

Термический анализ

Александр В. Дзубан
alex.dzuban (at) gmail.com

Часть I

Методы и теоретические основы

Методы термического анализа

Дифференциальный термический анализ
Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДТА/ДСК)

Фазовые переходы, температуры переходов, изменение энталпии, удельной теплоемкости
-180 ... 2400°C

Термогравиметрия (TGA)
Синхронный термический анализ
(СТА = ТГА + ДСК)

Изменение массы из-за разложения, выделения газов или взаимодействия с атмосферой
-150 ... 2400°C

Термомеханический анализ
(DIL, TMA, DMA, RUL, HMOR)

Изменение размеров, деформации, вязко-эластичные свойства, фазовые переходы, плотность
-260 ... 2800°C

Измерение теплофизических свойств
(TCT, HFM, GHP, LFA)

Температуропроводность, теплопроводность, транспортные свойства
-125 ... 2800°C

Адиабатическая калориметрия
(ARC, MMC, APTAC)

Фазовые переходы, изотермическая/сканирующая калориметрия, термическая стабильность, поведение реакции
комн. ... 500°C

Диэлектрический анализ
(DEA)

Ионная вязкость, поведение при отверждении, диэлектрические свойства
комн. ... 400°C

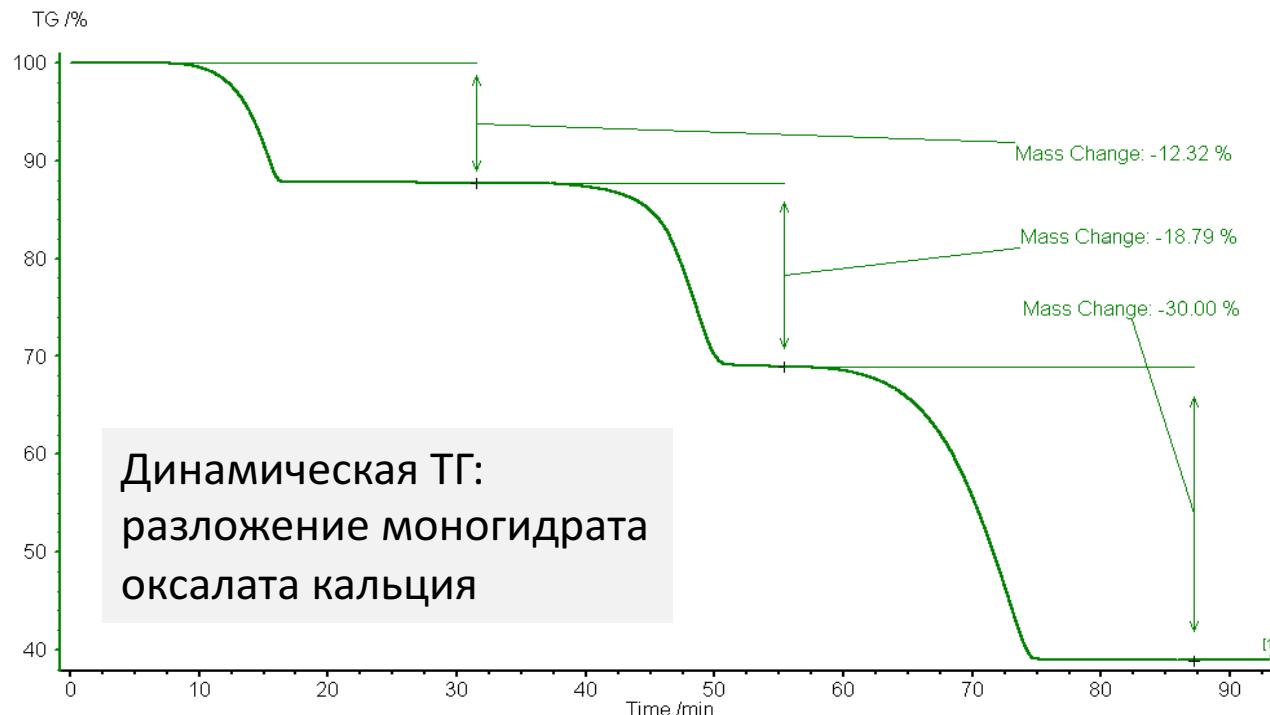
Анализ выделяющихся газов
(АВГ)

Термогравиметрия (ТГ)

Термогравиметрия

- измеряются изменения массы в зависимости от температуры или времени при определенных и контролируемых условиях (скорость нагрева)

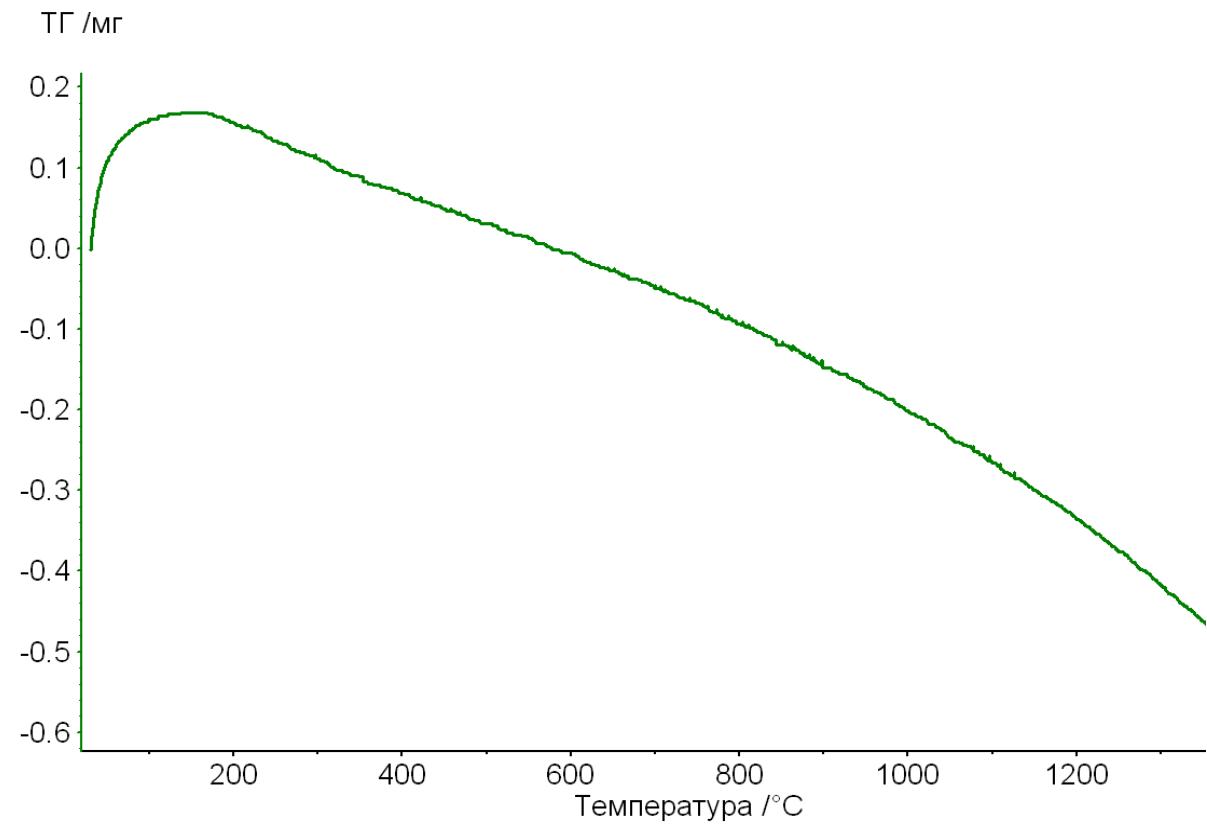
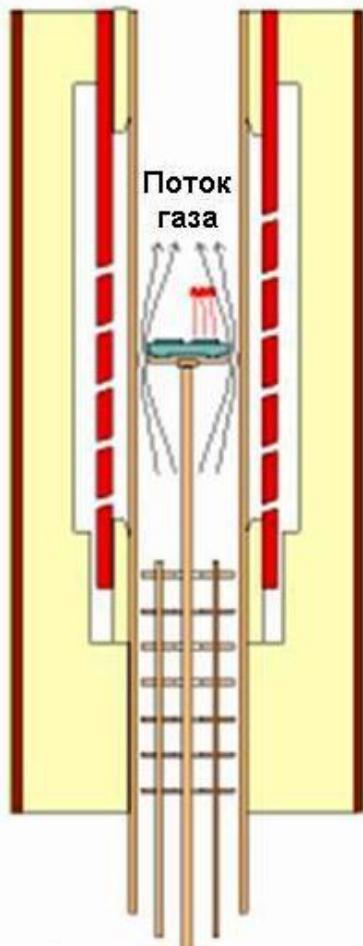
(ISO 11358, ASTM E 1131, DIN 51006)



ТГ: типы процессов

- Химические реакции
 - Окислительно-восстановительные процессы
 - Диссоциация / дегидратация / разложение
 - Коррозия
- Физические процессы
 - Испарение
 - Сублимация
 - Адсорбция / абсорбция / десорбция
 - Некоторые фазовые переходы ($T_{Кюри}$)

Вертикальная печь



Выталкивающая сила

Что влияет на результаты ТГ?



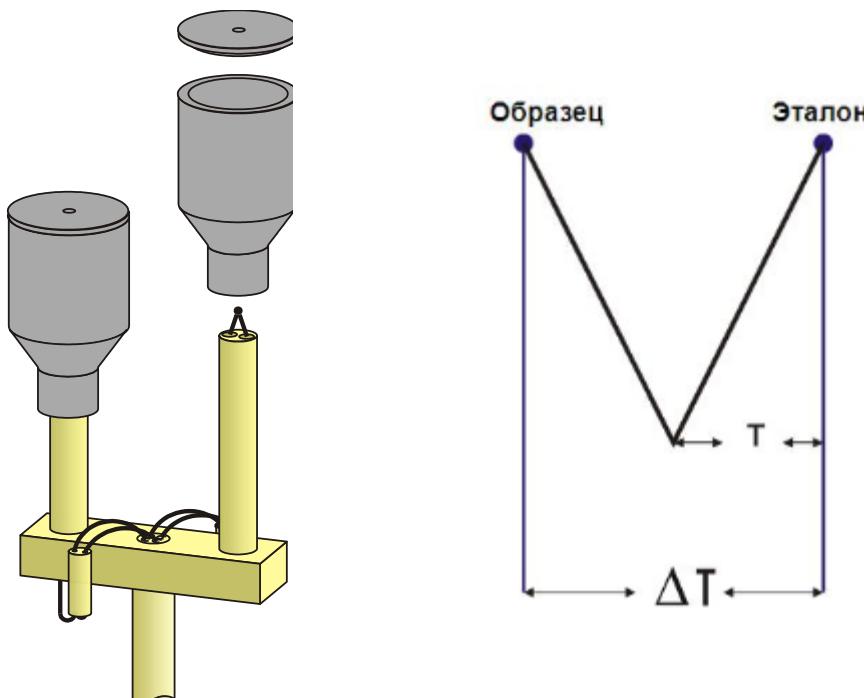
- **Факторы, связанные с прибором:**
 - Скорость нагрева
 - Скорость записи данных / чувствительность записывающего устройства
 - Конструкция установки / тип термовесов
 - Форма держателя образца и печи
 - Атмосфера печи / расход газа-носителя
 - Чувствительность записывающего устройства
 - Химический состав материала контейнера для образца
- **Факторы, связанные с образцом:**
 - Масса
 - Состав
 - Растворимость в нём выделяющихся газов
 - Размер частиц и плотность упаковки
 - Теплота реакции
 - Теплопроводность

Применения ТГ

- Термическая стабильность органических и неорганических веществ
- Коррозия металлов в атмосфере различных газов при повышенных температурах
- Перегонка и испарение жидкостей
- Твердофазные реакции
- Пиролиз угля, нефти и древесины
- Определение влажности, содержания летучих и зольности углей
- Исследование дегидратации
- Термоокислительная деструкция полимеров
- Разложение взрывчатых веществ
- Исследование кинетики реакций
- Определение давления пара и теплоты испарения
- ...

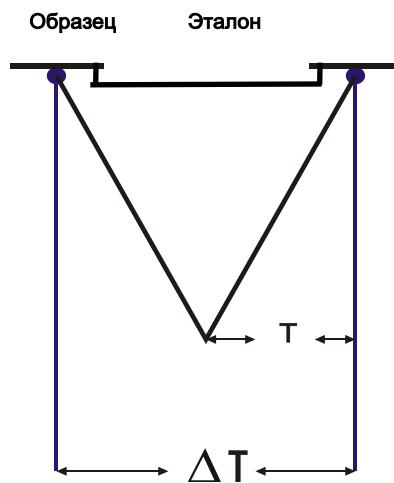
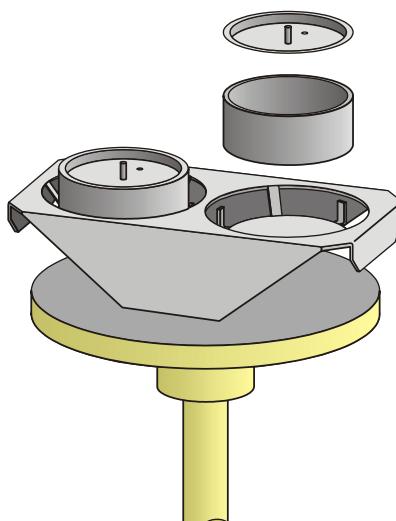
Дифференциальные методы

- измеряется разница температуры образца и температур эталона в течение времени или температуры, когда они подвергаются одинаковой температурной программе



Точечный контакт
между
термопарой и тиглем

- измеряется разница температуры образца и температур эталона в течение времени или температуры, когда они подвергаются одинаковой температурной программе

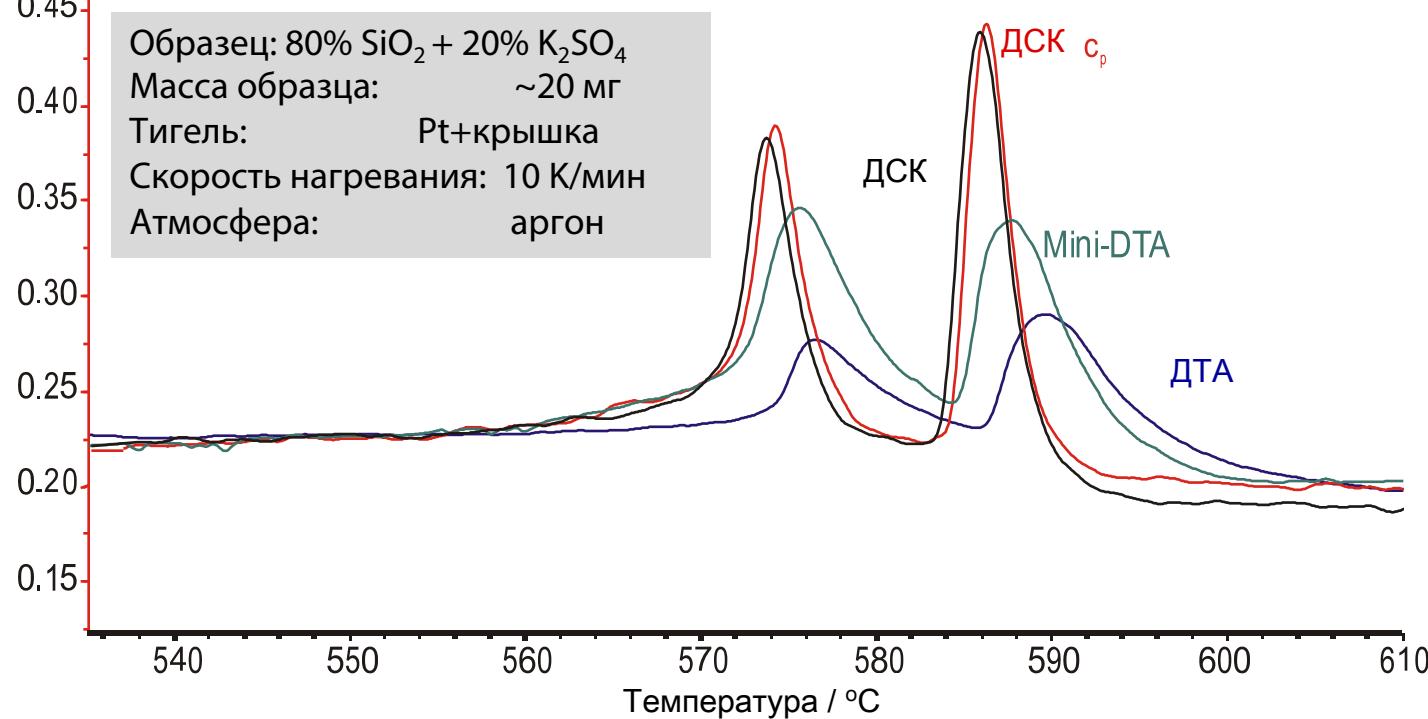


Термопара имеет контактную площадку с тиглем

ДСК / мВт/мг

↓ экзо

Образец: 80% SiO_2 + 20% K_2SO_4
Масса образца: ~20 мг
Тигель: Pt+крышка
Скорость нагревания: 10 К/мин
Атмосфера: аргон



ДТА и ДСК

- метод, в котором разница между скоростью теплового потока в образце и скоростью теплового потока в эталоне (стандартном образце) регистрируется как функция температуры и/или времени, когда они подвергаются одной и той же температурной программе в одной и той же атмосфере при использовании **симметричной (сдвоенной) измерительной системы**.

ISO 11357-1

- Измеряемые величины - абсолютная температура образца и **разница температур**, возникающая между образцом и эталоном, пропорциональная **разности теплового потока** между ними. Это позволяет оценивать количественно тепловые эффекты.

Что измеряют?

Процессы, сопровождающиеся изменением тепловых свойств или тепловыми эффектами

- Идентификация аморфности и кристалличности материала
- Определение фазовых переходов
- Измерение теплоёмкости
- Теплоты химических реакций
- Оксидательная / термическая стабильность
- Кинетические исследования
- Полиморфизм
- Совместимость компонентов
- Денатурация белков
- Чистота веществ
- ...

Теплоперенос

- Теплопроводность

$$\Phi = \frac{\partial Q}{\partial t} = \lambda(T)A \frac{dT}{dx} \xrightarrow{\text{стац. сост}} \lambda(T)A \frac{\Delta T}{\Delta x} = \frac{1}{r} \Delta T$$

- Конвекция

$$\Phi \sim \Delta T$$

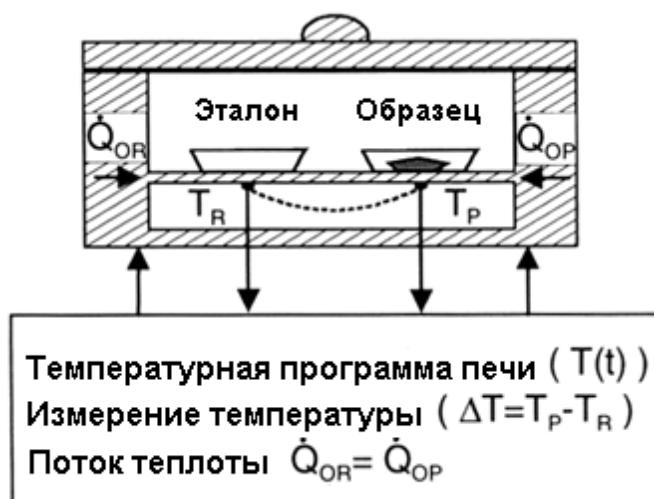
- Тепловое излучение

$$\Phi \sim \Delta T, T^n$$

Типы приборов ДСК

Теплового потока (Heat Flux)

регистрируется разница температур между образцом и эталоном после соответствующей калориметрической калибровки как прямое измерение разницы скорости потока теплоты или разница мощности.



T_R = температура эталона

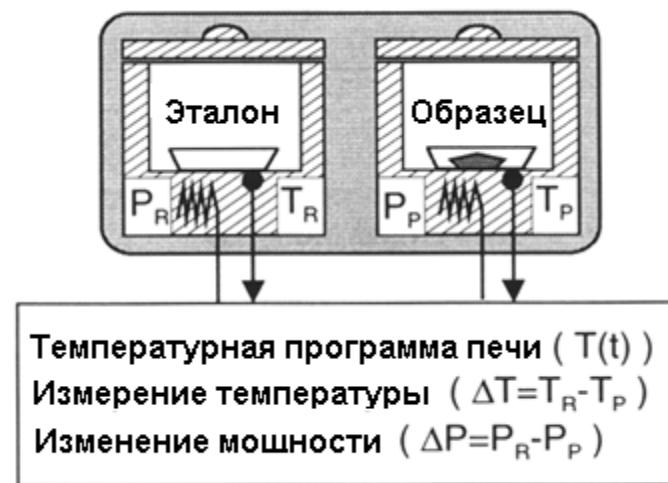
T_P = температура образца

Q_{OR} = тепловой поток от печи к эталону

Q_{OP} = тепловой поток от печи к образцу

С компенсацией мощности (Power Compensation)

регистрируется разница между подаваемой мощностью к образцу и эталону. Напрямую измеряется подаваемая для поддержания температуры образца и эталона почти одинаковыми мощность.



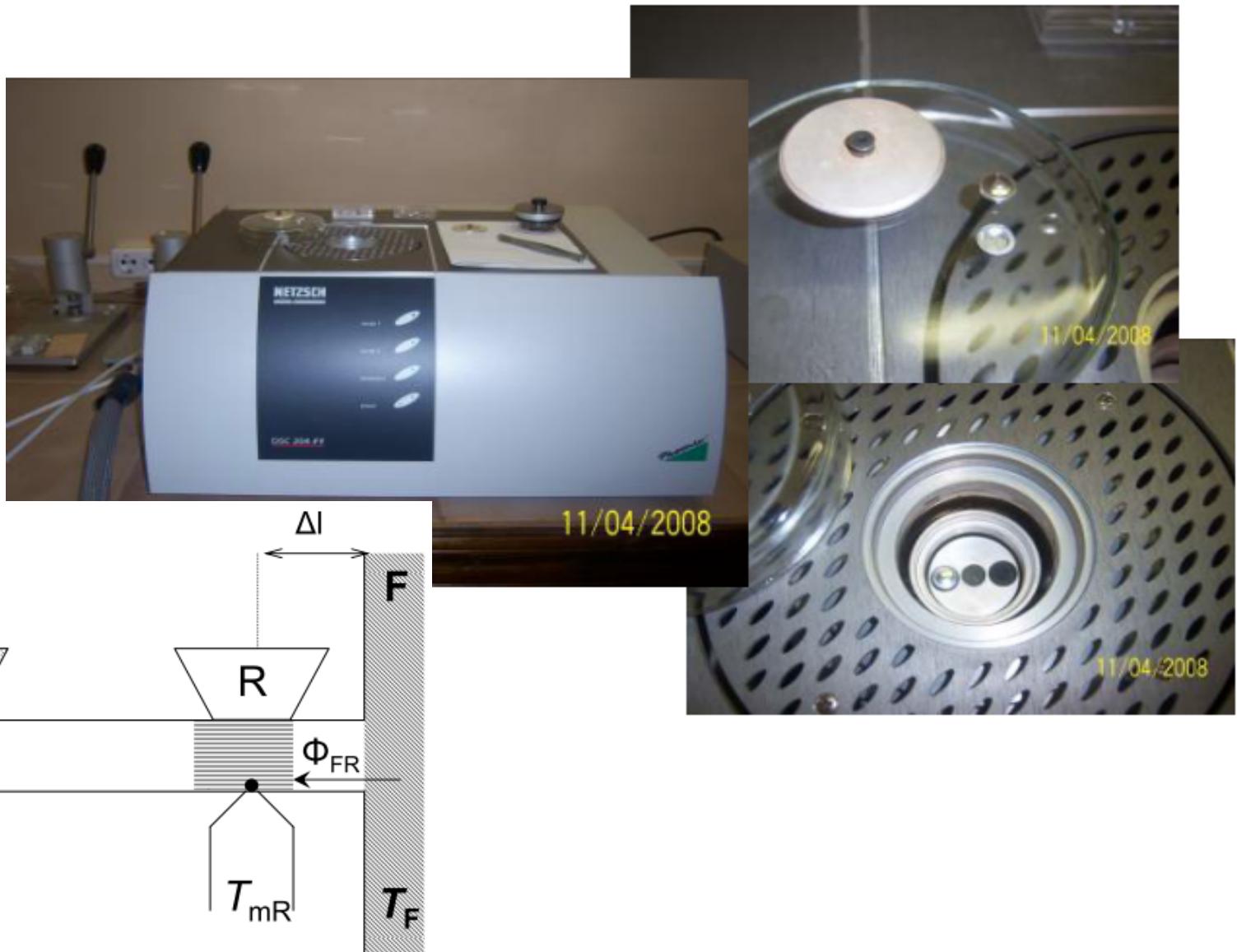
T_R = температура эталона

T_P = температура пробы

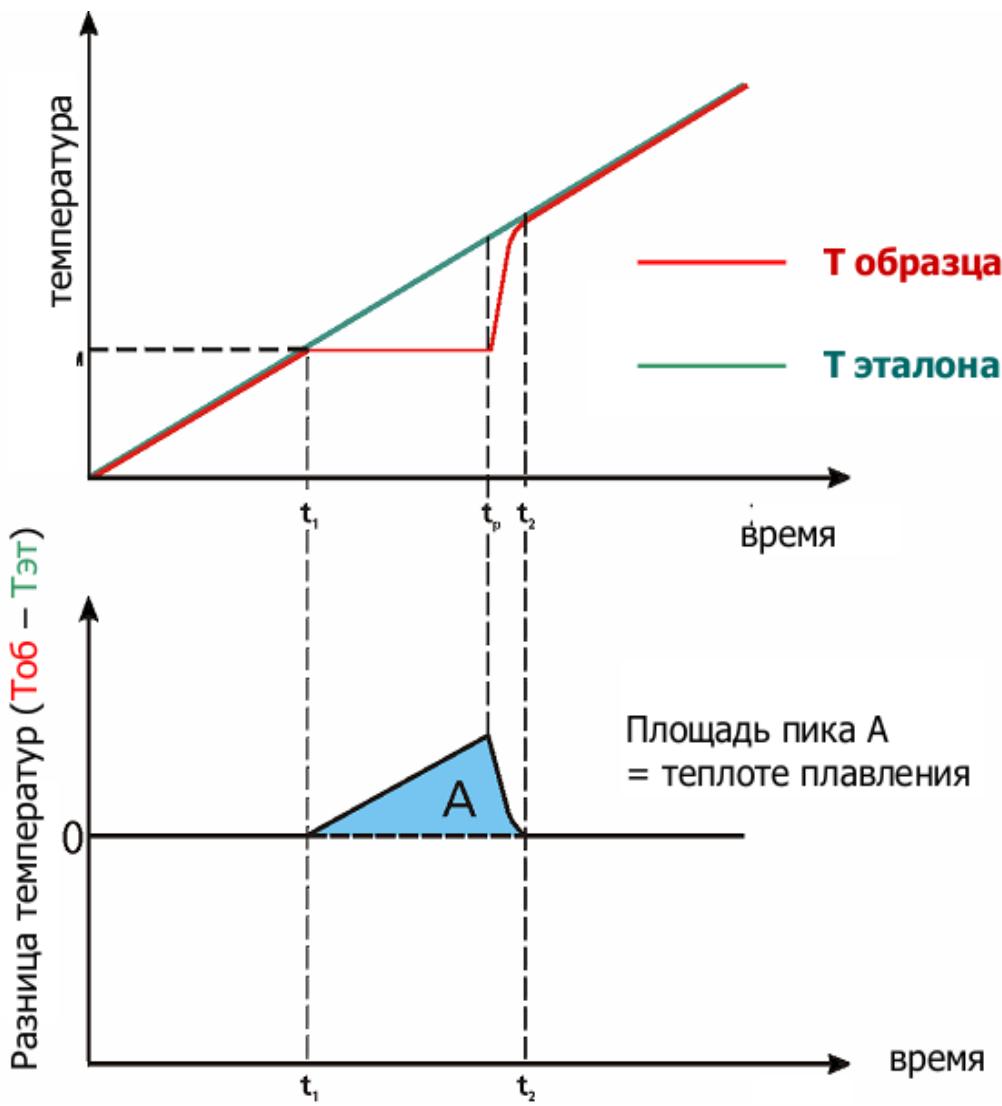
P_R = мощность нагревания печи эталона

P_P = мощность нагревания печи пробы

Устройство приборов ДСК



Формирование сигнала в ДСК



Нулевое приближение

- Стационарное состояние: $\Phi \neq f(T)$
- Идеально симметричная конструкция измерительной системы: $r_{FS} = r_{FR} = r$
- Теплообмен между образцом и ячейкой сравнения отсутствует $r_{SR} \rightarrow \infty$
- Нет межфазных границ между образцом и нагревателем
- Учитывается теплоемкость только образца и эталона
- Измеряемая температура равна температуре образца
- Нет тепловых потерь (все тепло от нагревателя к образцу передается только за счет теплопроводности колонки)

Нулевое приближение

$$\Phi_{FS} = \frac{A\lambda(T)}{\Delta x}(T_F - T_S) = \frac{1}{r}\Delta T_{FS}$$

$$\Phi_{FR} = \frac{A\lambda(T)}{\Delta x}(T_F - T_R) = \frac{1}{r}\Delta T_{FR}$$

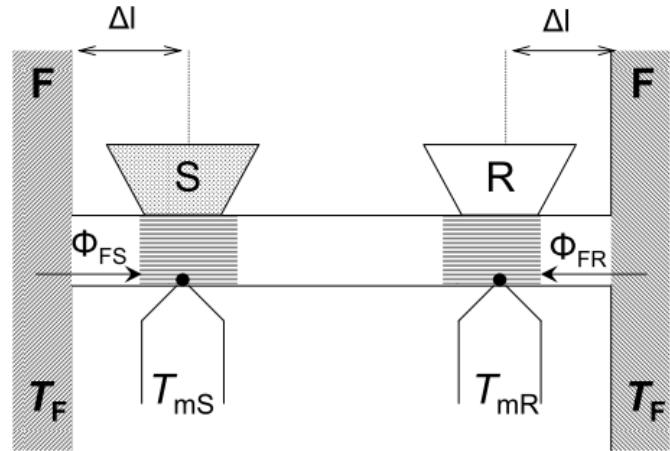
$$\Phi_{FS} = \left(\frac{\partial Q}{\partial t} \right)_{p,FS} = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_{p,S} \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right)_{p,F} = C_{p,S} \beta$$

$$\Phi_{FR} = \left(\frac{\partial Q}{\partial t} \right)_{p,FR} = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_{p,R} \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right)_{p,F} = C_{p,R} \beta$$

$$\Phi_{FS} - \Phi_{FR} = \frac{1}{r}(T_F - T_S - T_F + T_R) = -\frac{1}{r}(T_S - T_R)$$

$$\Phi_{FS} - \Phi_{FR} = \beta(C_{p,S} - C_{p,R})$$

$$DSC \sim \Delta T_{SR} = -r\beta\Delta C_{p,SR}$$



$$T = T_0 + \beta t$$

Первое приближение

- ~~Стационарное состояние: $\Phi \neq f(T)$~~
- Идеально симметричная конструкция измерительной системы: $r_{FS} = r_{FR} = r$
- Теплообмен между образцом и ячейкой сравнения отсутствует $r_{SR} \rightarrow \infty$
- Нет межфазных границ между образцом и нагревателем
- Учитывается теплоемкость только образца и эталона
- Измеряемая температура равна температуре образца
- Нет тепловых потерь (все тепло от нагревателя к образцу передается только за счет теплопроводности колонки)

Первое приближение

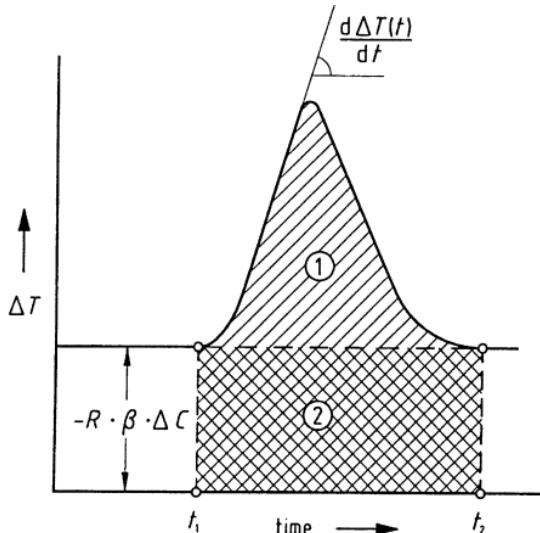
$$\Phi_{FS} = C_{p,S} \frac{dT_S}{dt} + \Phi_r = C_{p,S} \frac{dT_S}{dt} + C_{p,S} \frac{dT_R}{dt} - C_{p,S} \frac{dT_R}{dt} + \Phi_r$$

$$\Phi_{FS} = \beta C_{p,S} + C_{p,S} \frac{d\Delta T_{SR}}{dt} + \Phi_r$$

$$\Phi_{FS} - \Phi_{FR} = \beta C_{p,S} + C_{p,S} \frac{d\Delta T_{SR}}{dt} + \Phi_r - \beta C_{p,R} = \beta \Delta C_{p,SR} + C_{p,S} \frac{d\Delta T_{SR}}{dt} + \Phi_r$$

$$DSC \sim \Delta T_{SR} = -r\Phi_r - \beta r \Delta C_{p,SR} - \tau_1 \frac{d\Delta T_{SR}}{dt}$$

$$\Phi_{FS} - \Phi_{FR} = -\frac{1}{r} \Delta T_{SR} = \Phi_{SR}$$



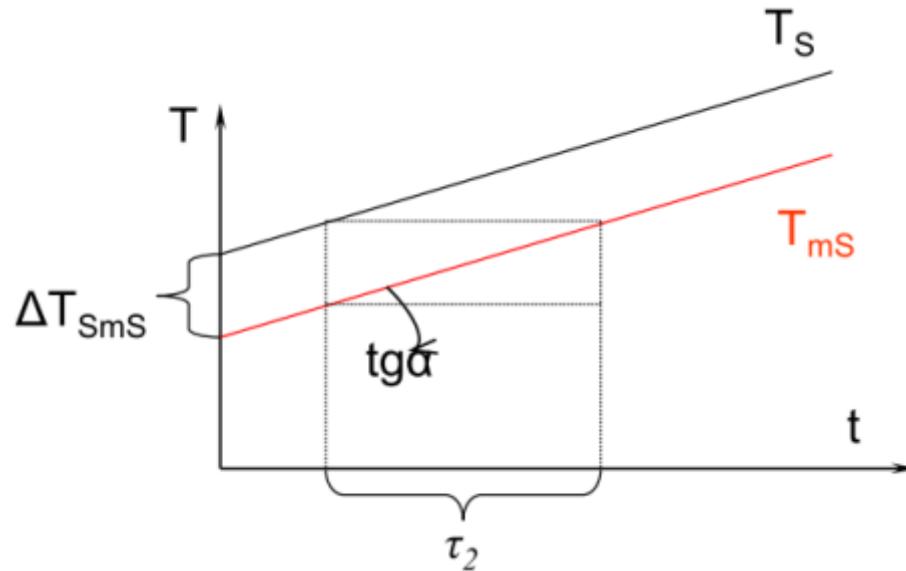
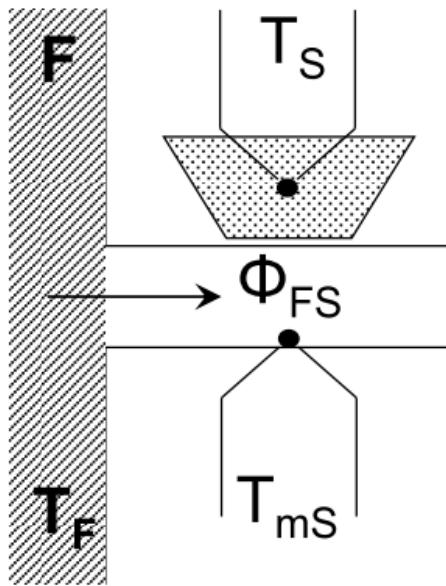
$$\Phi_r = -\frac{1}{r} \Delta T_{SR} - \beta \Delta C_{p,SR} - \frac{\tau_1}{r} \frac{d\Delta T_{SR}}{dt}$$

$$\int_{t_s}^{t_f} \Phi_r dt = Q_r = - \int_{t_s}^{t_f} \frac{1}{r} \Delta T_{SR} dt - \int_{t_s}^{t_f} (\beta \Delta C_{p,SR}) dt - \int_{t_s}^{t_f} \left(\frac{\tau_1}{r} \frac{d\Delta T_{SR}}{dt} \right) dt$$

Второе приближение

- ~~Стационарное состояние: $\Phi \neq f(T)$~~
- Идеально симметрична конструкция измерительной системы: $r_{FS} = r_{FR} = r$
- Теплообмен между образцом и ячейкой сравнения отсутствует $r_{SR} \rightarrow \infty$
- Нет межфазных границ между образцом и нагревателем
- Учитывается теплоемкость только образца и эталона
- ~~Измеряемая температура равна температуре образца~~
- Нет тепловых потерь (все тепло от нагревателя к образцу передается только за счет теплопроводности колонки)

Второе приближение



$$T_{mS} = T_S - \tau_2 \frac{dT_{mS}}{dt}$$

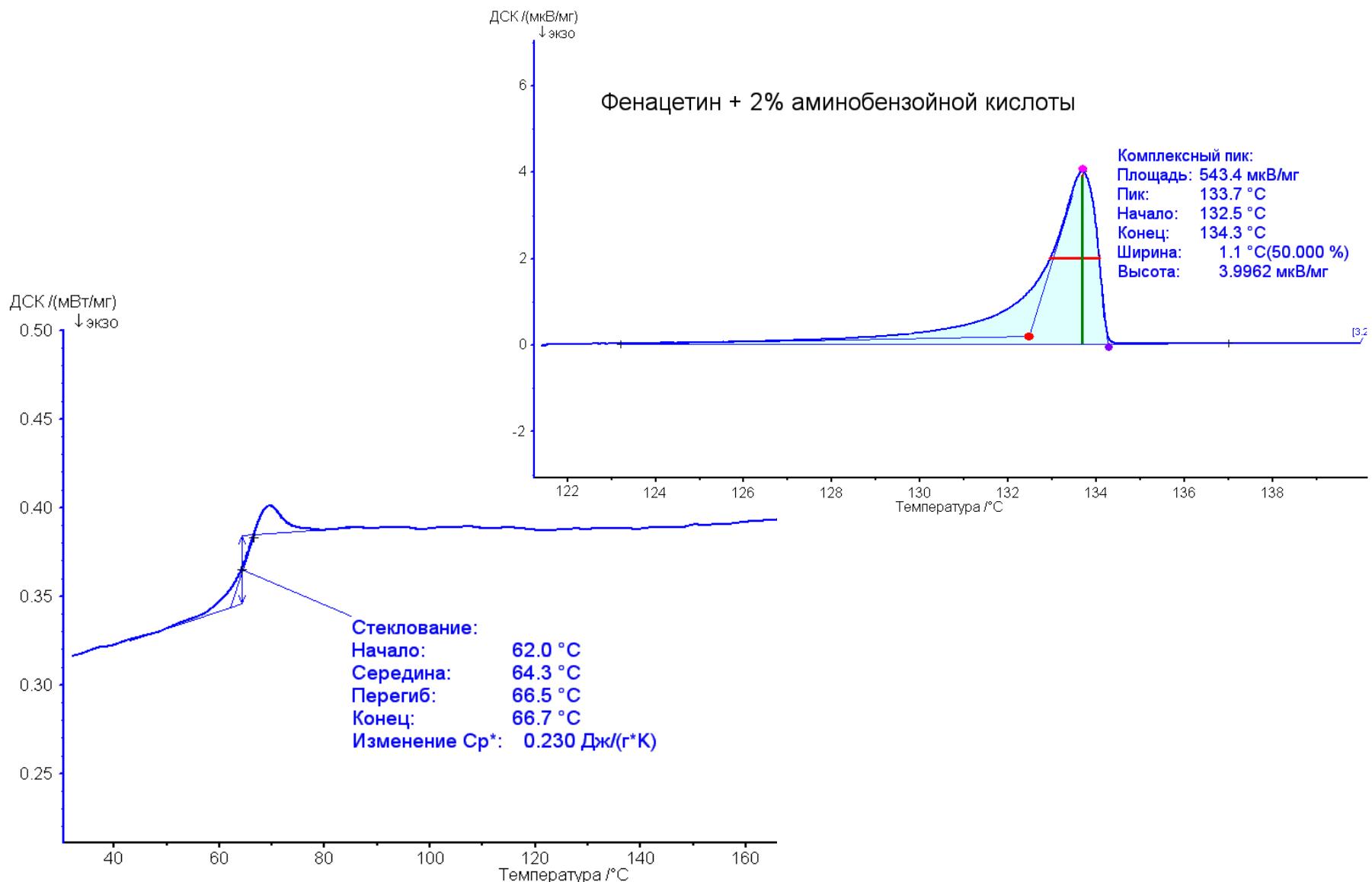
вторая константа времени

$$T_{mR} = T_R - \tau_2 \frac{dT_{mR}}{dt}$$

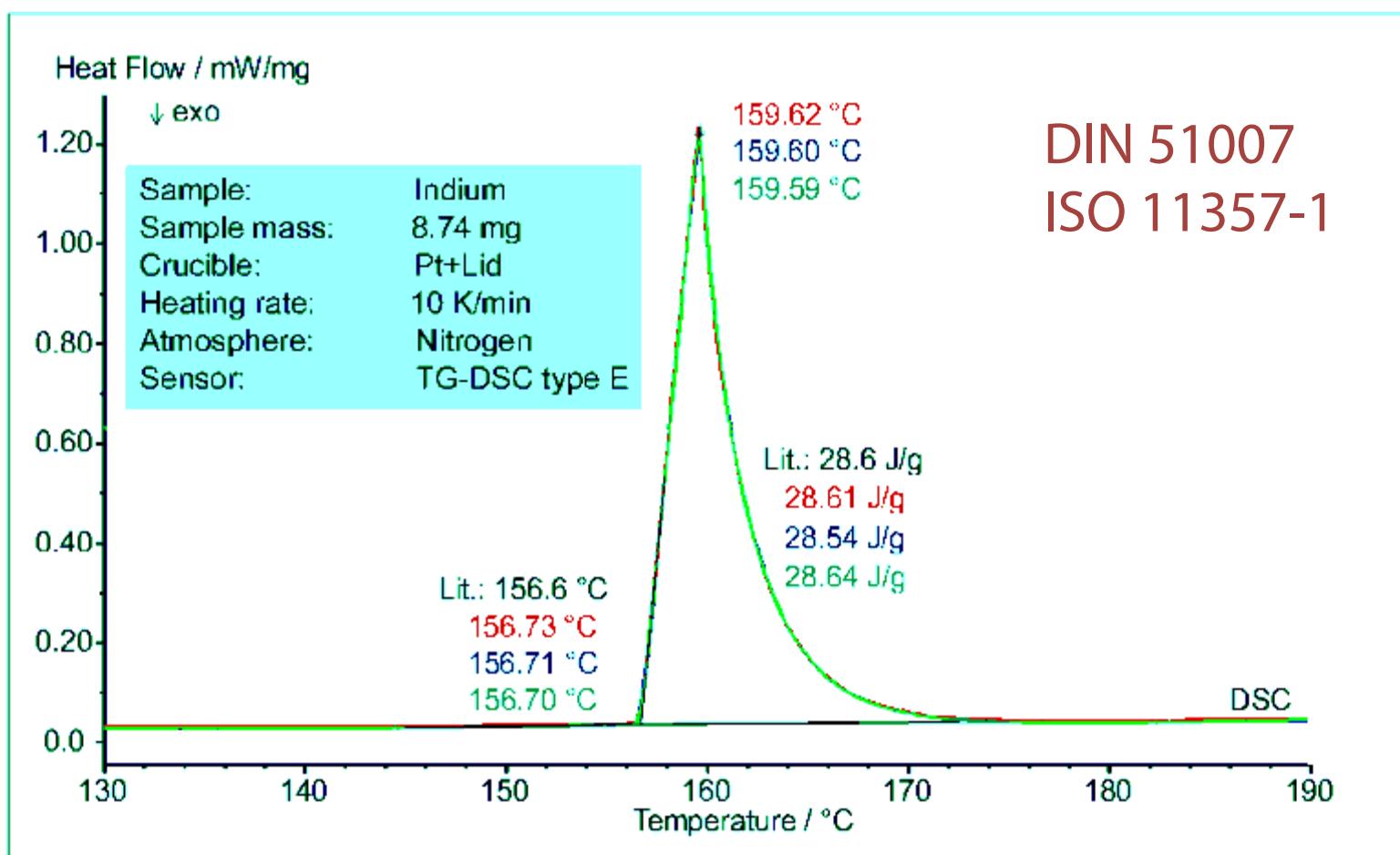
$$\Delta T_{mSmR} = \Delta T_{SR} - \tau_2 \left(\frac{d\Delta T_{mSmR}}{dt} \right)$$

$$\Phi_r(t) = -\frac{1}{r} \left\{ \Delta T_{mSmR} + r\beta\Delta C_{SR} + \tau_1 \frac{d\Delta T_{mSmR}}{dt} + \tau_1\tau_2 \frac{d^2\Delta T_{mSmR}}{dt^2} \right\}$$

Характеризация аномалий



Теплота плавления чистого вещества



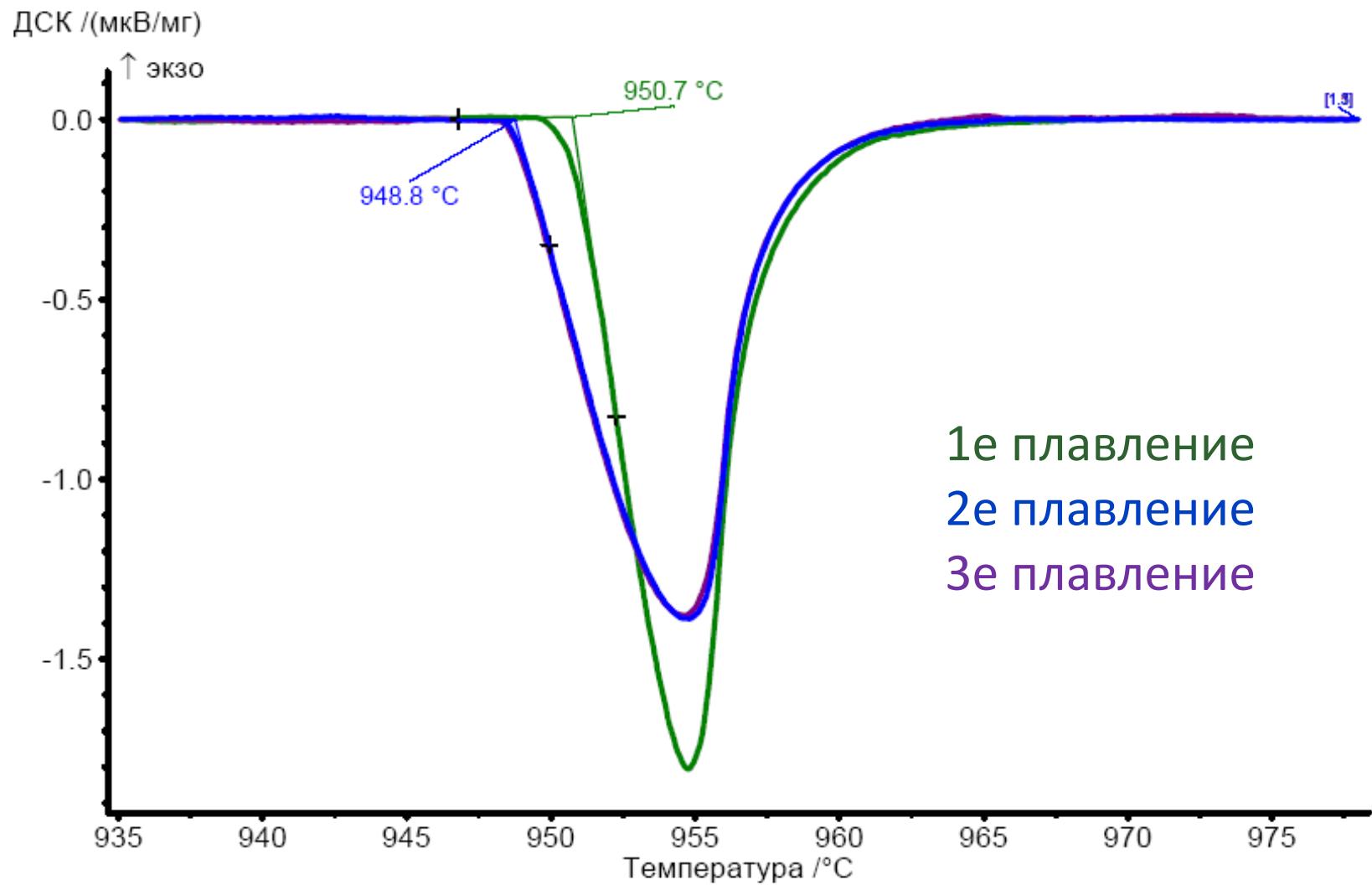
Факторы, связанные с измерительным прибором:

- Атмосфера печи
- Размер и форма печи
- Материал и геометрия держателя образца
- Скорость нагрева
- Размещение термопары относительно образца

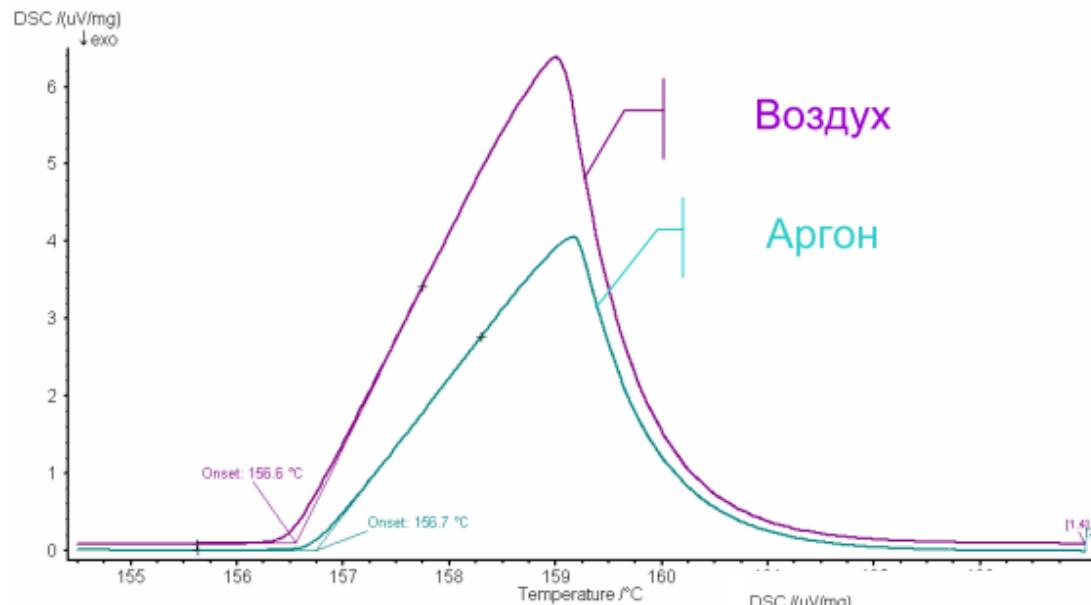
Характеристики образца:

- Размер частиц и плотность упаковки
- Усадка
- Степень кристалличности
- Масса образца
- Теплопроводность
- Теплоемкость

Плавление серебра

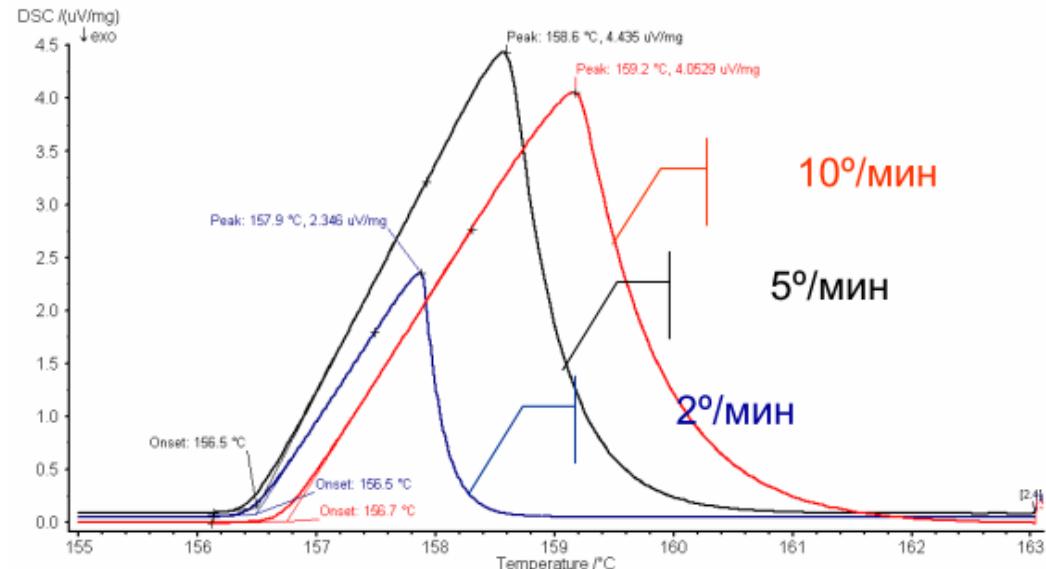


Плавление индия



Воздух

Аргон

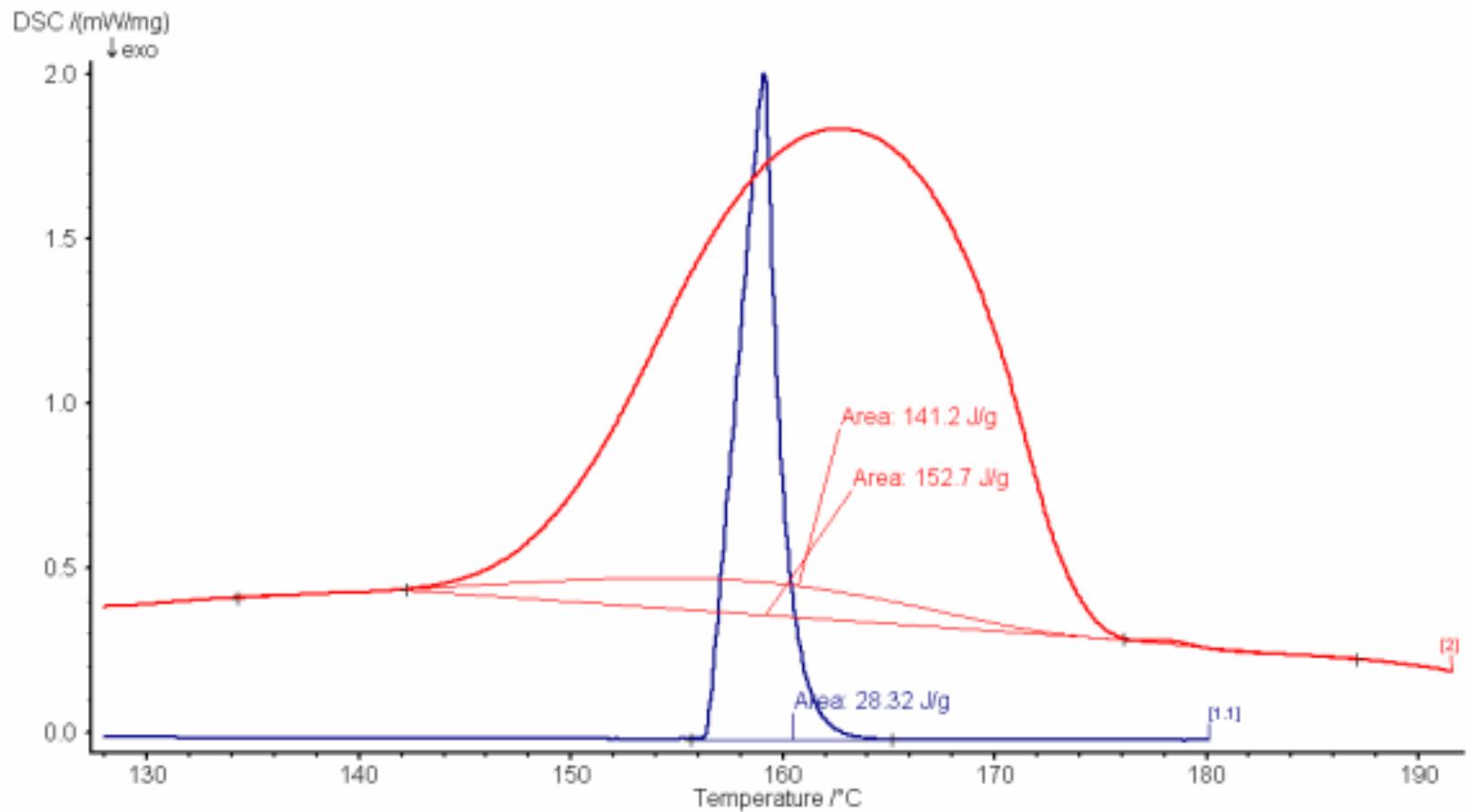


10°/МИН

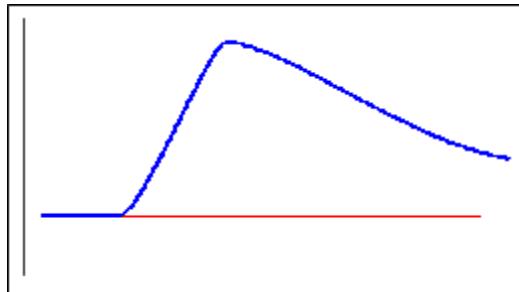
5°/МИН

2°/МИН

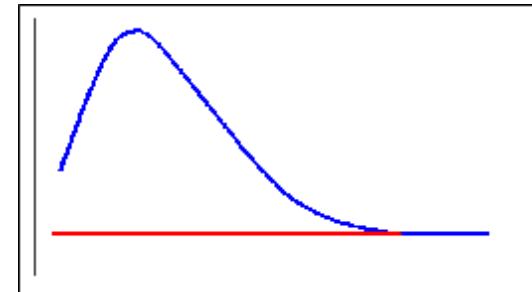
Различные процессы



Типы базовых линий

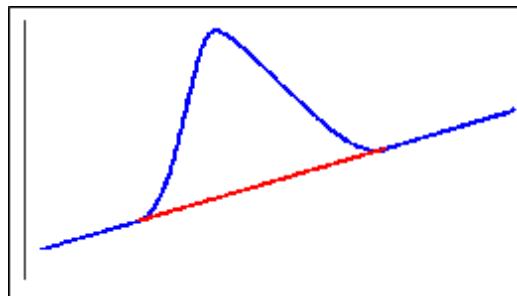


Горизонтальная слева



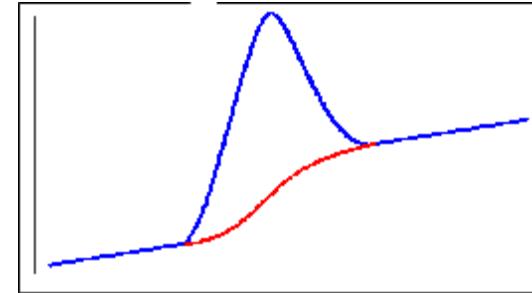
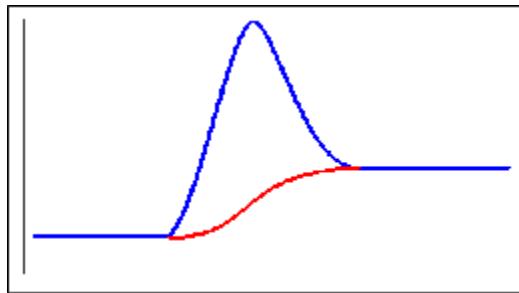
Горизонтальная справа

Горизонтальная
пропорциональная
площади



Линейная

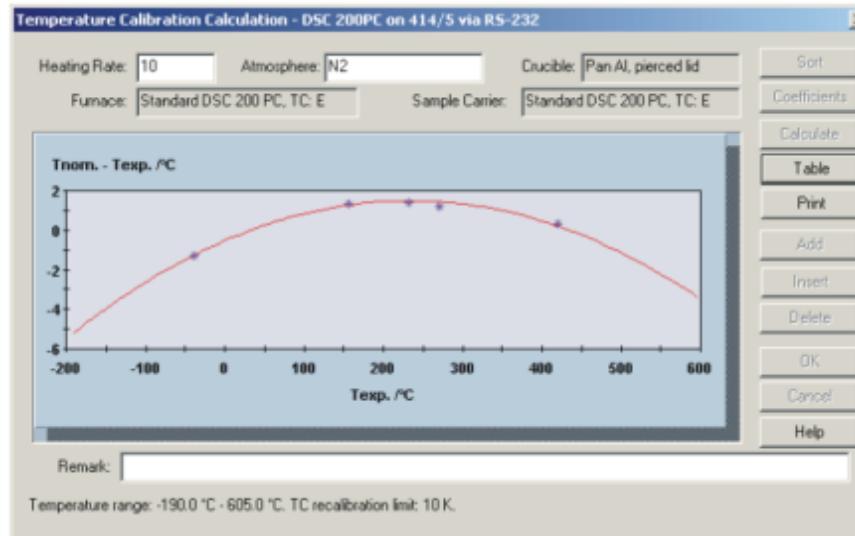
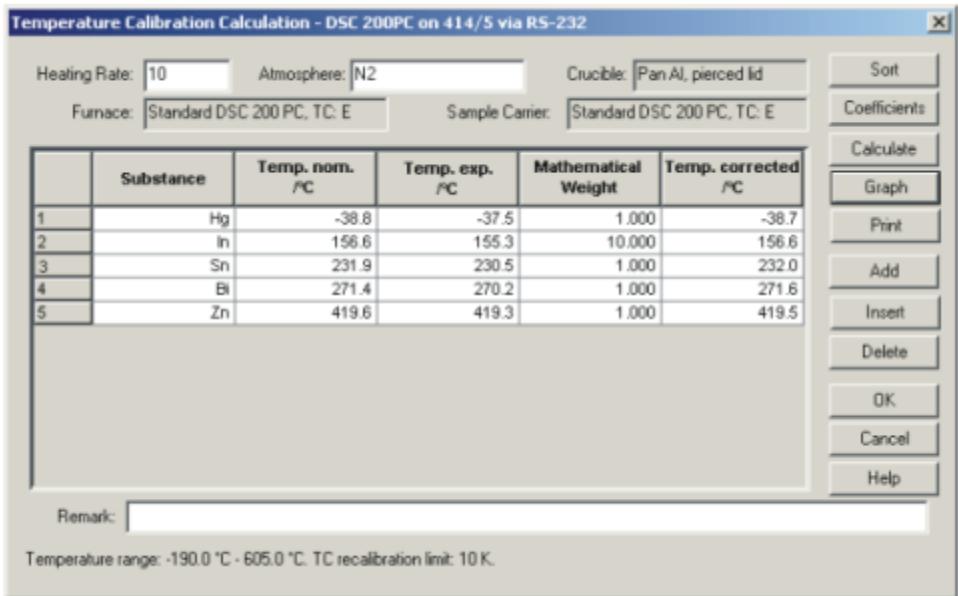
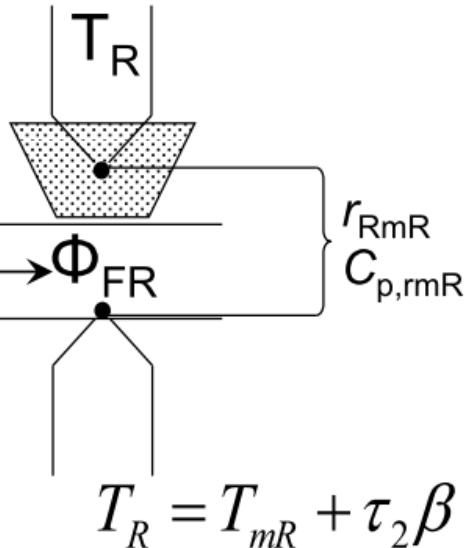
Тангенциальная
пропорциональная
площади



Калибровки прибора

- По температуре

F

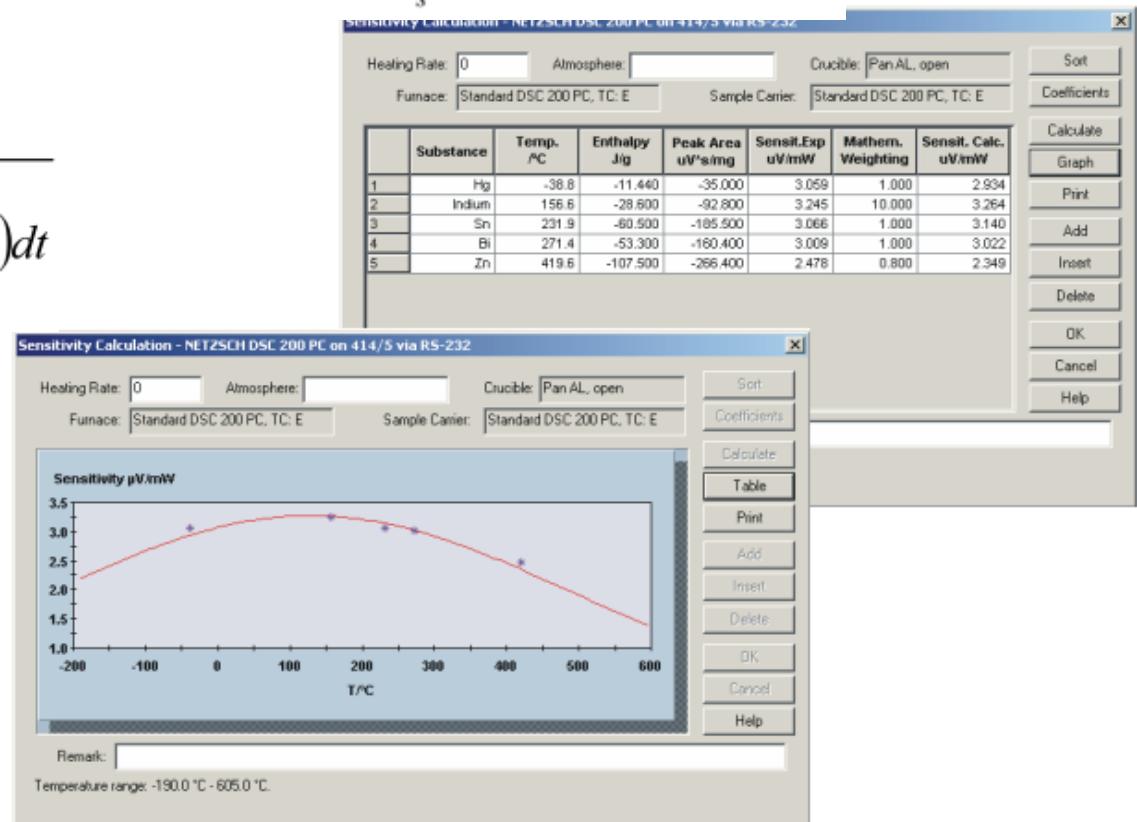


Калибровки прибора

- По тепловой чувствительности

$$Q_r = \int_{t_s}^{t_f} [K_Q(DSC - DSC_{BL})] dt \xrightarrow{t_f - t_s \rightarrow 0} K_Q \int_{t_s}^{t_f} (DSC - DSC_{BL}) dt$$

$$K_Q(T_{onset}) = \frac{\Delta_m H_{T_{onset}}(St)}{\int_{t_s}^{t_f} (DSC_{St} - DSC_{BL}) dt}$$



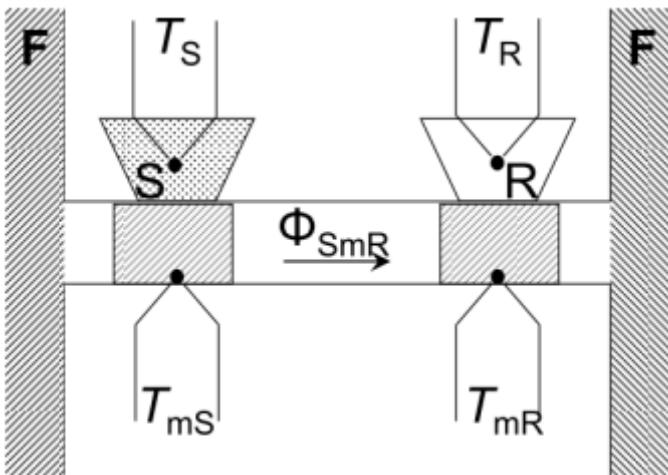
Требования к стандартам

- высокая степень чистоты (не менее 99.999%)
- точно установленные характеристики фазовых переходов
- устойчивость на воздухе и к воздействию излучения
- химическая стабильность
- низкое давление насыщенного пара при температуре фазового перехода
- инертность по отношению к материалу тигля
- близкие к исследуемым образцам теплофизические (теплоемкость, теплопроводность) и физические (масса, толщина) характеристики
- не слишком мелкие размеры твердых частиц

- Асимметрия измерительной системы
 - Измерение нулевой линии
- Коррекция по температуре
 - ДСК(t) ($\text{ДСК}(T_{mR})$) \rightarrow $\text{ДСК}(T_S)$
- Коррекция по теплоте
 - $\text{ДСК}(T) \rightarrow Q(T)$
- Коррекция по тепловому потоку
 - $\text{ДСК}(T) \rightarrow \Phi(T)$

$$\Phi_r(t) = K_Q(t) \left[DSC(t) - \left(-K_\Phi(t) \Delta C_{p,SR}(t) \right) + \tau_1 \frac{dDSC}{dt} + \tau_1 \tau_2 \frac{d^2 DSC}{dt^2} + \dots \right]$$

Коррекция по температуре



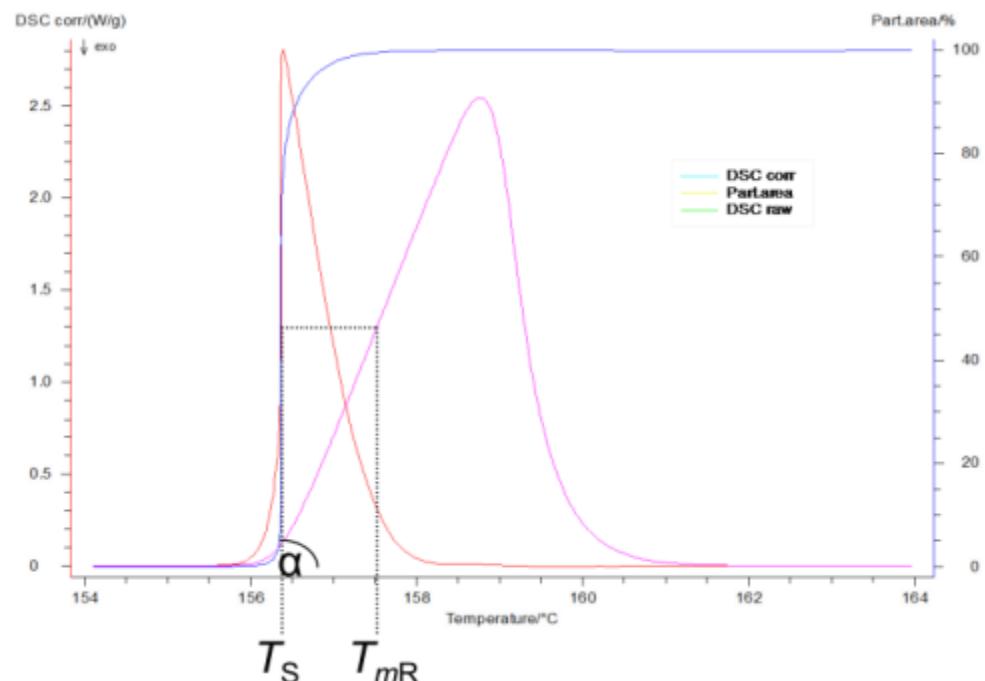
$$T'_S - T_{mR} = r_{SmR}^{eff} \Phi_{SmR} = r_{SmR}^{eff} C_{p,SmR}^{eff} \left(\frac{dT'_S}{dt} - \frac{dT_{mR}}{dt} \right)$$

$$T'_S - T_{mR} = \tau_{SmR}^{eff} \left(\frac{dT'_S}{dt} - \frac{dT_{mR}}{dt} \right)$$

$$T'_{St} - T_{mR} = -\frac{1}{tg\alpha} (DSC_{St} - DSC_{BL})$$

$$T'_{St} - T_{mR} = \tau_{SmR}^{eff} \left(\frac{dT'_{St}}{dt} - \frac{dT_{mR}}{dt} \right) = -\tau_{SmR}^{eff} \beta$$

$$\tau_{SmR}^{eff} = \frac{1}{\beta tg\alpha} (DSC_{St} - DSC_{BL})$$

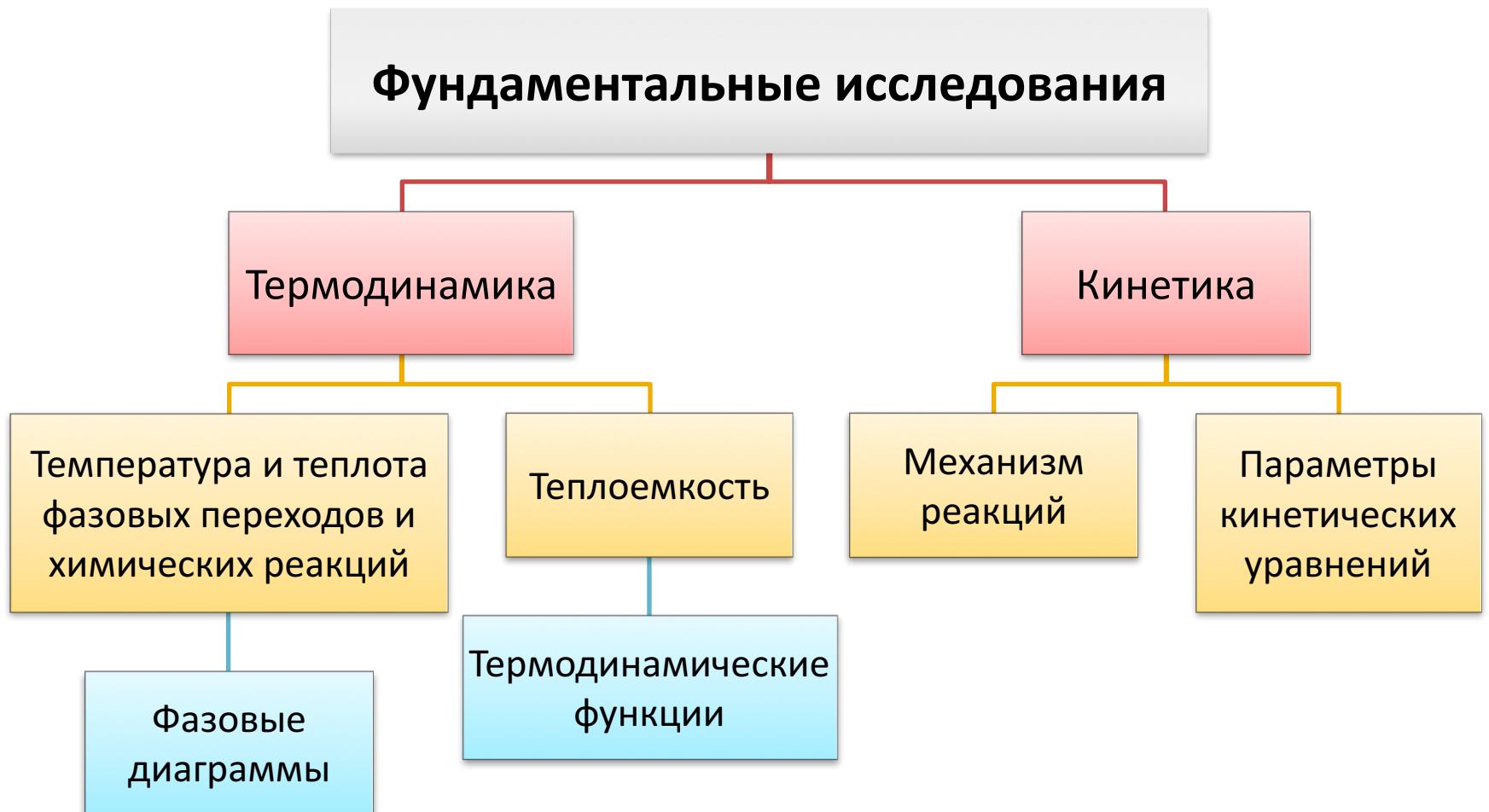


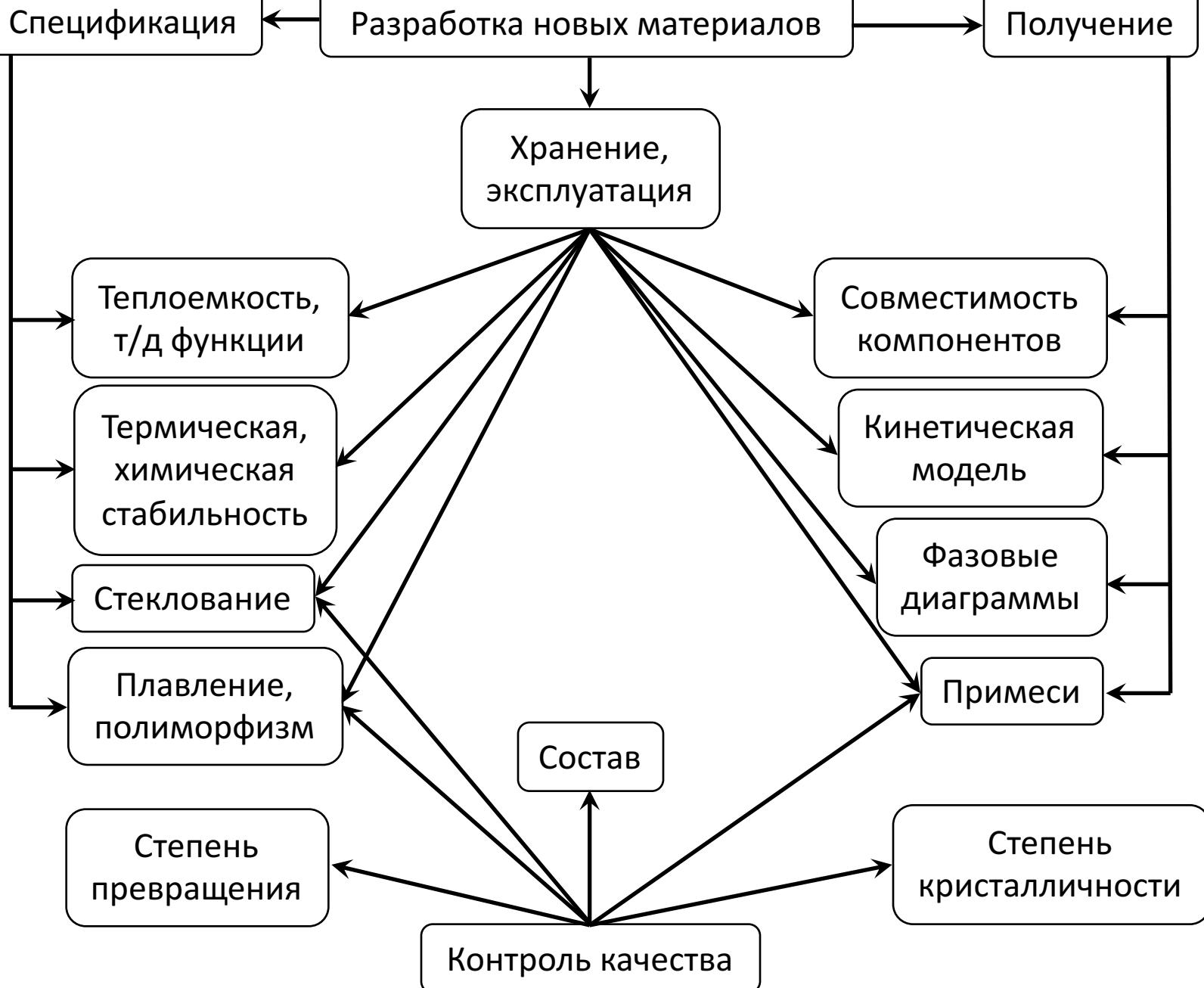
Часть II

Применения метода ДСК

Преимущества метода

- Высокая информативность
- Экономичность
- Быстрота
- Стандартизация типовых задач
 - Standard Test Method for Assignment of the **Glass Transition Temperature** by DSC: ASTM E 1356-98
 - Standard Test Method for **Heats of Fusion and Crystallization** by Thermal Analysis : ASTM D 3417-83
 - Standard Test Method for **Transition Temperatures of Polymers** by Thermal Analysis: ASTM D 3418-82
 - Standard Test Method for **Assessing the Thermal Stability of Chemicals** by DSC: ASTM E 537-86
 - Standard Test Method for **Arrhenius Kinetic Constants for Thermally Unstable Materials**: ASTM E 698-79
 - Standard Test Method for **Mol Percent Impurity** by DSC: ASTM E 928-85
 - Standard Test Method for **Decomposition Kinetics** by TGA: ASTM E 1641-98
 - Standard Test Method for **Loss-On-Drying** by TGA: ASTM E 1868-97
 - Standard Test Method for **Oxidation Onset Temperature of Hydrocarbons** by DSC: ASTM E 2009-99
 - Standard Test Method for Determining **Specific Heat Capacity** by DSC: ASTM E 1269-95





Пробоподготовка

- Тщательное взвешивание (± 0.01 мг)
- Тепловой контакт между образцом и сенсором
- Репрезентативность пробы
- Инертность к материалу тигля и газовой атмосфере

Измерение теплоемкости

ДСК

- Маленькая навеска – большая погрешность
- Высокая скорость нагревания – большой градиент температур в объеме образца
- Термальные потери больше
- Экономично
- Быстро

3-7%

Адиабатическая калориметрия

- Большая навеска – меньше погрешность
- Низкая скорость нагревания – тепловое равновесие в объеме образца
- Термальные потери меньше
- Дорого
- Долго

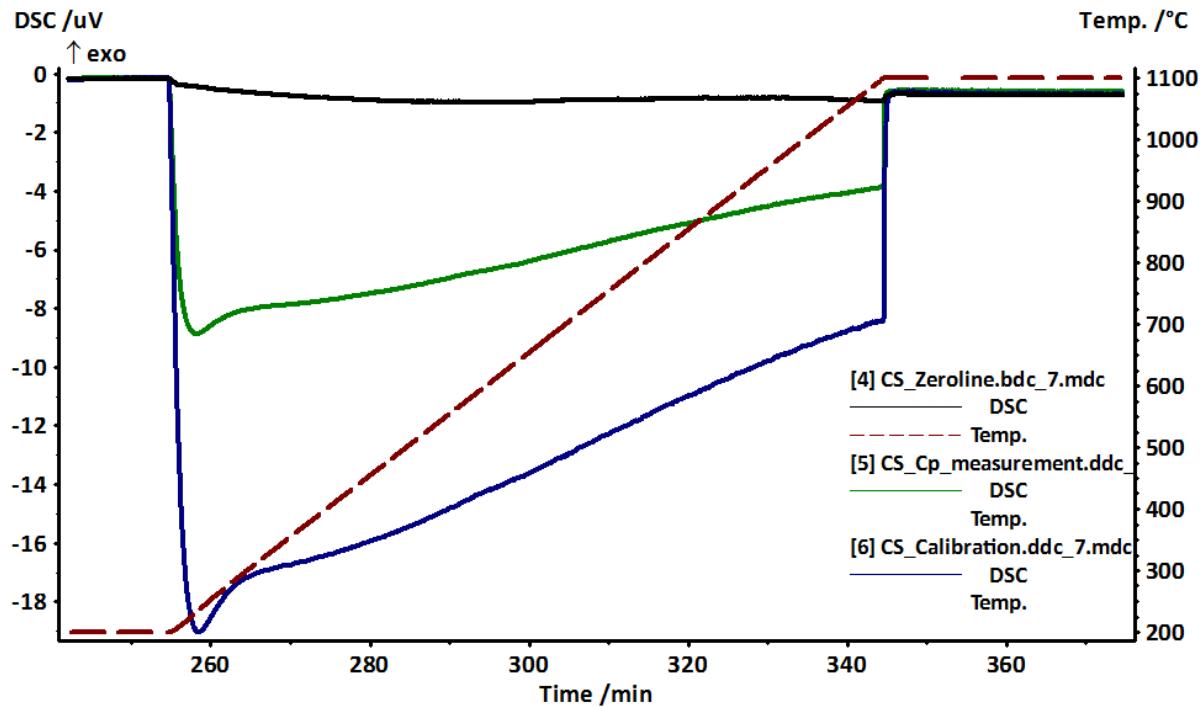
<1.5%

Измерение теплоемкости

$$DSC_{S+pan} - DSC_{zeroline} = K_\Phi \beta m_s c_{p,S}$$

$$DSC_{R+pan} - DSC_{zeroline} = K_\Phi \beta m_R c_{p,R}$$

$$c_{p,S} = \frac{DSC_{S+pan} - DSC_{zeroline}}{DSC_{R+pan} - DSC_{zeroline}} \frac{m_R}{m_S} c_{p,R}$$

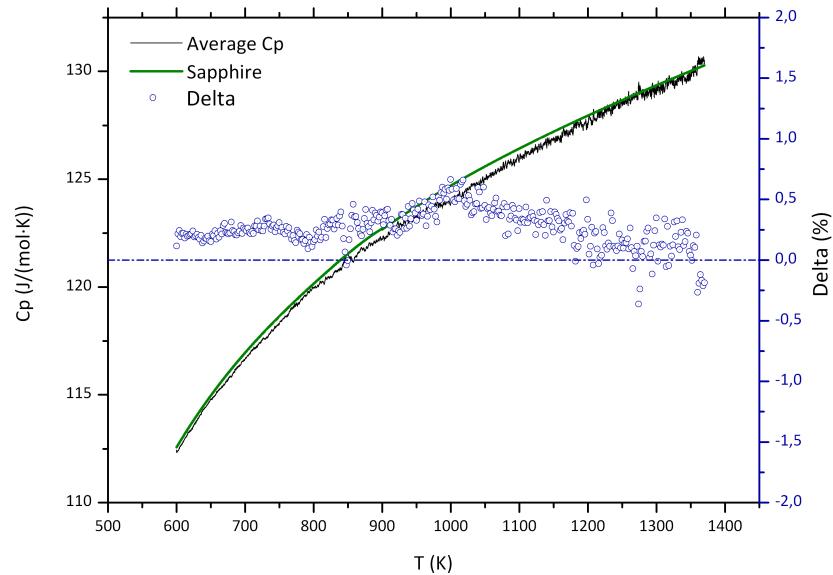
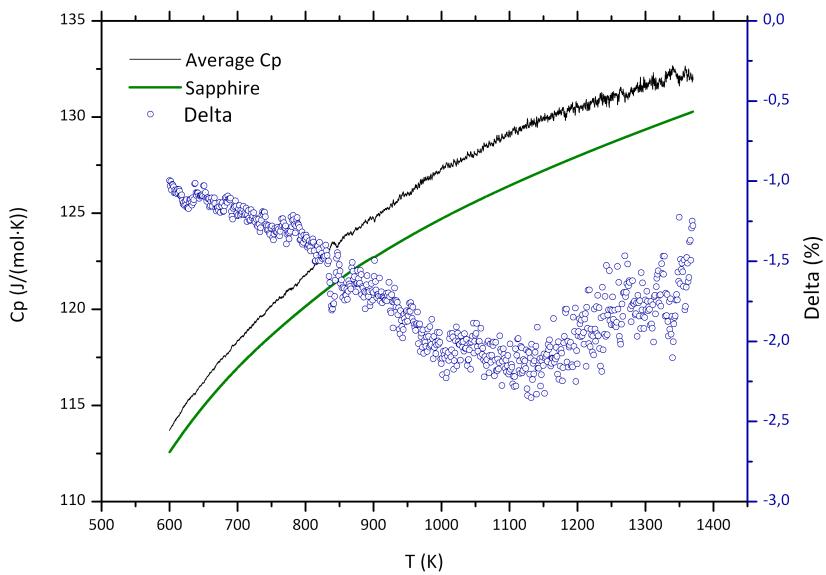


$K_\Phi(T)$

$$= \frac{c_p(T)\beta m}{\left\{ \Phi_S - \left[\Phi_{iso,st,S} + \frac{\Phi_{iso,end,S} - \Phi_{iso,st,S}}{t_{end} - t_{st}} (t - t_{st}) \right] \right\} - \left\{ \Phi_0 - \left[\Phi_{iso,st,0} + \frac{\Phi_{iso,end,0} - \Phi_{iso,st,0}}{t_{end} - t_{st}} (t - t_{st}) \right] \right\}}$$

Источники ошибок

- Изменение положения тигля в ячейке
- Различие теплофизических характеристик образца и стандарта $K_{\Phi}^R \approx K_{\Phi}^S$
- Отличие средней температуры образца от измеряемой температуры
- Дрейф нулевой линии (ASTM E-1269: $T_{fin} - T_{st} < 200^{\circ}\text{C}$, $\beta = 5 \div 20^{\circ}/\text{мин}$)



Измерение теплоемкости

Расчёт термодинамических функций

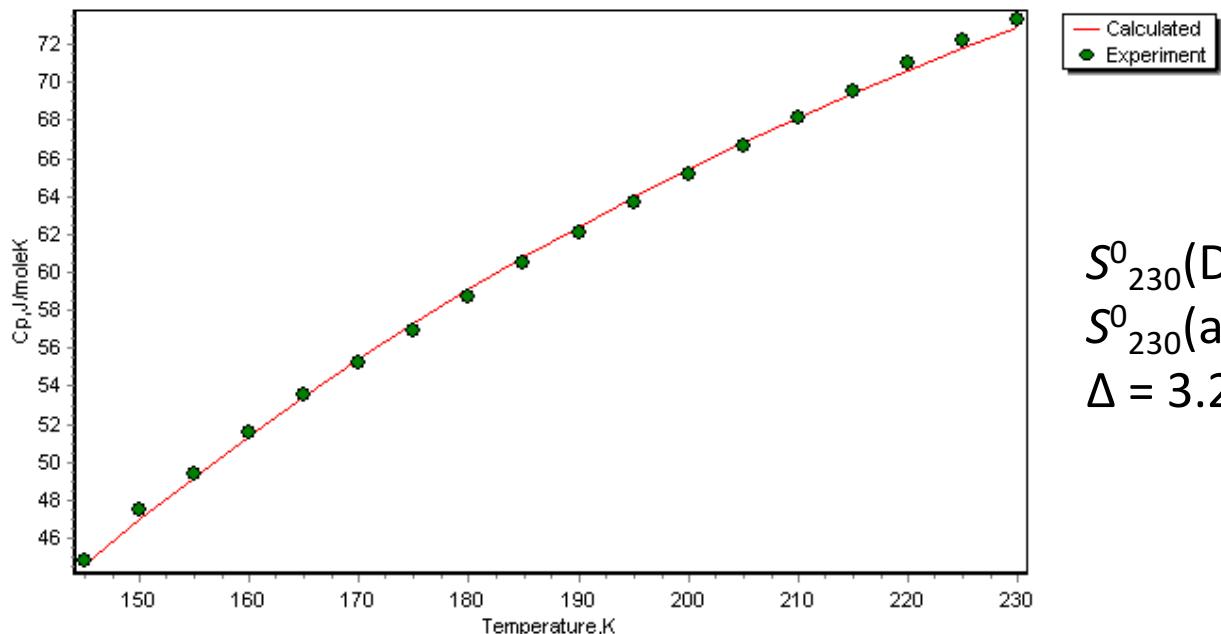
$$S(T) = \int_0^T \frac{C_p(T)}{T} dT$$

$$H_{T_2} - H_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT$$

$$C_p(T) = \sum_i a_i C_{En} \left(\frac{\theta_i}{T} \right)$$

$$S_{T_2} - S_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p(T)}{T} dT$$

Li0.8Ni1.2O2

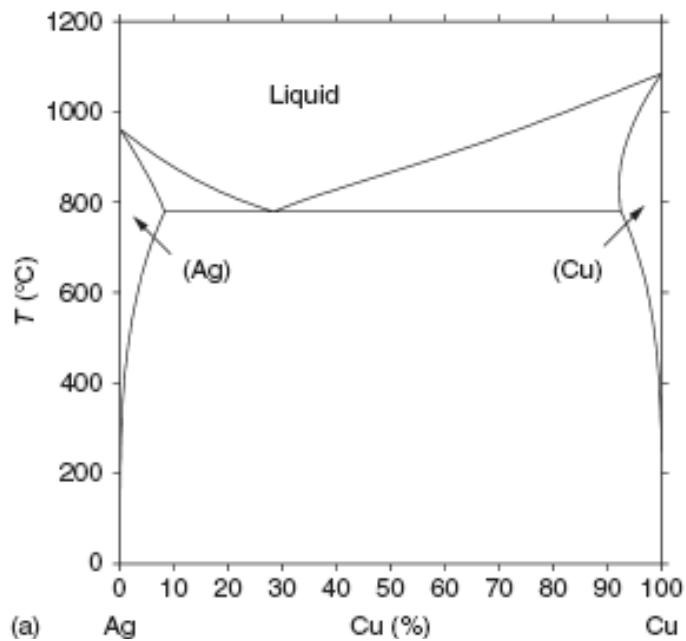


$$S^0_{230}(\text{DSC}) = 54 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$$

$$S^0_{230}(\text{ад.кал.}) = 52.3 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$$

$$\Delta = 3.2\%$$

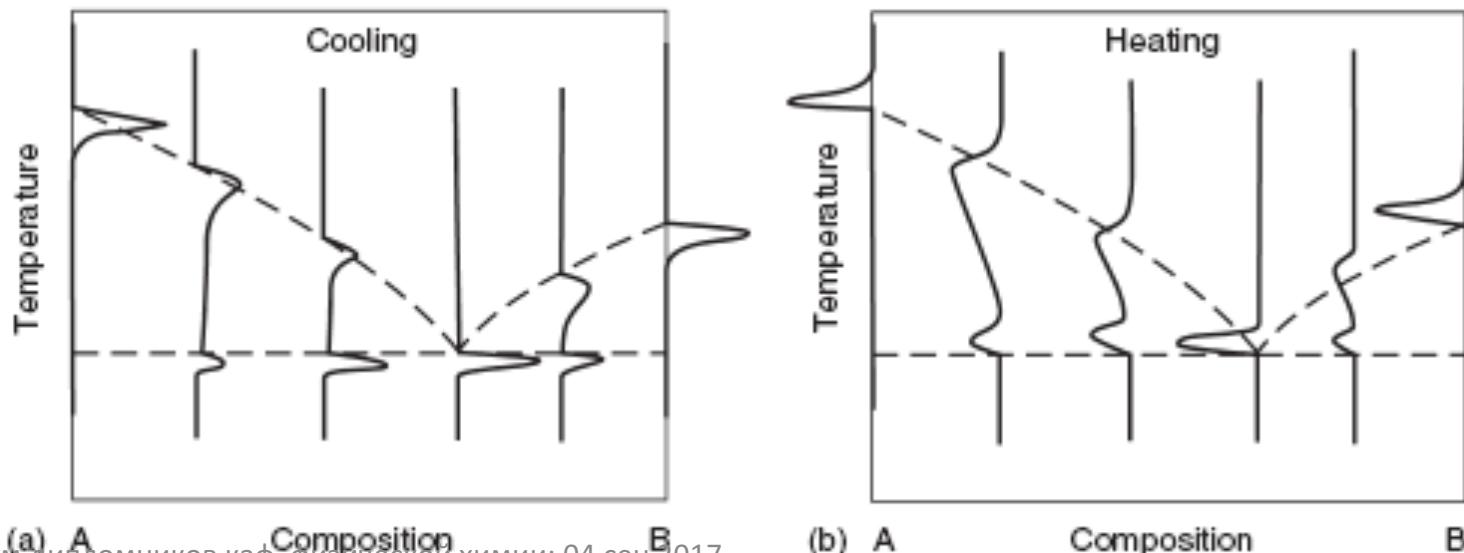
Построение фазовых диаграмм



(a) Ag

Cu (%)

Cu



(a) A

Composition

B

(b) A

Composition

B

Построение фазовых диаграмм

Необходимо убедиться, что полученные результаты относятся к равновесным процессам!

1. Скорость сканирования
2. Масса образца
3. Конечная скорость диффузии в жидкой и твердой фазах приводит к неоднородности по составу в образце после ф.п.

Построение фазовых диаграмм

Источники ошибок

Неравновесность исходного образца

Метастабильная фаза

Наличие промежуточной фазы

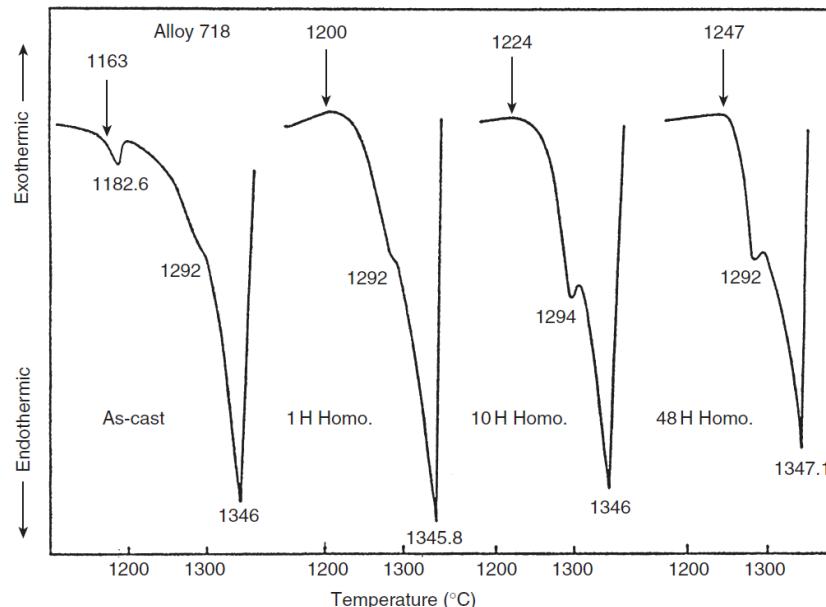
Неоднородность по составу

Неравновесность условий измерения

Большая масса образца

Высокая скорость нагревания

Высокая скорость охлаждения

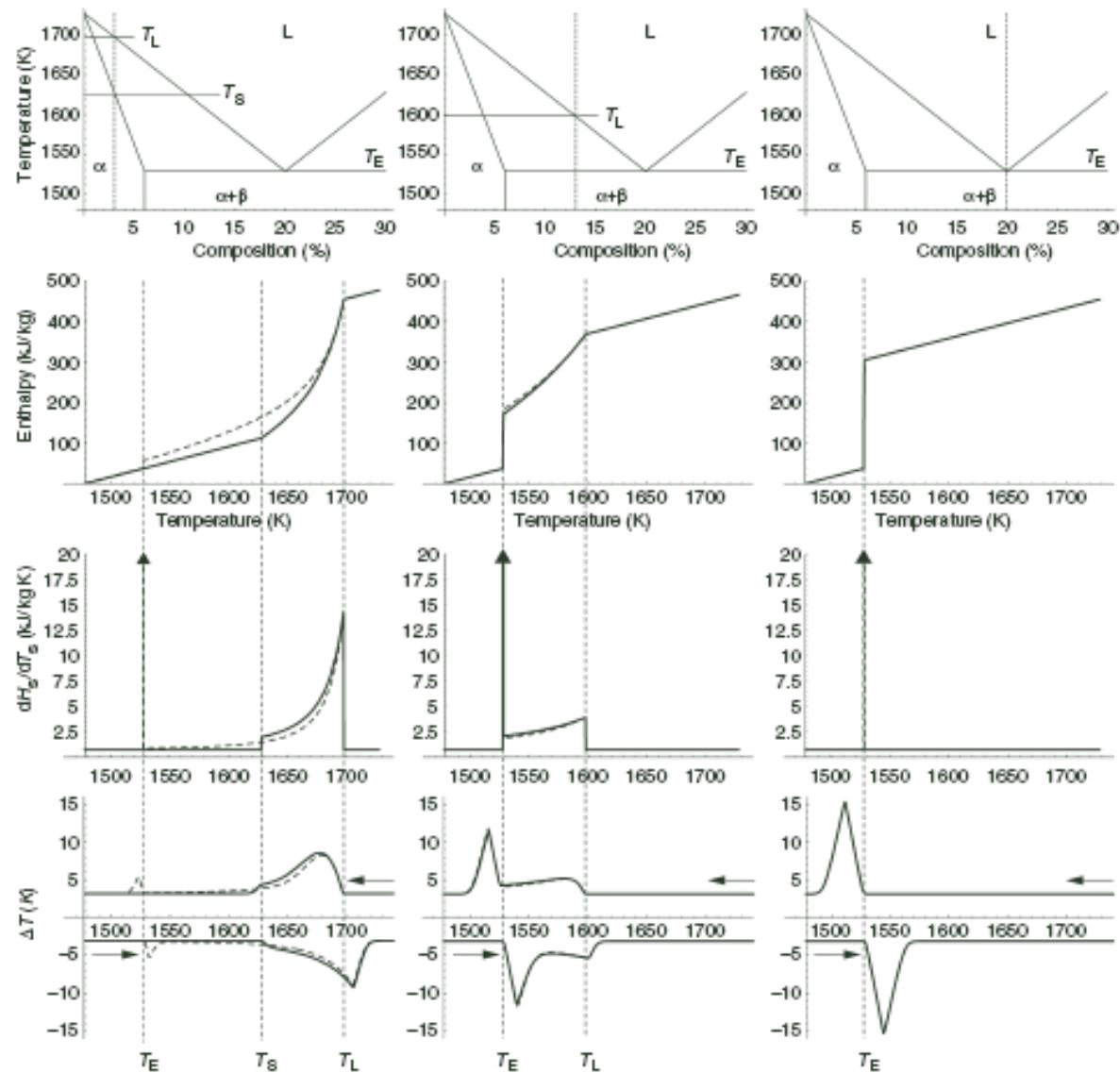


Построение фазовых диаграмм

$$H(T) = \text{const} + C_p T + \Delta_m H(1 - f_s(T))$$

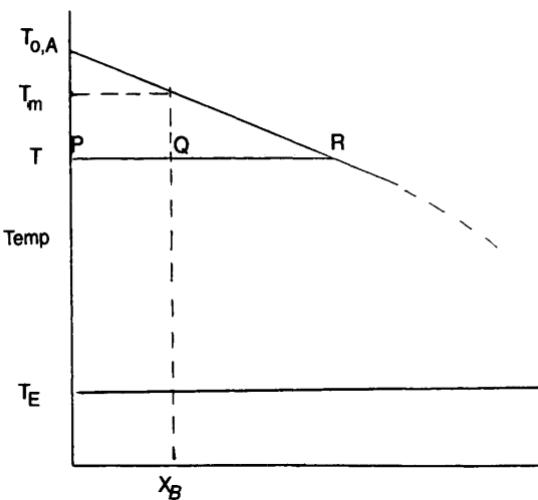
$$f_s(T) = \frac{n_s}{n} = \frac{x_L(T) - x_0}{x_L(T) - x_S(T)}$$

$$x_L(T) = \frac{n_{B,L}}{n_L}, x_S(T) = \frac{n_{B,S}}{n_S}$$



Определение чистоты

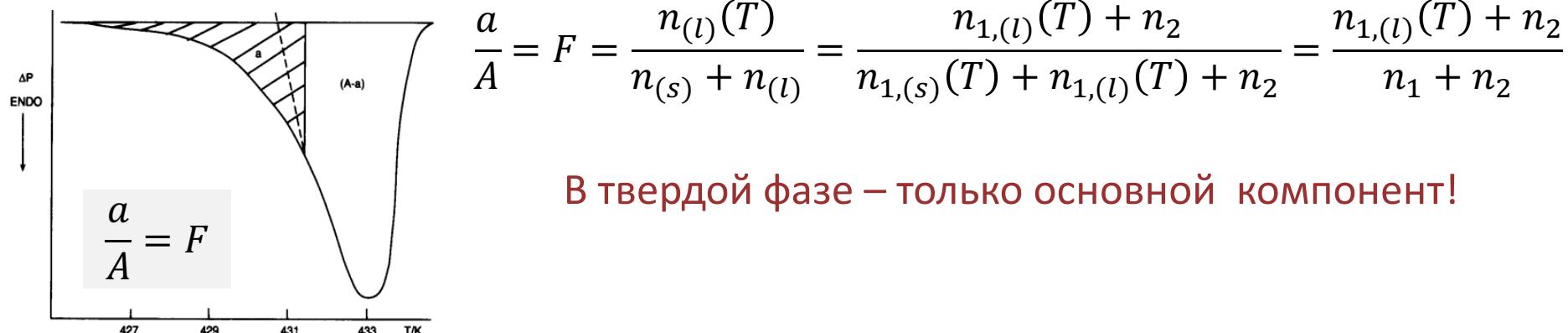
Определение примесей в веществе по понижению температуры плавления (ASTM E 928)



Уравнение Шрёдера

$$\frac{d \left(\ln x_A^{(l)} \right)}{dT} = \frac{\Delta_{fus} H_A}{RT^2} \quad (\Delta_{fus} H_A \neq f(T))$$

$$\ln x_A = \ln(1 - x_B) = \frac{\Delta_{fus} H_A (T - T_{0,A})}{RT_{0,A} T} \approx \frac{\Delta_{fus} H_A}{R} \frac{T - T_{0,A}}{T_{0,A}^2}$$



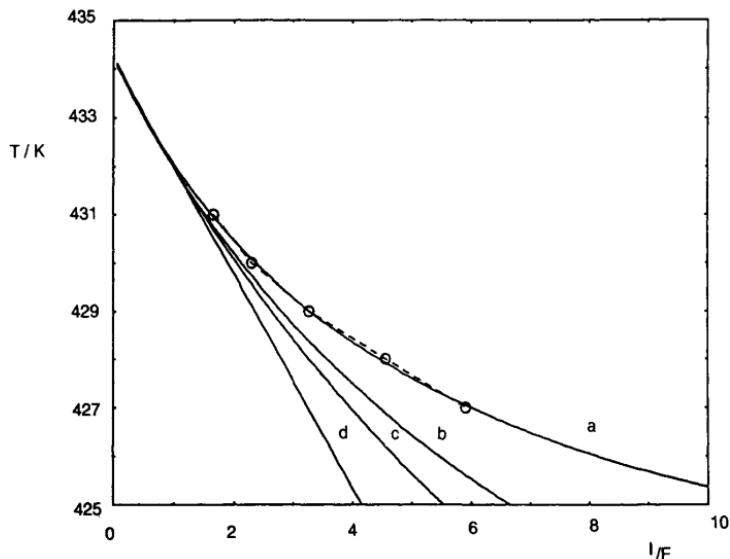
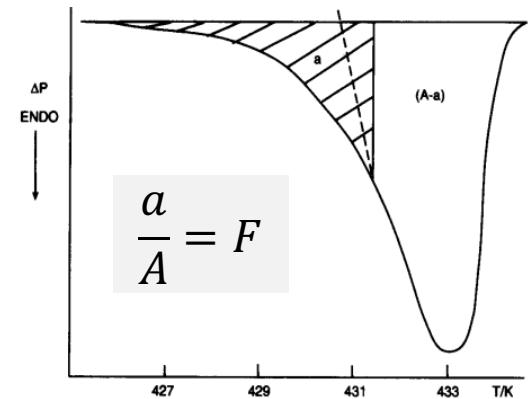
В твердой фазе – только основной компонент!

Определение чистоты

$$x_{2,(l)}(T) = x_2(T) = \frac{n_2}{n_{1,(l)}(T) + n_2} \quad x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

$$\frac{x_{2,(l)}(T)}{x_2} = \frac{n_1 + n_2}{n_{1,(l)}(T) + n_2} = \frac{1}{F}$$

$$T = T_{0,A} + \frac{RT_{0,A}^2}{\Delta_{fus}H_A} \ln \left(1 - \frac{x_2}{F} \right)$$



Если примеси оч. мало:

$$T = T_{0,A} - \frac{RT_{0,A}^2}{\Delta_{fus}H_A} x_2 \frac{1}{F}$$

Кинетический анализ

- Определение числа и последовательности элементарных стадий реакции
- Определение вида кинетических уравнений всех элементарных стадий
- Определение значений параметров кинетических уравнений элементарных стадий

Table 2.2 Kinetic equations

Type	$f(\alpha) = \text{Rate}/k$	$g(\alpha)=kt$
<i>Order equations</i>		
F1 First order	$(1-\alpha)$	$-\ln(1-\alpha)$
F2 Second order	$(1-\alpha)^2$	$1/(1-\alpha)$
<i>Geometric</i>		
R2 Contracting area	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$1-(1-\alpha)^{1/2}$
R3 Contracting volume	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$1-(1-\alpha)^{1/3}$
<i>Acceleratory</i>		
P1 Power law ($m>1$)	$m(\alpha)^{(m-1)/m}$	$\alpha^{1/m}$
<i>Sigmoid curves</i>		
A _n Avrami-Erofe'ev ($n=2, 3$ or 4)	$\frac{n(1-\alpha)}{(-\ln(1-\alpha))^{(n-1)/n}}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/n}$
B1 Prout-Tompkins	$\alpha(1-\alpha)$	$\ln(\alpha/(1-\alpha)) + c$
<i>Diffusion</i>		
D1 1-D diffusion	$1/(2\alpha)$	α^2
D2 2-D diffusion	$[-\ln(1-\alpha)]^{-1}_{2/3}$	$[(1-\alpha)\ln(1-\alpha)] + \alpha$
D3 3-D diffusion	$(3/2)(1-\alpha)^{2/3}$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
D4 Ginstling-Brounshtein	$\frac{[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}}{(3/2)[(1-\alpha)^{1/3}-1]^{-1}}$	$[1-2\alpha/3] - (1-\alpha)^{2/3}$

Кинетический анализ

Безаприорные методы

- ✓ результат расчета не зависит от вида уравнения $f(\alpha)$
- Невозможно однозначно определить тип кинетических уравнений элементарных стадий
- Определяется только энергия активации
- Невозможно получить однозначные результаты для сложных реакций

Модельобусловленные методы

- ✓ позволяют определять тип и параметры уравнения $f(\alpha)$
- ✓ могут использоваться для анализа сложных реакций, включающих конкурирующие и независимые стадии
- зависимость A и E от типа выбранного кинетического уравнения $f(\alpha)$
- линейная корреляция между значениями A и E

Дифференциальный метод Фридмана

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) = A \exp(-E/RT)f(\alpha)$$

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\alpha=\alpha_i} = \ln(Af(\alpha_i)) - \frac{E}{R} \frac{1}{T_i}$$

Friedman Analysis МАЛАХИТ

