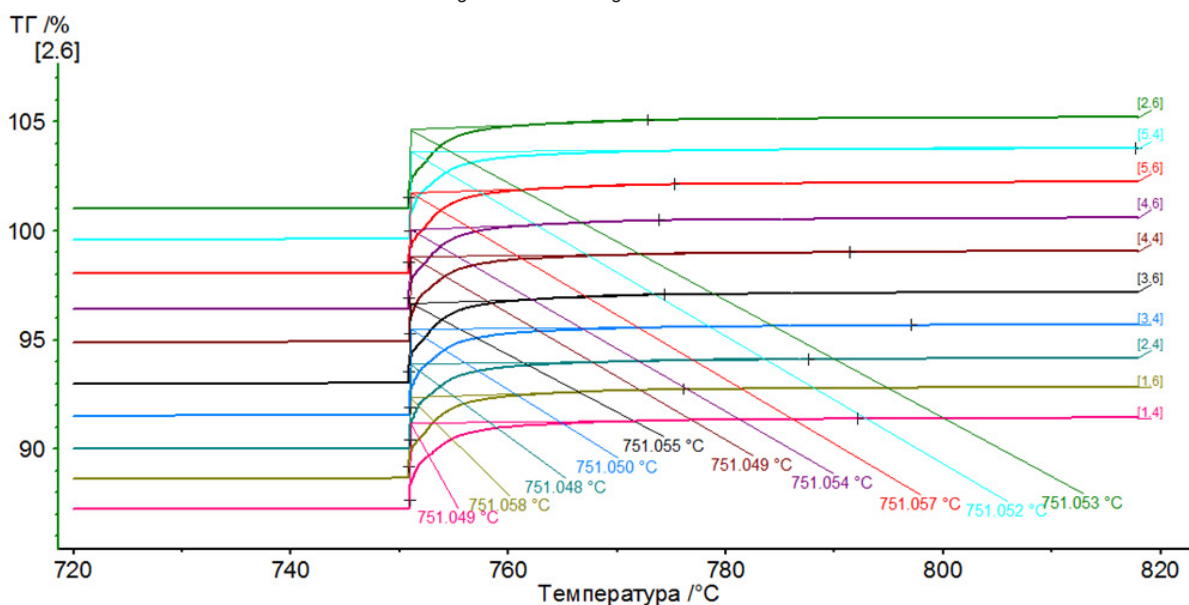


Рис. 4. Термограмма трафоперма
Fig. 4. The thermogram of trafoperm

одна навеска. Полученные данные показывают, что СКО результатов измерений не превышает 0,02 °C, что соответствует требованиям МИ.

Полученные метрологические характеристики исследуемой партии СО представлены в табл. 2.

Интервал значений, указанный в описании типа на СО, варьируется у алюмели от 160 °C до 170 °C, у никеля от 350 °C до 360 °C, у трафоперма от 745 °C до 755 °C, что объясняется различием массовой доли

основного компонента от партии к партии при последующей аттестации материалов в качестве стандартных образцов. Варьирование значений температуры определяется также скоростью нагрева, атмосферой и типом тиглей, поэтому в паспорте на СО указывают все условия аттестации СО.

Отдельно следует обратить внимание на никель, поскольку полученное аттестованное значение заметно отличается от значений, указанных в других

Таблица 2. Метрологические характеристики стандартных образцов температуры фазовых переходов (температуры Кюри)

Table 2. Metrological characteristics of reference materials of phase transition temperatures (Curie temperatures)

Аттестуемая характеристика	Аттестованное значение	Границы абсолютной погрешности при $P=0,95$	Абсолютная расширенная неопределенность при $P=0,95$ и $k=2$
Температура фазового перехода (температура Кюри алюминия), °C	163,00	$\pm 0,30$	0,30
Температура фазового перехода (температура Кюри никеля), °C	352,00	$\pm 0,40$	0,40
Температура фазового перехода (температура Кюри трафоперма), °C	751,00	$\pm 0,70$	0,70

Примечание – метрологические характеристики СО получены при условиях:

- скорость нагрева – 10,0 °C/мин.;
- атмосфера печи – инертная (азот);
- материал тиглей – Al_2O_3 ;
- химический состав СО указан в паспорте на СО;
- изменение массы образца при приложении магнитного поля – 5 %.

источниках [13, 19]. В основном разница обусловлена чистотой никеля, в указанных выше источниках она составляла 99,99 %, в проведенном исследовании 99,97 %.

В связи с этим были дополнительно проведены измерения высокочистого никеля с массовой долей основного вещества 99,99 % (ЭС-1.3–176–029–2018–Ni). Результаты измерений представлены в табл. 3, а термограммы – на рис. 5. Обработка проведена по ТГ-сигналу.

Аналогично рис. 2, 3, 4 термограммы, представленные на рис. 5, обработаны в соответствии с МИ. Полученные данные показывают, что СКО результатов

измерений не превышает 0,02 °C, что говорит о хорошей воспроизводимости измеряемых значений.

Условия проведения измерений аналогичны [13], а именно:

- изменение массы образца при приложении магнитного поля ~ 5 %;
- скорость нагрева 10 К/мин.;
- чистота материала 99,99 %.

Дополнительно аналогично исследованиям [19] были обработаны результаты измерений T_k по DSC сигналу. Результаты измерений представлены в табл. 4,

Таблица 3. Результаты измерений никеля чистотой 99,99 %

Table 3. The measurement results for nickel with a purity of 99.99 %

№ измерения	Измеренное значение, °C	Среднее значение, °C
1	358,301	358,32
2	358,342	
3	358,304	

Таблица 4. Результаты измерений никеля чистотой 99,97 %

Table 4. The measurement results for nickel with a purity of 99.97 %

№ измерения	Измеренное значение, °C	Среднее значение, °C
1	352,155	352,18
2	352,187	
3	352,188	

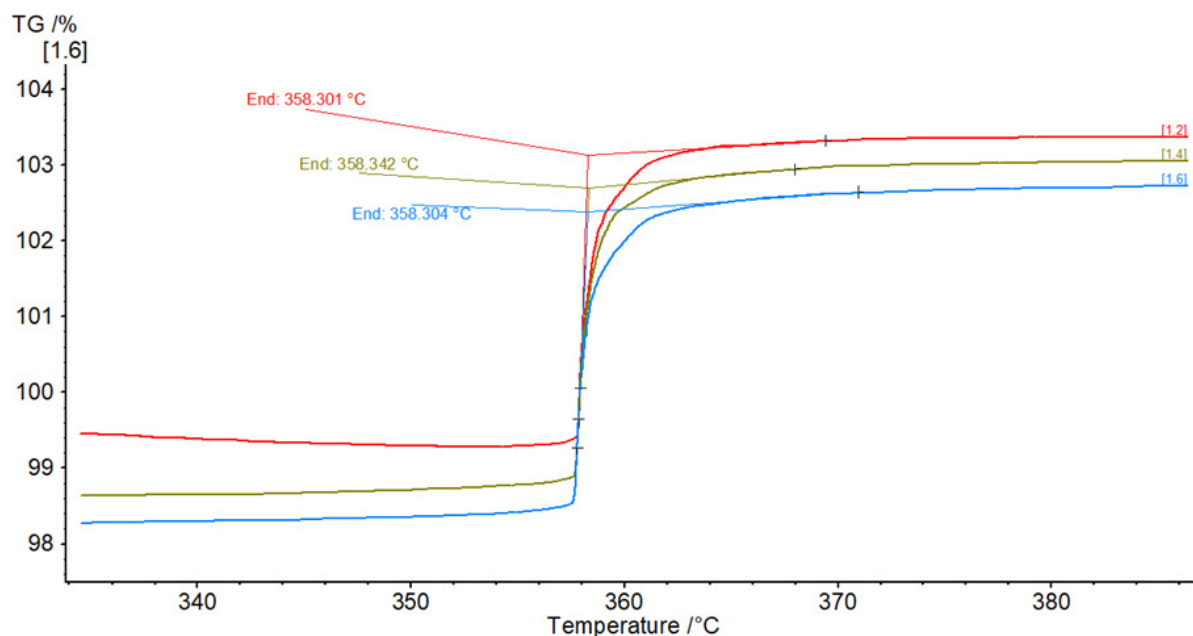


Рис. 5. Термограмма никеля чистотой 99,99 %

Fig. 5. The thermogram of nickel with a purity of 99.99 %

а термограммы – на рис. 6. В качестве материала для опробования взят никель чистотой 99,97 %.

Подходы и методы определения, а также характеристики разработанных СО согласуются с другими группами исследователей и справочными значениями:

– по никелю 99,99 % полученные результаты согласуются с данными NIM (Китай) [13] и Université Paris-Sud (Франция) [19] в пределах $\pm 0,05$ °C и $\pm 0,04$ °C соответственно, а с [17, 18] в пределах $\pm 0,1$ °C. Различие с данными, приведенными в [20], оказалось в пределах

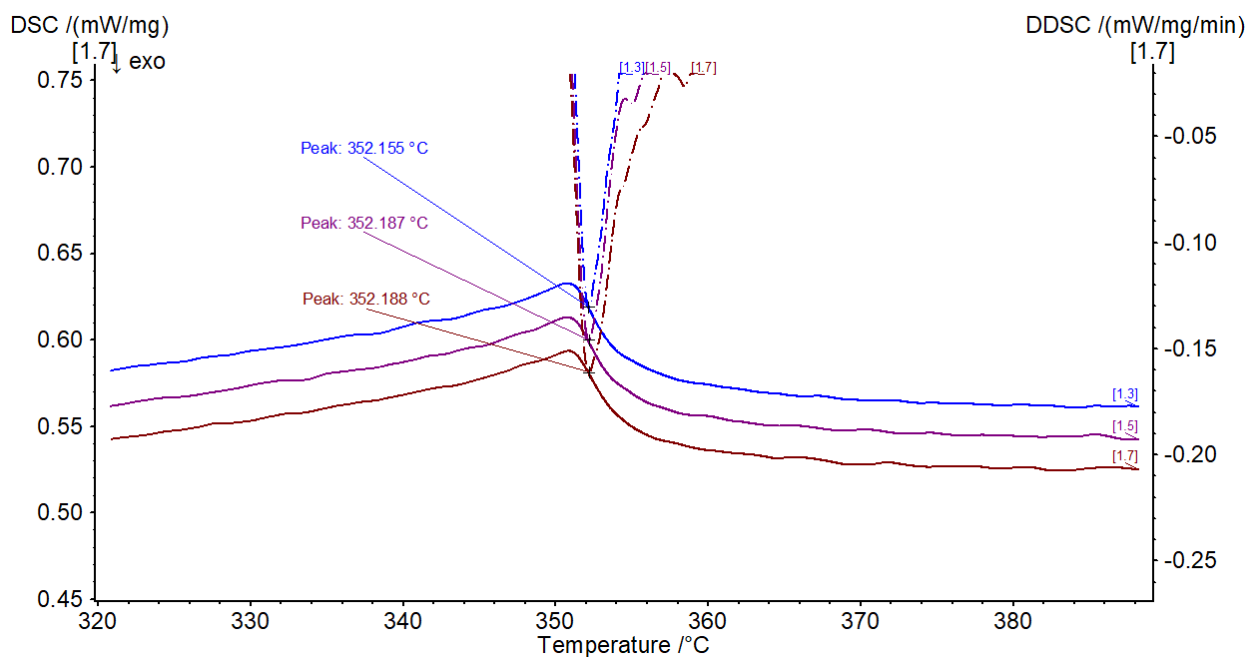


Рис. 6. Термограмма никеля чистотой 99,97 %

Fig. 6. The thermogram of nickel with a purity of 99.97 %

$\pm 1,1$ °C, что связано с разным изменением массы образца при приложении магнитного поля и разной массой навесок;

– по трафоперму в пределах $\pm 1,5$ °C [16];

– по алюминию и никелю 99,97 % данные об исследовании материалов отсутствуют. Принимая во внимание полученные результаты по другим материалам и правильность выбранного метода, а также условий эксперимента, можно сделать вывод о том, что полученные значения являются представительными.

Результаты, полученные путем обработки сигнала DSC (рис. 6), согласуются с аттестованными значениями в пределах $\pm 0,2$ °C, что свидетельствует о возможности применения данного метода при определении температуры Кюри различных веществ и материалов.

Прослеживаемость полученных аттестованных значений температуры фазового перехода обеспечена к единице температуры (°C), воспроизводимой Государственным первичным эталоном единицы температуры в диапазоне от 0 °C до 3200 °C ГЭТ 34, обеспечена посредством применения при измерениях температуры фазового перехода стандартных образцов In, Sn, Zn, Al, Ag и Au, являющихся реперными точками Международной температурной шкалы (МТШ-90). Вышеописанная процедура может быть рекомендована для определения характеристик иных ферромагнитных соединений, а также для аттестации СО на их основе.

Заключение

Целью настоящей работы являлась апробация результатов исследований и применения материалов на основе алюминия, никеля и силицида железа (трафоперм) в качестве стандартов температуры фазовых переходов при разработке стандартных образцов утвержденного типа температуры фазовых переходов (температуры Кюри), прослеживаемых к единице SI величины «температура».

В ходе экспериментальных исследований доказана возможность применения процедуры измерений температуры фазовых переходов (температуры Кюри) термомагнитометрическим методом и методом дифференциальной сканирующей калориметрии с применением термоанализатора STA 449 F5 JUPITER из состава ГЭТ 173–2017. Определены аттестованные значения СО, процедуру проводили в соответствии с ГОСТ ISO Guide 35–2015, были оценены вклады в неопределенность от неоднородности исходных материалов, исследованы кратковременная и долговременная стабильность, определены аттестованные значения СО.

Сопоставление аттестованных значений температуры Кюри разработанных СО со справочными значениями температуры Кюри показало, что аттестованные характеристики СО достаточно хорошо согласуются.

Теоретическая значимость полученных результатов заключается в доказательстве возможности применения термомагнитометрического метода и метода дифференциальной сканирующей калориметрии для разработки стандартных образцов утвержденного типа температуры фазовых переходов (набор СО ТК) ГСО 12005–2022/ГСО 12007–2022.

Практическая значимость полученных результатов позволяет расширить возможность установления и контроля стабильности калибровочной зависимости средств измерений термогравиметрического анализа, а также повысить прецизионность измерений температуры Кюри различных веществ и материалов.

Благодарности: Это исследование не получало финансовой поддержки в виде гранта от какой-либо организации государственного, коммерческого или некоммерческого сектора. Все измерения проводились с использованием оборудования ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева».

Acknowledgments: The research did not receive financial support in the form of a grant from any organization in the public, commercial or non-profit sector. All measurements were performed using the equipment of the D. I. Mendeleev Institute for Metrology.

Вклад соавторов: Шипицын А. П. – разработка методологии/методики, осуществление формального анализа, написание чернового варианта статьи, проведение исследовательских работ, подготовка/создание визуальных материалов; Непомилуев А. М. – разработка замысла исследования/разработка концепции исследования, проведение исследовательских работ, подготовка/создание визуальных материалов; Тюрнина А. Е. – проверка и редакция текста статьи.

Contribution of the authors: Shipitsyn A. P. – development of methodology/procedure, formal analysis, writing a draft of the article, conducting research, preparing/creating visual materials; Nepomiluev A. M. – development of the research concept, research work, preparing/creating visual materials; Tyurnina A. E. – revision of the text.

Конфликт интересов: Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов. Материал статьи подготовлен на основе доклада, представленного на V Международной научной конференции «Стандартные образцы

в измерениях и технологиях» (Екатеринбург, 13–16 сентября 2022 г.). Переводная версия статьи на английском языке планируется к публикации в книге Sobina E. et al. (eds.). Reference Materials in Measurement and Technology. RMMT 2022. Switzerland: Springer, Cham.

Conflict of interest: The authors declare no conflict of interest. The material of the article was prepared on the

basis of the report presented at the V International Scientific Conference «Reference Materials in Measurement and Technology» (Yekaterinburg, September 13–16, 2022). A translated version of the article in English is planned for publication in the book Sobina E. et al. (eds.). Reference Materials in Measurement and Technology. RMMT 2022. Switzerland: Springer, Cham.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Hay B. A brief history of the thermal properties metrology // *Measurement*. 2020. Vol. 155. P. 107556. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2020.107556>
2. Gallagher P. K. Thermomagnetometry // *Journal of thermal analysis*. 1997. № 49. P. 33–44. <https://doi.org/10.1007/BF01987419>
3. Kinetic analysis of lithium–titanium ferrite formation from mechanically milled reagents / E. N. Lysenko [et al.] // *Materials Chemistry and Physics*. 2020. Vol. 239. P. 122055. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122055>
4. Astafyev A. L., Surzhikov A. P., Lysenko E. N. Estimation of thermomagnetometry method sensitivity for magnetic phase determination // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 2016. Vol. 110. P. 012090 <https://doi.org/10.1088/1757-899X/110/1/012090>
5. Thermomagnetometric analysis of nickel–zinc ferrites / A. Astafyev [et al.] // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2020. Vol. 142. P. 1775–1781. <https://doi.org/10.1007/s10973-020-10182-3>
6. Катасонов П. А., Гарифуллин Р. А. Термический анализ дисперсного магнетита, синтезированного в плазменно-электролитическом процессе // *Письма о материалах*. 2013. Т. 3, № 4. С. 322–325. <https://doi.org/10.22226/2410-3535-2013-4-322-325>
7. Hasier J., Riolo M. A., Nash P. Curie temperature determination via thermogravimetric and continuous wavelet transformation analysis // *EPJ Techniques and Instrumentation*. 2017. № 4. P. 5. <https://doi.org/10.1140/epjti/s40485-017-0040-y>
8. Nash P., Meschel S., Gu Q. Two decades of calorimetry and thermal analysis at the thermal processing technology centre at illinois institute of technology // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2020. Vol. 94. P. 2624–2639. <https://doi.org/10.1134/S003602442013018X>
9. Zhou Y., Nash Ph. On the Curie temperature and Nishizawa horn in the Al-Co-Ni system // *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. Vol. 779. P. 566–576. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.103>
10. Phase equilibria in the Al-Co-Ni alloy system / Y. Zhou [et al.] // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2017. Vol. 38. P. 630–645. <https://doi.org/10.1007/s11669-017-0586-z>
11. A European roadmap for thermophysical properties metrology / J. R. Filtz [et al.] // *International Journal of Thermophysics*. 2015. Vol. 36. P. 516–528. <https://doi.org/10.1007/s10765-014-1807-x>
12. Непомилуев А. М., Казанцев В. В., Шипицын А. П. Перспективы разработки стандартных образцов термодинамических свойств для метрологического обеспечения измерений в области термического анализа и калориметрии в Российской Федерации // *Эталон. Стандартные образцы*. 2019. Т. 15, № 3. С. 15–22. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2019-15-3-15-22>
13. Certification of reference materials of alumel, nickel and iron for curie point / T. Wang [et al.] // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2018. Vol. 131. P. 1979–1985. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6618-4>
14. Вещество метеорита «Челябинск»: результаты геохимических и термомагнитных исследований / В. С. Антипин [и др.] // *Доклады Академии наук*. 2014. Т. 458, № 1. С. 57–60. <http://dx.doi.org/10.7868/S0869565214250136>
15. A study of the effect of purity on the use of nickel as a temperature standard for thermomagnetometry / P. K. Gallagher [et al.] // *Journal of Thermal Analysis*. 1993. Vol. 40. P. 1423–1430. <https://doi.org/10.1007/BF02546906>
16. ICTA Certified reference materials for thermogravimetry GM-761. Gaithersberg, MD.: N.I.S.T.
17. Mehezel J. D., Prime R. B. Thermal analysis of polymers: fundamentals and applications. New Jersey: John Wiley & Sons, 2009. P. 704.
18. Magnetic temperature standards for TG / P. K. Gallagher [et al.] // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2003. Vol. 72. P. 1109–1116. <https://doi.org/10.1023/A:1025032013135>
19. Legendre B., Sghaier M. Curie temperature of nickel // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2011. Vol. 105. P. 141–143. <https://doi.org/10.1007/s10973-011-1448-2>
20. Curie temperature control of magnetic materials using thermogravimetric measurements in magnetic field / E. Lysenko [et al.]. In: Lysenko E., Rogachev A., Starý O. (eds.) Recent developments in the field of non-destructive testing, safety and materials science. ICMTNT 2021. Studies in Systems, Decision and Control. 2023. Vol. 433. P. 195–203. https://doi.org/10.1007/978-3-030-99060-2_18

REFERENCES

1. Hay B. A brief history of the thermal properties metrology. *Measurement*. 2020;155:107556. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2020.107556>
2. Gallagher P. K. Thermomagnetometry. *Journal of thermal analysis*. 1997;49:33–44. <https://doi.org/10.1007/BF01987419>

3. Lysenko E. N., Nikolaev E. V., Surzhikov A. P., Nikolaeva S. A. Kinetic analysis of lithium–titanium ferrite formation from mechanically milled reagents. *Materials Chemistry and Physics*. 2020;239: 122055. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122055>
4. Astafyev A. L., Surzhikov A. P., Lysenko E. N. Estimation of thermomagnetometry method sensitivity for magnetic phase determination. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 2016;110:012090. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/110/1/012090>
5. Astafyev A., Lysenko E., Surzhikov A., Nikolaev E., Vlasov V. Thermomagnetometric analysis of nickel–zinc ferrites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2020;142:1775–1781. <https://doi.org/10.1007/s10973-020-10182-3>
6. Katasonov P. A., Garifullin R. A. Thermal characterization of magnetite obtained by means of plasmaelectrolytic syntheses. *Letters on Materials*. 2013;3(4):322–325. <https://doi.org/10.22226/2410-3535-2013-4-322-325>
7. Hasier J., Riolo M. A., Nash P. Curie temperature determination via thermogravimetric and continuous wavelet transformation analysis. *EPJ Techniques and Instrumentation*. 2017;4:5. <https://doi.org/10.1140/epjti/s40485-017-0040-y>
8. Nash P., Meschel S., Gu Q. Two decades of calorimetry and thermal analysis at the thermal processing technology centre at illinois institute of technology. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2020;94:2624–2639. <https://doi.org/10.1134/S003602442013018X>
9. Zhou Y., Nash Ph. On the Curie temperature and Nishizawa horn in the Al-Co-Ni system. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019;779:566–576. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.103>
10. Zhou Y., Nash P., Bessa S. M. et al. Phase equilibria in the Al-Co-Ni alloy system. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2017;38:630–645. <https://doi.org/10.1007/s11669-017-0586-z>
11. Filtz J. R., Wu J., Stacey C., Hollandt J., Monte C., Hay B. et al. A European roadmap for thermophysical properties metrology. *International Journal of Thermophysics*. 2015;36:516–528. <https://doi.org/10.1007/s10765-014-1807-x>
12. Nepomiluev A. M., Kazantsev V. V., Shipitsyn A. P. Development of reference materials for thermodynamic properties: metrological support of measurements in the field of thermal analysis and calorimetry in Russia. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2019;15(3):15–22. (In Russ.). <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2019-15-3-15-22>
13. Wang T., Wang H., Wang, F., J. Li, Q. Zhang, Huang X. Certification of reference materials of alumel, nickel and iron for curie point. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2018;131:1979–1985. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6618-4>
14. Antipin V. S., Kuz'min M. I., Pecherskii D. M., Tsel'movich V. A., Yazev S. A. The substance of the chelyabinsk meteorite: results of geochemical and thermomagnetic studies. *Doklady Earth Sciences*. 2014;458(1):57–60. <http://dx.doi.org/10.7868/S0869565214250136>
15. Gallagher P. K., Zhong Zm., Charsley E. L., Mikhail S. A., Todoki M., Taniguchi K. et al. A study of the effect of purity on the use of nickel as a temperature standard for thermomagnetometry. *Journal of Thermal Analysis*. 1993;40:1423–1430. (In Russ.). <https://doi.org/10.1007/BF02546906>
16. ICTA Certified reference materials for thermogravimetry GM-761. Gaithersberg, MD.: N.I.S.T.
17. Mehczel J. D., Prime R. B. Thermal analysis of polymers: fundamentals and applications. New Jersey: John Wiley & Sons; 2009. P. 704.
18. Gallagher P. K., Blaine R., Charsley E. L., Koga N., Ozao R., Sato H. et al. Magnetic temperature standards for TG. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2003;72:1109–1116. <https://doi.org/10.1023/A:1025032013135>
19. Legendre B., Sghaier M. Curie temperature of nickel. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2011;105:141–143. <https://doi.org/10.1007/s10973-011-1448-2>
20. Lysenko E., Surzhikov A., Nikolaev E., Starý O. Curie temperature control of magnetic materials using thermogravimetric measurements in magnetic field. In: Lysenko E., Rogachev A., Starý O. (eds.) *Recent developments in the field of non-destructive testing, safety and materials science. ICMTNT 2021*. Studies in Systems, Decision and Control. 2023;433:195–203. https://doi.org/10.1007/978-3-030-99060-2_18

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- ASTM E1582–00 Standard test method for temperature calibration of thermogravimetric analyzer. <https://doi.org/10.1520/E1582-00>
- ASTM E473–16 Standard terminology relating to thermal analysis and rheology. <https://doi.org/10.1520/E0473-16>
- ASTM E967–08 Standard test method for temperature calibration of differential scanning calorimeters and differential thermal analyzers. <https://doi.org/10.1520/E0967-18>
- ГОСТ 8.558-2009 ГСИ. Государственная поверочная схема для СИ температуры = State system for ensuring the uniformity of measurements. State verification schedule for means measuring temperature. М.: Стандартинформ, 2019. 14 с.
- ГОСТ ISO Guide 35–2015 Стандартные образцы – Общие и статистические принципы сертификации (аттестации) = Reference materials. General and statistical principles for certification. М.: Стандартинформ, 2017. 62 с.
- ГСО 2312–82/2316–82 Стандартный образец утвержденного типа температур и теплот фазовых переходов (комплект СОТФ) // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. 2022. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/393963> (дата обращения: 14.10.2022).
- ГСО 11890–2022/ГСО 11896–2022 Стандартный образец утвержденного типа температуры и удельной энтальпии фазовых переходов металлов и солей металлов (набор СО СОТФ-2) // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства

измерений : официальный сайт. 2022. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/1398408> (дата обращения: 14.10.2022).

М.221.0029/RA.RU.311866/2021 Методика измерений температуры фазовых переходов высокочистых металлов и неорганических соединений методом дифференциальной сканирующей калориметрии // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. 2022. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/16/items/1391509> (дата обращения: 14.10.2022).

Реестр утвержденных типов средств измерений. // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. 2017. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/4> (дата обращения: 14.10.2022).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Шипицын Артем Павлович – ведущий инженер лаборатории термометрии и поверхностной плотности УНИИМ – филиала ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»
Россия, 620075, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4
e-mail: shipitsyn@uniim.ru
<https://orcid.org/0000-0002-8499-369X>

Непомилуев Андрей Михайлович – старший научный сотрудник лаборатории термометрии и поверхностной плотности УНИИМ – филиала ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»
Россия, 620075, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4
e-mail: nepomiluevam@uniim.ru
<https://orcid.org/0000-0002-8654-9189>

Тюрнина Анастасия Евгеньевна – канд. физ.-мат. наук, заместитель заведующего лабораторией термометрии и поверхностной плотности УНИИМ – филиала ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»
Россия, 620075, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4
e-mail: anastasiya.uniim@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-2032-3427>

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Artyom P. Shipitsyn – Leading Engineer of the laboratory of thermometry and surface density, UNIIM – Affiliated Branch of the D. I. Mendeleyev Institute for Metrology
4 Krasnoarmeyskaya str., Yekaterinburg, 620075, Russia
e-mail: shipitsyn@uniim.ru
<https://orcid.org/0000-0002-8499-369X>

Andrei M. Nepomiluev – Senior Researcher of the laboratory of thermometry and surface density, UNIIM – Affiliated Branch of the D. I. Mendeleyev Institute for Metrology
4 Krasnoarmeyskaya str., Yekaterinburg, 620075, Russia
e-mail: nepomiluevam@uniim.ru
<https://orcid.org/0000-0002-8654-9189>

Anastasiya E. Tyurnina – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Deputy Head of the laboratory of thermometry and surface density, UNIIM – Affiliated Branch of the D. I. Mendeleyev Institute for Metrology
4 Krasnoarmeyskaya str., Yekaterinburg, 620075, Russia
e-mail: anastasiya.uniim@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-2032-3427>