

Термоиндикаторы и их применение.

Абрамович Б. Г.

(часть книги)

Термоиндикаторы нашли широкое применение для исследования тепловых процессов. Метод индикации температуры с помощью термочувствительных покрытий подкупает простотой, рентабельностью и широтой возможностей при измерениях.

Описаны основные характеристики термоиндикаторов, приведены результаты собственных исследований автора, а также литературные данные о свойствах этих специфических измерителей температуры, необходимые для повышения точности и правильного применения термочувствительных покрытий, показаны многочисленные случаи их практического использования.

Глава первая

ТИПЫ ТЕРМОИНДИКАТОРОВ

1-1. КЛАССИФИКАЦИЯ ТЕРМОИНДИКАТОРОВ

Термоиндикаторами называются вещества, изменяющие свой внешний вид при определенной температуре. Существует три основных типа термоиндикаторов:

- а) композиции, изменяющие цвет при определенной температуре, называемой критической или температурой перехода;
- б) композиции, плавящиеся при определенной температуре;
- в) люминесцирующие композиции, яркость или цвет свечения которых зависит от температуры.

К первому типу относятся специальные покрытия, включающие термочувствительные пигменты.

Ко второму типу относятся карандаши, лаки, таблетки и т. п., содержащие компоненты, при плавлении которых они становятся прозрачными.

К третьему типу относятся люминофоры, которые либо «гаснут» при определенной температуре, либо яркость и цвет их свечения строго зависят от температуры.

а) Покрытия, изменяющие цвет

Как правило, все лакокрасочные покрытия при нагревании изменяют первоначальную окраску (выцветают). Здесь можно сослаться на классическую работу С. И. Вавилова. Однако это нежелательное явление может быть использовано как

термометрическое свойство. Конечно, не все вещества пригодны для индикации температуры. Термоиндикаторами являются лишь такие соединения, которые быстро и четко изменяют свой первоначальный цвет при критической температуре.

К термоиндикаторам предъявляются следующие требования: цвета покрытия до воздействия критической температуры и после него должны различаться; изменение цвета должно происходить в узком температурном интервале и температура перехода должна быть стабильной; изменение цвета должно происходить достаточно быстро (менее чем за 0,1 — 1 сек); должно отсутствовать вредное влияние на объект измерения; происходящие превращения не должны сопровождаться выделением вредных газов.

По принципу действия термочувствительные покрытия можно подразделить на следующие основные виды: покрытия с химическим взаимодействием компонентов; покрытия, в которых происходит плавление компонентов; поверхностно-градиентные покрытия; термохромные покрытия.

Термоиндикаторы с химическим взаимодействием компонентов. Для этого типа термоиндикаторов изменение цвета пленок связано с изменением химического состава или строения кристаллической решетки термочувствительных пигментов (изменением кислотности, кристаллической структуры, прохождением реакций дегидратации, термического разложения и твердофазных).

В качестве термочувствительных соединений применяются следующие (табл. 1-1):

1. Соединения, в которых изменение концентрации водородных ионов жирных кислот при определенной температуре сопровождается резким изменением цвета.

2. Соединения, в которых изменение кристаллической структуры при определенной температуре происходит с резким изменением цвета (галоидные комплексные соли серебра, ртути, меди).

3. Соединения, в которых изменение цвета при нагревании вызвано выделением кристаллизационной воды (гексаметилентетраминовые комплексные соли никеля, кобальта и др.).

4. Соединения, в которых изменение цвета происходит вследствие выделения при определенной температуре газов CO_2 , SO_2 , NH_3 , NO_2 .

5. Соединения, в которых изменение цвета происходит вследствие образования новых веществ при определенной температуре.

Примеры термочувствительных соединений

№	Соединение	Критическая температура, °С	Цвет	
			исходный	преобращенный
1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO}_2\text{H} +$ $+ \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{OH})_2$	55	Розовый	Синий
2	Ag_2HgI_4	50	Желтый	Темно-коричневый
	Cu_2HgI_4	65	Красный	Коричневый
3	$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	45	Розовый	Голубой
	$\text{NiBr}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	74	Зеленый	>>
4	NH_4VO_3	240	Белый	Черный
	NiCO_3	370	Зеленый	>>
5	$\text{PbS} + 4\text{BaO}_2 = 4\text{BaO} + \text{PbSO}_4$	340	Черный	Белый
	$\text{MnO}_2 + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 = \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{BaO}_2$	550	>>	Зеленый

Соединения первой и второй групп являются обратимыми; они восстанавливают свой первоначальный цвет при охлаждении. Соединения третьей группы являются квазиобратимыми; они регенерируются постепенно под действием влаги воздуха. Соединения четвертой и пятой групп необратимо меняют свою окраску.

Существуют термоиндикаторы, которые в процессе нагревания могут многократно изменять цвет; некоторые претерпевают до 12 изменений цвета. Для их изготовления используются смеси термочувствительных пигментов.

Обратимые термоиндикаторы. Наиболее полно изучены пигменты обратимых термоиндикаторов, включающие двойные йодиды ртути с медью или серебром, а также соединения, содержащие все три йодида (HgI_2 , CuI , AgI). Их применяют в интервале температур 45—100° С. Хоригути предложил термочувствительный пигмент состава $\text{Ag}_x\text{Cu}_{2-x}\text{HgI}_4$ ($x \leq 2$), который может иметь любую критическую температуру в интервале 30-70° С.

Существенный недостаток этих пигментов в том, что они вызывают коррозию металлов, на которые наносятся, так как эти металлы реагируют с йодидами, вытесняя ртуть. В связи с этим при их непосредственном нанесении необходимо защищать металлическую поверхность или наносить их на ленты из ткани, бумаги, нержавеющей

фольги и т. п., которые затем следует наклеивать на интересующий нас участок поверхности.

Для изготовления обратимых термоиндикаторов могут быть использованы и следующие пигменты: хлористый кобальт (бесцветный при комнатной температуре и синий при повышенной); бромистая медь в слабом растворе (желтый — коричневый); цианид меди и железа (розовый — черный); двухсернистый мышьяк (оранжевый—коричневый); окись и сульфид ртути (красный — черный); хромат свинца — красная форма (красный — черный); сернистый цинк (оранжевый — черный). Кроме того, в качестве обратимого термоиндикатора может быть использована алюминиевая пудра, окрашенная соответствующими органическими красителями и различными ферро- и феррицианидами.

Необратимые термоиндикаторы. При рассмотрении разработанных наборов термоиндикаторов будут приведены пигменты, необратимо меняющие свою окраску. Поэтому здесь мы сделаем только некоторые замечания.

В ранних попытках получить необратимые термоиндикаторы применялись смеси двух веществ, реагирующие между собой при достижении определенной температуры; например, смесь сульфида свинца с перекисью бария при нагреве из черной становилась белой ($PbS + 4BaO_2 = 4BaO + PbSO_4$). Изменения цвета при различных температурах можно добиться смешением различных соединений металлов или самих металлов с сернистыми соединениями, например с тиомочевинной или тиоцианатом аммония, с которыми они реагируют с образованием цветных или черных сульфидов.

В настоящее время надежные результаты получены при использовании однокомпонентных составов, разлагающихся при определенной температуре. Наибольшее распространение при производстве термоиндикаторов получили окрашенные соли меди, кобальта, никеля, хрома, молибдена, урана, содержащие в молекуле летучие вещества (вода, аммиак, углекислый газ и др.), начиная от простых гидратированных солей и кончая комплексными аминами кобальта и подобными им соединениями. Относительная неустойчивость координационных связей солей кобальта с аминами делает их: идеально пригодными для получения пигментов термоиндикаторов, работающих при сравнительно низких температурах. Многие обычные неорганические соли кобальта обладают термочувствительными свойствами. Тиоцианаты, тиосульфаты, фосфаты и арсенаты обнаруживают хорошие термоиндикаторные свойства при введении их в качестве анионов как в простые соли, так и в комплексные соединения.

Термоиндикаторы с плавлением компонентов. Для этого типа термоиндикаторов изменение цвета связано с плавлением одного из составляющих компонентов. Их можно подразделить на адсорбентные и; двухслойные .покрытия.

Адсорбентные покрытия являются двухкомпонентными системами, состоящими из двух резко различающихся по цвету и температуре плавления веществ: адсорбента и адсорбтива. Адсорбент, имеющий более высокую температуру плавления и разложения, обладает способностью поглощать другие вещества. Адсорбтив имеет заданную температуру плавления и обладает свойством при плавлении диффундировать в цветной пигмент адсорбента. При этом изменяется цвет всей композиции. До действия критической температуры она имеет цвет адсорбтива, после плавления преобладает цвет адсорбента.

Двухслойные покрытия бывают с наружным и внутренним термофиксирующим слоем. В покрытиях с наружным эффектом изменение цвета происходит в результате того, что при плавлении верхний слой становится прозрачным и соединение принимает окраску нижнего слоя, резко отличного по цвету от верхнего. В покрытиях с внутренним термофиксирующим слоем наружный слой образуется пленкой с капиллярно-пористой структурой, цвет которой отличается от цвета нижнего слоя. При плавлении нижний слой заполняет капилляры верхнего слоя, при этом покрытие приобретает цвет нижнего слоя.

Поверхностно - градиентные покрытия. Этот тип термоиндикаторов составляют так называемые жидкие кристаллы. Некоторые органические соединения образуют жидкие кристаллы, которые одновременно обладают свойствами жидкости (большая текучесть, способность находиться в каплевидном состоянии) и твердого кристаллического тела (анизотропия).

В качестве термоиндикаторов могут быть использованы жидкие кристаллы стероидного ряда (холестерин). При изменении температуры на сотые доли градуса свет, отраженный от покрытия из жидких кристаллов, резко меняет спектральный состав.

Холестериновые жидкие кристаллы имеют винтообразную закрученную структуру; этим, видимо, объясняется их сильная оптическая активность. Теоретическая модель холестериновой структуры, позволяющая объяснить ее оптические свойства, выглядит следующим образом.

Плоская холестериновая текстура¹ состоит из двояко преломляющих пластинок с показателями преломления n_e и n_o . Пластины накладываются одна на другую так, что их средняя линия описывает спираль с шагом p . В этом случае согласно электромагнитной теории света величина оптической активности холестериновых жидких кристаллов равна

$$a = 4.5 \cdot 10^4 n^2 p / \lambda^2,$$

где a — оптическая активность в направлении, параллельном осям винтовой структуры; n — двойное лучепреломление раскрученной среды; p — шаг винта.

Из электромагнитной теории следует, что существует определенная длина волны λ_0 , при которой холестерин избирательно отражает циркулярно поляризованный свет:

$$\lambda_0 = pn,$$

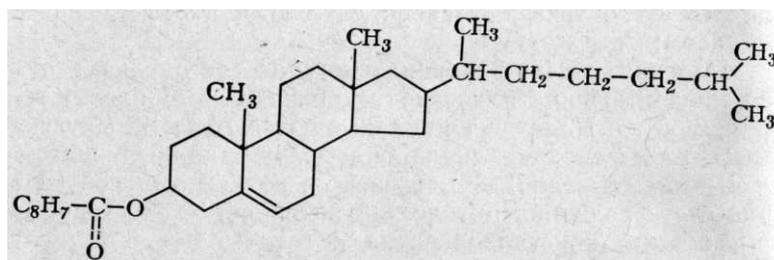
где $n = (n_e + n_o)/2$ — средний показатель преломления.

Отражение велико в области от $\lambda_0 = (1-a/2)$ до $\lambda_0 = (1+a/2)$

где $a = (n_e - n_o)/n$ — относительное двулучепреломление. Длина волны инверсии λ_0 неодинакова для различных веществ и сильно зависит от температуры, причем она может находиться в видимой, ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра.

Жидкие кристаллы бывают двух видов: кристаллы (к ним относятся и холестерины), вязкость которых близка к вязкости воды, и кристаллы, вязкость которых примерно в 10 раз больше. Жидкие кристаллы образуют органические соединения, молекулы которых имеют удлиненную палочкообразную форму.

Как правило, жидкие кристаллы-термоиндикаторы образуются сложными эфирами холестерина, например холестерилциннамат



Но бывают термочувствительные жидкие кристаллы, не относящиеся к соединениям холестерина, например амил-*n*-(4-цианобензилиденамино)-циннамат.



¹ Текстурой называется закономерное расположение частиц более крупных, чем молекулы. Текстуру образует совокупность малых жидкокристаллических областей.

Термохромные покрытия. У этого типа термоиндикаторов изменение цвета связано со свойством некоторых органических веществ изменять свою структуру при определенной температуре. К термоиндикаторным соединениям относятся спиропираны, биантроны, дисульфиды, «перегруженные» этилены.

б) Термоиндикаторы плавления

Плавающиеся покрытия. Термоиндикаторы плавления представляют собой материалы, суспензированные в инертном растворителе или связующем. Их выпускают в виде термокарандашей (мелков), термолаков, термотаблеток. В качестве индикаторных материалов для низкотемпературных образцов применяются воск, стеарин, парафин, а для средне- и высокотемпературных— соединения серы, цинка, свинца, меди и т. п.

Термокарандаши представляют собой термочувствительные цветные мелки, имеющие калиброванные точки плавления. При измерениях термокарандашом на исследуемую поверхность наносится риска, которая плавится при достижении поверхностью определенной температуры. Следует иметь в виду, что в процессе нагревания метки карандаша постепенно изменяют свой цвет. Однако в отличие от термочувствительных карандашей, изменяющих цвет при определенной температуре, изменение цвета этого вида карандашей не является сигналом о достижении поверхностью какой-то определенной температуры. Для термокарандашей плавления значение температуры может быть получено только при изменении агрегатного состояния (переходе от твердого к жидкому).

Термолак состоит из веществ, близких по своему составу к индикаторным веществам термокарандашей плавления. Эти вещества взвешены в химически инертном растворителе. Лак на поверхности образует шероховатое непрозрачное покрытие. При определенной температуре пленка плавится, образуя глянцевую цветную или прозрачную поверхность.

Термоиндикаторные таблетки (или порошок) того же состава, что и карандаши и лаки, помещаются на рабочую поверхность. Появление на линии контакта таблетки (порошка) с поверхностью признаков плавления свидетельствует о достижении поверхностью определенной температуры. Эти термоиндикаторы необратимы.

Термосвидетели. К этому виду индикаторов температуры относятся 'пластинки (кубики) из чистого металла либо из сплава с калиброванной температурой плавления. При определении температуры набор этих кубиков нанизывается на тугоплавкую проволоку, которая крепится в требуемой зоне. По мере достижения некоторого

фиксированного значения температуры кубик плавится, свидетельствуя о том, что эта температура достигнута. Варьируя составом веществ, можно получить термосвидетели на весьма значительный температурный интервал. К термосвидетелям могут быть отнесены и специальные наклейки — кусочки из пластмассы, которые чернеют в диапазоне температур 100—500° С. Точность, с которой можно фиксировать температуру с помощью этих наклеек, составляет ~1%. Термосвидетели относятся к необратимым термоиндикаторам.

в) Люминесцентные покрытия

Люминесценцией называется избыточное (над тепловым) излучение тела, если это излучение обладает длительностью, превышающей период световых колебаний. Люминесцирующими веществами — люминофорами — являются вещества, способные излучать свет под действием различного рода возбуждений.

Само слово «люминофоры» не связано с температурой («люмен» — свет, «форос» — несущий), однако у этого вида термоиндикаторов оказалось возможным использовать в качестве термометрического свойства нежелательную в общем случае зависимость некоторых их характеристик от температуры. Во-первых, изменение яркости свечения при постоянном возбуждении люминофора, причем эта зависимость может быть очень резкой. Например, смесь сульфидов цинка и кадмия, активированная серебром ($ZnSCdS \cdot Ag$), изменяет свою эмиссионную способность на 20% при изменении температуры на 1 °С. Во-вторых, для каждого люминофора существует строго определенная температура, при которой он перестает светиться, причем для известных веществ диапазон температур очень широк. Например, для свинцовистого бария, активированного вольфрамом ($BaPb \cdot W$), эта температура равна минус 100° С, а для окиси алюминия, активированной хромом (синтетический рубин $Al_2O_3 \cdot Cr$), она достигает 1000°С. В-третьих, резкое изменение цвета свечения. Например, сульфид цинка, активированный марганцем ($ZnS \cdot Mn$), светящийся при комнатной температуре голубым цветом, при температуре 90 °С излучает желтое свечение. В-четвертых, изменение цветового тона (см. гл. 4) свечения. Эта зависимость имеет место для большой группы люминофоров.

Люминесценцию условно можно разделить на флуоресценцию и фосфороресценцию. Если свечение происходит только под действием возбуждающего излучения и прекращается при его выключении, — это флуоресценция. Если эффект эмиссии света продолжается после прекращения подачи энергии возбуждения и

система находится в метастабильном состоянии в течение заметного промежутка времени, — это фосфоресценция.

По способу возбуждения люминофоры делятся на:

фотолюминофоры (возбуждение ультрафиолетовым и видимым светом);

катодолюминофоры (возбуждение пучком электронов);

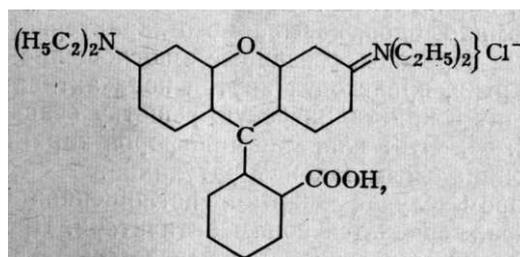
электролюминофоры (возбуждение электрическим полем);

рентгенолюминофоры (возбуждение рентгеновыми лучами);

радиолюминофоры (возбуждение корпускулярным излучением естественных или искусственных радиоактивных препаратов).

Для индикации температуры, как правило, используются фотолюминофоры, что связано с большей доступностью источника возбуждения. Оптимальным источником возбуждения является ультрафиолетовое излучение с длиной волны $0,365 \text{ мкм}^2$.

Флуоресцирующими веществами, применяемыми в качестве термоиндикаторов, могут быть как органические красители, например, родамин



так и неорганические, например сернистый цинк или его смесь с сернистым кадмием.

Однако чаще для индикации температуры применяются вещества, обладающие фосфоресцирующими свойствами. Это высокочистые кристаллические материалы, которые обозначаются формулами типа $\text{MeR} \cdot \text{A}$ (MeR — основа люминофора; A — активатор). Например, кроме уже упомянутых выше веществ, для этих целей используются $\text{ZnS}(48)\text{CdS}(52) \cdot \text{Ag}(0,01)$ — смесь сульфидов цинка и кадмия, активированная серебром (в скобках приводится весовое содержание компонентов в процентах); $\text{ZnS}(60)\text{ZnSe}(40)$ — сульфид цинка с селенидом цинка; $\text{ZnS}(60)\text{ZnSe}(40) \cdot \text{Ag}(0,005)$ — смесь сульфида цинка с селенидом цинка, активированная серебром; $\text{ZnS}(60)\text{ZnSe}(40) \cdot \text{Cu}(0,005)$ — смесь сульфида цинка с селенидом цинка, активированная медью; $\text{ZnS}(88)\text{Cd}(12) \cdot \text{Cu}(0,008)$ — смесь сульфидов цинка и кадмия, активированная медью; $\text{ZnS} \cdot \text{Ag}(0,01) \cdot \text{Cu}(0,005)$ — сульфид цинка, активированный серебром и медью; $\text{ZnS} \cdot \text{Mn}(0,06)$ — сульфид цинка, активированный марганцем. Варьируя состав базы

² Для оптимизации длины волны излучения применяют ультрафиолетовые лампы, снабженные светофильтром.

люминофора и особенно активатор и его концентрацию, можно получить требуемую зависимость температуры от интенсивности свечения, цветового тона, а также критическое значение температуры, при которой люминофор перестает светиться или резко изменяет цвет свечения.

При возбуждении люминофора энергия поглощается как на уровнях активатора, так и в основном веществе люминофора. В первом случае происходит возбуждение электронов атома активатора. Возвращение их в основное состояние сопровождается излучением света с длиной волны, характерной для данного активатора. У этого типа люминофоров, называемого характеристическим, электронные переходы, связанные с поглощением и излучением энергии, происходят внутри иона активатора, который входит в кристаллическую решетку основы люминофора [Л. 54]. Этот класс люминофоров характеризуется экспоненциальным законом затухания.

Во втором случае энергия, поглощенная в основе люминофора, передается ионам активатора. Процесс передачи энергии осуществляется переносом электронов и дырок, а излучение происходит в результате рекомбинации свободных электронов с любым центром свечения. Этот класс люминофоров характеризуется сложным законом затухания люминесценции. Первая кратковременная стадия процесса затухания происходит по экспоненциальному закону, а на дальнейшей стадии затухание продолжается по гиперболическому закону. В этой области интенсивность свечения зависит от температуры. Люминофоры являются обратимыми термоиндикаторами.

1-2. НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ТЕОРИИ ОБРАЗОВАНИЯ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ

Термокраски наносятся на поверхность твердого тела тонкими лаковыми пленками, образуя лакокрасочные покрытия.

Возможность образования лакокрасочного покрытия определяется силами когезии между молекулами пленкообразующего и силами адгезии между пленкообразующим и поверхностью нанесения, которые действуют взаимно противоположно.

Известно, что силы межмолекулярного взаимодействия (силы Ван-дер-Ваальса) подразделяются на электростатические (взаимодействие между двумя диполями), индукционные (взаимодействие между диполями и наведенным диполем) и дисперсионные (взаимодействие меняющихся во времени или мгновенных диполей, возникающих в молекуле вследствие изменений взаимного расположения электронов и ядер). Особый вид межмолекулярной связи представляет водородная связь, в

образовании которой наряду с электростатическим притяжением остаточных зарядов атомов существенную роль играет донорно-акцепторное взаимодействие одного из связываемых атомов (донор) и атома водорода (акцептор).

При нанесении краски на металлическую поверхность необходимо учитывать, что в действительности краска наносится на пленку окисла, которой покрыты все металлы. Поверхность твердого окисла всегда покрыта слоем адсорбированных газов (воздуха или водяных паров). Адгезия покрытия к поверхности зависит поэтому от способности связующего вытеснять газы или влагу, удерживаемую с помощью водородных связей на поверхности адсорбированного мономолекулярного слоя.

Для вытеснения адсорбированных газов требуется затрата значительного количества энергии. При диспергировании пигментов в связующем в процессе изготовления красок определенное количество энергии сообщается покрытию в виде силы сдвига, а затем в процессе испарения растворителя. При растворении молекулы растворителя отдают свою энергию для разделения неупорядоченных частей цепей и имеющих кристаллических участков.

При растворении полимера молекулы остаются без изменений. До определенного момента растворения, при котором неупорядоченные части цепей получают возможность свободного вращения. Вследствие этого образуются свободные пространства, заполняемые растворителем. Дальнейшее добавление растворителя приводит к раздвижению полимерной цепи, «оттаиванию» новых сегментов, что продолжается до приобретения отдельными полимерными цепями способности к взаимному перемещению, в результате чего образуется вязкий раствор.

После нанесения раствора пленкообразующего на поверхность растворитель испаряется и оставшаяся пленка сцепляется с поверхностью подложки силами адгезии.

При нанесении лакокрасочного покрытия на неметаллическую пористую поверхность происходит процесс механического заклинивания³. Раствор пленкообразующего проникает в поры и высыхает в них. В этом случае адгезия краски к поверхности обусловлена когезией пленкообразующего.

На поверхности частиц пигмента имеет место такой же процесс, как и на поверхности окислов, — процесс адсорбции. Поэтому когезия в пигментированной

³ Помимо теории механического заклинивания, адгезия на пористых поверхностях может рассматриваться с точки зрения адсорбционной, электрической и диффузионной теорий.

пленке зависит от того, насколько хорошо связующее может адсорбироваться на гранях кристаллов пигмента.

При изготовлении термочувствительных покрытий эти соображения принимаются во внимание.

В состав термочувствительных покрытий входят, помимо термочувствительных пигментов, связующее, наполнители и растворитель, а в состав термоиндикаторных карандашей — еще и воск, стеарин, парафин.

В качестве связующих, позволяющих получить лакокрасочный материал, применяют высокомолекулярные органические соединения — синтетические полимеры. Молекулы полимеров (макромолекулы) построены из большого числа более или менее однородных сегментов или элементарных звеньев (мономеров), связанных между собой, но обладающих в значительной мере самостоятельной подвижностью. Свойства полимеров определяются строением и величиной макромолекул, от которых зависят межмолекулярные силы. Когеция лакокрасочного покрытия определяется в основном энергией когезии связующего полимера. Эта энергия влияет на летучесть вещества, вязкость, поверхностное натяжение, растворимость и совместимость.

Связующие термочувствительных покрытий должны быть химически инертными к термочувствительным пигментам, иначе в результате реакции пигмента со связующим выпадает осадок, что приводит к потере чувствительности покрытия. Так как изменение цвета термочувствительных пигментов сопровождается выделением большого количества газа, необходимо, чтобы связующее и при этом не вступало в реакции и не окрашивалось. Кроме того, связующее не должно менять своего цвета даже при высоких температурах, оставаясь прозрачным и не искажая цвет термочувствительных пигментов. В качестве связующих «большой частью» используются спиртовые лаки на основе синтетических смол — лаки из сополимера метилметакрилата и винилацетата, этилцеллюлозы, силиконовой смолы, смолы из титановой кислоты и т. п.

Связующее, которое используется в люминесцентных красках, не должно флуоресцировать под воздействием ультрафиолетового облучения, так как флуоресценция связующего может исказить температурную характеристику пигмента. Этому требованию лучше всего отвечают алкидные и акриловые эфирные смолы, например меламинасульфонамидформальдегидный полимер, и связующее, приготовленное из жидкого пластика. Это вещество имеет следующий состав: 680 г

жидкого пластика, 75 см³ бутанола, 45 см³ ксилола. Люминофор-пигмент и связующее вещество смешиваются в весовой пропорции 1 : 1.

При изготовлении термочувствительных покрытий в качестве пигментов применяются неорганические, органические, комплексные сложные органо-неорганические, а иногда смеси нескольких термочувствительных соединений.

Пигменты представляют собой находящиеся обычно в твердом состоянии мелкодисперсные вещества, которые добавляются к связующему с целью получения стойкого покрытия. Пигменты, помимо основного термочувствительного свойства, придают покрытию цвет, укрывистость, нужную текучесть при нанесении. Практически все искусственные неорганические пигменты имеют кристаллическое строение и обладают ярко выраженной кристаллической решеткой. Органические пигменты имеют очень широкую гамму цветовых оттенков, яркие тона, высокую интенсивность |(красящую способность).

Пигменты должны обеспечивать хорошую укрывистость — способность покрытия укрывать подложку. Этот показатель зависит от способности пигментированного покрытия рассеивать и поглощать свет. Оба свойства влияют на прохождение света через толщу покрытия и обуславливают степень затемнения подложки в видимой области спектра. Степень рассеивания света является мерой непрозрачности пигмента, а степень поглощения обусловлена цветом пигмента. Укрывистость и интенсивность пигментов достигаются лишь при высокой степени дисперсности их частиц в пленке. Степень диспергирования зависит не только от типа .пигмента, но и от его физических свойств в порошкообразном состоянии.

Стабильность .пигментированных систем, т. е. способность пигментов находиться в диспергированном состоянии, определяет срок годности краски при хранении и возможность дальнейшего ее использования. Оседание пигментов обусловлено различием плотностей пигмента и связующего, но оно зависит от вязкости системы, размеров и массы частиц пигмента. Если пигменты хорошо диспергированы, то оседание пигмента происходит медленно. Любые крупные частицы пигментов оседают быстрее, и вследствие агрегирования частиц, увеличивающего их эффективную массу, происходит быстрое отделение пигмента. Образование сгустков также ухудшает стабильность пигментной суспензии, так как частицы пигмента ассоциируются в открытую структуру, в результате чего увеличивается масса эффективной частицы.

Составы термочувствительных пигментов будут приведены ниже.

Наполнители представляют собой диспергируемые неорганические соединения и вводятся в лакокрасочное покрытие для улучшения адгезии, уменьшения склонности связующего к образованию сетки, растрескиванию и отслаиванию, уменьшения пузырения, предотвращения оседания пигмента в связующем, сохранения чистоты, яркости цвета, защиты цветного пигмента в различных активных средах, регулирования текучести краски, ее плотности и непроницаемости.

Термоиндикаторы являются покрытиями особого рода, поэтому при их изготовлении роль наполнителей особенно велика. Поскольку измерение температуры требуется производить на деталях при весьма различных режимах работы (высокие температуры, резкая их смена, обдув высокоскоростным потоком горячего газа, значительные центробежные силы на вращающихся объектах), термочувствительное покрытие должно иметь особенно хорошую адгезию при этих условиях.

Известно, что покрытие прочно удерживается на подложке при резком изменении температуры только в том случае, если коэффициенты линейного расширения обоих материалов близки. Если коэффициент линейного расширения покрытия больше, чем у подложки (имеется в виду металлическая подложка как менее инерционная при быстрых изменениях температуры), то слой покрытия при охлаждении сокращается быстрее. Подложка в связи с этим оказывает растягивающее воздействие, и если покрытие не обладает достаточной сопротивляемостью растяжению, то оно растрескивается. Если коэффициент линейного расширения покрытия меньше, чем у подложки, то она при охлаждении сжимает покрытие и когда напряжения выйдут за пределы прочности покрытия сжатием, оно отслаивается от подложки.

Коэффициенты линейного расширения термочувствительных покрытий можно изменять путем подбора наполнителей. Для прочной связи покрытия с металлом при повышенной температуре в состав покрытия вводятся окислы сцепления в количестве 0,3—1,0%. По теории электрохимического взаимодействия этих окислов с металлом поверхности каждый более электрохимически активный металл может вытеснить менее активные металлы из их солей и окислов. По убыванию электрохимической активности все металлы могут быть расположены в следующий ряд: K, Na, Ba, Ca, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Co, Ni, Sn, Pb, Cu, Sb, Bi, Hg, Ag, Pt, Au.

Например, при нанесении на стальную поверхность покрытия, содержащего в качестве окисла сцепления окись кобальта, железо будет вытеснять кобальт: $Fe + CoO = FeO + Co$. Металлический кобальт оседает на поверхности изделия, а окислившееся

железо переходит в слой покрытия, в результате чего значительно улучшается адгезия слоя.

Растворители вводят в лакокрасочные материалы для того, чтобы нанести их одним из существующих методов на покрываемую поверхность и получить при этом однородную пленку требуемой толщины. Из нанесенного лакокрасочного материала растворители должны улетучиваться как можно полнее. Таким образом, растворители являются своего рода переносчиками пленкообразующего на поверхность.

При выборе растворителя учитывались следующие факторы. Растворитель должен обладать хорошей растворяющей способностью для данной смолы, сохранять вязкость раствора в определенных допустимых пределах, иметь малую продолжительность высыхания.

Растворитель оказывает большое влияние на свойства пленки и играет значительную роль в процессе пленкообразования. В случае, если растворитель подобран неправильно, лакокрасочная пленка получается с различными дефектами и оптимальные свойства системы связующее — пигмент не достигается

1-3. ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА О РАЗВИТИИ ТЕРМОИНДИКАТОРОВ

Первые попытки применить термочувствительные соединения для индикации температуры предпринимались в 20-е годы. На ряде предприятий в СССР были применены краски на основе солей ртути, которыми контролировался перегрев вращающихся и движущихся деталей. Возможность применения обратимых термоиндикаторов указывалась и в работах. Однако характеристики известных в то время термоиндикаторов были крайне нестабильны и не позволяли производить измерения температуры с достаточной точностью.

Известный отпечаток на развитие термоиндикаторов за границей наложило то обстоятельство, что они благодаря своим достоинствам стали необходимыми для специфических нужд военной промышленности Германии. Подготовка ко второй мировой войне дала мощный толчок их развитию.

В период 1933—1938 гг. сотрудниками фирмы ИГ Фарбениндустри были получены необратимые термочувствительные соединения, практическая проверка которых на заводах Оппау дала очень хорошие результаты. Перед самой войной

Первый набор термочувствительных красок

№ термо-краски	Исходный цвет	Критическая температура при 30 мин нагревании, °С	Приобретенный цвет
1	Розовый	30	Синий
2	Зеленый	60	>>
2a	Синий	80	Зеленый
3	Желтый	110	Фиолетовый
4	Пурпурный	140	Синий
5	Белый	175	Коричневый
6	Зеленый	220	>>
7	Желтый	290	>>
8	Белый	340	>>
9	Фиолетовый	440	Белый
11	Синий	580	Фиолетовый
12	Темно-зеленый	650	Светло-зеленый
20	Розовый	65	Синий
		145	Коричневый
30	Зеленый	65	Синий
		145	Темно-зеленый
		220	Коричневый
31	Коричневый	155	Серо-коричневый
		230	Зелено-коричневый
		275	Красно-коричневый

исследовательская ассоциация лаков и красок опубликовала технический отчет, в котором обобщались данные по разработке термоиндикаторов. Следует отметить, что все термочувствительные соединения были запатентованы, их составы засекречены и вывоз их из Германии был запрещен.

На базе разработанных термочувствительных соединений фирма И.Г. Фарбениндустри выпустила набор из 15 термокрасок для измерения температуры в интервале 30—650 °С. В табл. 1-2 приведен этот набор термочувствительных красок, названных «Термоколор».

Фирма Фабер изготовила набор из 15 термокарандашей на температуры 65—760°С.

В меморандуме были описаны результаты практических исследований этих наборов. Во время войны в Германии и на оккупированной территории велись работы по изысканию и производству термоиндикаторов, о чем появлялись некоторые данные. Благодаря «утечке информации» результаты этих работ стали известны в Англии, и к 1942 г. она располагала набором из 16 термочувствительных красок, охватывающих

интервал температур от 80 до 800°C. Одна краска была квазиобратима, остальные — необратимыми.

В США, несмотря на осведомленность об этих работах, были сделаны самостоятельные попытки следовать термочувствительные пигменты с целью их фактического применения. Картер описал 125 соединений, изменяющих свой цвет с температурой. Однако подавляющее большинство этих соединений оказались непригодными для практического использования из-за нестабильности и слишком медленного изменения цвета. Д. Коулинг и др. исследовали ряд термочувствительных пигментов и создали И термоиндикаторных красок.

Покрытия, однократно меняющие цвет:

Комплексное соединение арсената кобальта и пиридина $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot (\text{пиридин})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (коричневый — светло-сине-зеленый, 50 °С.

Комплексное соединение бромида никеля с гексаметилентетрамином $\text{NiBr}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; зеленый - синий, 62 °С.

Комплексное соединение тиоцианата кобальта с гексаметилентетрамином $\text{Co}(\text{CNS})_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; оранжевый — синий, 74 °С.

Ацетат кобальта $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2$; розовый — пурпурный, 82 °С.

Комплексное соединение тиоцианата кобальта с пиридином $\text{Co}(\text{CNS})_2 \cdot (\text{пиридин})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; бледно-лиловый — синий, 93 °С.

Фторосиликат кобальта CoSiF_6 ; оранжевый — ярко-розовый, 99 °С.

Цитрат кобальта $\text{Co}(\text{цитрат})_2$; розовый — пурпурный, 110°C.

Муравьинокислый кобальт $\text{Co}(\text{COOH})_2$; розовый — бледно-лиловый, 116°C.

Покрытия, дважды меняющие цвет:

Комплексное соединение хлорида хрома и этилендиамина:

желтый — красный, 119 °С;

красный — черный, 270 °С.

Комплексное соединение тиоцианата хрома и этилендиамина:

желтый — красный, 121 °С;

красный — черный, 252 °С.

Ванадат аммония:

белый — розовый, 132 °С;

розовый — черный, 164 °С.

Работы по созданию необратимых и квазиобратимых термопокрытий были начаты в период второй мировой войны и в Японии.

После окончания войны специалисты, командированные в Германию для изучения промышленных процессов, ознакомились с наборами термоиндикаторов, в результате чего были получены подробные данные и начаты разработки и исследование термоиндикаторов в других странах.

В последующие годы термочувствительные покрытия широко применялись, помимо указанных стран, во Франции, Канаде, Чехословакии, Румынии, Польше, Италии. В табл. 1-3, составленной на основании работ, приведены данные по необратимым и квазиобратимым термочувствительным краскам ряда стран.

Термокраски «Термоколор» и «Термопейнт» выпускаются в виде порошков (термочувствительный пигмент и связующее), которые растворяются в спирте непосредственно перед употреблением.

В Польше, помимо указанных в таблице термокрасок, ряд институтов выпускает термоиндикаторы для собственного потребления. Один из наборов таких термоиндикаторов будет приведен ниже.

Как видно из таблицы, за рубежом термоиндикаторам придается большое значение. В США, например, в настоящее время, помимо термокрасок «Детектотемп»,

Таблица. 1-3 Термоиндикаторы, выпускаемые за рубежом

Торговая марка, страна	Вид	Число изменений цвета	Диапазон измерений температур, °С	Интервал температур между соседними красками шкалы, °С
Термоколор (ФРГ)	23	1	40—1 350	10—100
	9	2	55—1 600	10—305
	5	3	65—820	30—280
Детектотемп (США)	23	1	40—1350	15—100
	6	2	80—560	10—240
	4	3	150—760	15—305
	2	4	250—800	60—350
Термопаларм (США)	3	1	82—204	11-111
	1	2	204—482	278

Термопейнт (Япония)	20	1	50—460	10—50
Термоиндекс (Англия, Канада)	5	1	160—320	10—85
	5	2	80—315	5—120
	3	3	150—500	5—115
	2	4	285—800	30—175
	1	5	285—335	15—50
	1	6	155—340	5—75
Калоколер (ГДР)	1	12	120—420	20—50
Термокарандаши (Румыния)	11	1	45—285	15—50
Термоколоры (Польша)	3	1	35—65	10—20
	4	2	100—500	5—270
Термоколери (Чехословакия)	25	1	35—500	5—140
	5	2	60—400	15—60
	2	3	135—350	50—80

выпускаемых фирмой *Curtiss — Wright Corp.*, фирма *Tempil Corp.* выпускает шесть видов термоиндикаторных материалов, в том числе три вида термоиндикаторов с химическим взаимодействием компонентов: «Термопаларм» — термочувствительные краски, «Пиромарк» — высокотемпературные термочувствительные краски и «Термоиндекс» — термочувствительные краски для научно-исследовательских работ.

Термокраски «Термопаларм» и «Термоиндекс» по своим свойствам и назначению близки к выпускаемому в настоящее время в СССР набору. Для сравнения приведем эти наборы (табл. 1-4, 1-5).

Таблица 1-4 Термосигнальные краски «Термопаларм»

Тип	Исходный цвет	Критическая температура, °С	Время теплового воздействия, мин	Приобретенный цвет
AA-2	Серый	82	1	Красный
AB-2	»	93	1	»
GA-1	Желтый	204	5	Коричневый
SA-1	Зеленый	204	5	Черный
		482	5	Красно-коричневый

Таблица 1-5 Термочувствительные краски «Термоиндекс»

Тип	Исходный цвет	Критическая температура при времени теплового воздействия 10 мин, °С	Приобретенный цвет
G-87	Розовый	80	Бледно-лиловый
E-102	Розовый	295	Светло-коричневый
GG-55	Лилово-розовый	115	Сине-фиолетовый
G-69	Светло-коричневый	310	Серый
E-94	Фиолетово-синий	140	Синий
G-97	Синий	315	Серый
B-80	>>	150	Зеленый
E-106	Красновато-оранжевый	240	Коричневый
G-75	Голубой	310	Бледно-красный
F-41	Коричнево-желтый	155	Ярко-зеленый
E-104	Светло-зеленый	300	Светло-коричневый
E-93	Синий	340	Темно-желтый
E-6	Красный	160	Зеленый
F-21	Белый	180	»
E-59	Светло-лиловый	185	Светло-зеленый
G-6	Красный	285	Желтовато-коричневый
		205	Кирпично-красный
		230	Коричневый
		245	Черный
		295	Серый
		335	Серо-зеленый
		210	Желто-коричневый
		225	Кирпично-красный
		235	Серый
		275	Темно-желтый
		290	Светло-коричневый
		285	Кирпично-красный
		370	Серо-коричневый
		440	Желтый
		625	Оранжевый
		320	Коричневый
		400	Желтовато-коричневый
		515	Серый
		560	Белый
		410	Светло-коричневый
		490	Желтый
		575	Оранжевый
		800	Зеленый

Таблица 1-6. Термоиндикаторы Чехословакии

Термочувствительный пигмент	Исходный цвет	Критическая температура, °С	Приобретенный цвет
$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Розовый	35	Синий
$\text{CoBr}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	"	40	"
$\text{CoJ}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	"	50	Зеленый
$\text{Co}(\text{CNS})_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	"	60	Синий
$\text{CoSO}_4\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	"	60	Фиолетовый
$\text{NiBr}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Зеленый	60	Синий
$\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	"	60	Желтый
	Желтый	100	Фиолетовый
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Розовый	75	Пурпурный
$(\text{NH}_4)_3\text{H}_4[\text{Fe}(\text{MoO}_4)_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Желтый	80	Белый
$\text{PO}_4(\text{NH}_4)\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Светло-зеленый	120	Серый
$\text{Cu}(\text{пиридин})_2(\text{CNS})_4$	Зеленый	135	Желтый
	Желтый	220	Черный
$\text{Ni}(\text{пиридин})_4(\text{CNS})_2$	Синий	135	Зеленый
	Зеленый	210	Желтый
	Желтый	340	Коричневый
$[\text{Cr}(\text{урат})_6]\text{Cr}(\text{CN})_6$	Зеленый	140	"
$\text{PO}_4(\text{NH}_4)\text{Co}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Пурпурный	140	"
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$	Желтый	140—150	Фиолетовый
$\text{PO}_4(\text{NH}_4)_3\text{12MoO}_3$	"	140—150	Черный
$\text{VO}_3(\text{NH}_4)$	Белый	150	Коричневый
	Коричневый	170	Черный
$[\text{Ni}(\text{MoO}_4)_6]_{12}(\text{NH}_4)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Серый	180	Синий
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$	Пурпурный	190	Черный
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{SiF}_6$	"	200	Серый
$\text{P}_2\text{O}_7(\text{NH}_4)_2$	Серый	200	Желтый
$\text{PO}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$	Желтый	220	Фиолетовый
	Фиолетовый	270	Коричневый
	Коричневый	350	Черный
$[\text{Fe}(\text{MoO}_4)_6]\text{H}_4(\text{NH}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Черный	220	Желтый
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$	Фиолетовый	230	Синий
	Синий	280	Коричневый
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{SiF}_6$	"	250	"
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{C}_2\text{O}_4$	"	260	"
$\text{P}_2\text{O}_7\text{H}[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$	Желтый	280	Серо-синий
	Серо-синий	400	Фиолетовый
$\text{P}_2\text{O}_7(\text{NH}_4)\text{Mn}$	Фиолетовый	400	Белый
$\text{PO}_4(\text{NH}_4)\text{Co} \cdot \text{H}_2\text{O}$	Темно-синий	500	Серо-синий

Таблица 1-7. Термоиндикаторы Польши

Термочувствительный пигмент	Исходный цвет	Критическая температура, °С	Приобретенный цвет
$[\text{Fe}(\text{MoO}_4)_6](\text{NH}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Желтый	80	Белый
$\text{PO}_4(\text{NH}_4)\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Светло-зеленый	120	Темно-зеленый
$\text{Cr}[\text{Co}(\text{NH}_2)_2]_6 \cdot \text{Cr}(\text{CN})_6$	Зеленый	140	Желто-коричневый
$\text{PO}_4(\text{NH}_4)_3 \cdot 12\text{MoO}_3$	Желтый	140—160	Черный
$[\text{Ni}(\text{MoO}_4)_6]\text{H}_6(\text{NH}_4)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Серый	180—210	Белый
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$	Пурпурный	190	Голубой
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{SiF}_6$	"	200	Серый
$\text{V}_2\text{O}_7(\text{NH}_4)_2$	Серый	200	Желтый
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{SiF}_6$	Черно-красный	250	Желто-коричневый
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{C}_2\text{O}_4$	"	260	"
$\text{P}_2\text{O}_7(\text{NH}_4)\text{Mn}$	Фиолетовый	400	Белый
$\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2 \cdot (\text{CNS})_2$	Зеленый	135 220	Желтый Черный
$\text{PO}_4(\text{NH}_4)\text{Co} \cdot \text{H}_2\text{O}$	Пурпурный	140 500	Синий Серый
$\text{VO}_3(\text{NH}_4)$	Белый	150 170	Коричневый Черный
$\text{P}_2\text{O}_7[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$	Серый	280 400	Серо-голубой Светло-фиолетовый
$\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4(\text{CNS})_2$	Голубой	135 210 340	Светло-зеленый Желтый Коричневый
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$	Желтый	140—150	Фиолетовый
$\text{PO}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$	Желтый	220—230 280 210—220 250—270 320—350	Светло-голубой Коричневый Фиолетовый Коричневый Черный

Таблица 1-8. Термоиндикаторы Польши

Термочувствительный пигмент	Исходный цвет	Критическая температура, °С	Приобретенный цвет
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Розовый	35	Бледно-голубой
$\text{Ag}_2(\text{HgJ}_4)$	Желтый	50	Оранжево-красный
$\text{Cu}(\text{HgJ}_4)$	Темно-красный	70	Темно-желтый
$\text{CoCl}_2 \cdot 2[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Розовый	105	Бледно-коричневый
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	"	90—95	Темно-голубой
$\text{CoSO}_4 \cdot 2[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Темно-розовый	155	Фиолетовый
$\text{Co}(\text{CNS})_2 \cdot 2[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Красный	110	Синий
$\text{HgJ}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Оранжево-красный	140	Фиолетовый
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Светло-зеленый	130	Голубой
$\text{NiCl}_2 \cdot 2[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	"	150	Желтый
$\text{NiBr}_2 \cdot 2[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	"	155	"
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	Голубой	160	Фиолетовый
NH_4VO_3	Белый	175	Бледно-коричневый
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Белый	185	Черный
$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Оранжевый	200	Светло-желтый
$\text{Cd}(\text{OH})_2$	Белый	280	Желтый
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Светло-голубой	200	"
$\text{NiCO}_3 \cdot \text{NiO}$	Зеленый	227	Зеленый
$\text{CuSO}_4 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	"	230	Черный
CoC_2O_4	Светло-розовый	250	Черный
$\text{CuC}_4\text{O}_6\text{H}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Голубой	260	Темно-зеленый
$\text{CuCO}_3 \cdot \text{CuO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	"	265	Черный
CoCO_3	Фиолетовый	285	"
MnCO_3	Желтый	295	"
$\text{MnC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot (1,3-1,8)\text{H}_2\text{O}$	Светло-розовый	320	"
$\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	Желтый	330	"
$\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	"	355	"
CdCO_3	Белый	365	"
$\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Розовый	375	Розовый
$\text{CdC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Белый	400	Коричневый
$\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Светло-голубой	400	"
		410	Желтый
			Черный

Таблица 1-9. Термоиндикаторы Румынии

Термочувствительный пигмент	Исходный цвет	Критическая температура, °C	Приобретенный цвет
$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Розовый	45	Синий
$\text{CoJ}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	"	60	Зеленый
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	"	100	Голубой
$\text{CoSO}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	"	120	Синий
CdCO_3	Белый	130	Коричневый
$(\text{VO}_3\text{NH}_4)_3$	"	165	"
$[\text{Ni}(\text{MoO}_4)_6\text{H}_6]_{12}(\text{NH}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Серый	190	Синий
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	Розовый	220	Черный
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$	Пурпурный	235	"
$[\text{Fe}(\text{MoO}_4)_6]\text{H}_6(\text{NH}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Черный	285	Желтый

Таблица 1-10.

Первая серия (карандаши синего цвета)

Состав	Номер карандаша				
	В-1	В-2	В-3	В-4	В-5
Парафин	36,00	38,30	19,15	57,45	—
Стеариновая кислота	3,60	38,30	57,45	19,15	3,41
Воск	4,60	3,85	3,85	3,85	10,20
Дибутилфталат	37,00	—	—	—	—
Окись цинка	18,00	19,15	19,15	19,15	17,45
Фенил-2-нафтиламин	—	—	—	—	68,50
Метиленблау	0,8	0,4	0,4	0,4	0,44
Температура плавления, °C	40	45	50	55	60

Вторая серия (карандаши зеленого цвета)

Состав	Номер карандаша					
	К-2	К-3	К-4	К-5	К-6	К-7
анифоль	—	—	—	67,20	62,20	57,50
парафин	57,25	—	—	—	—	—
Воск	3,77	76,62	41,70	7,60	7,60	7,60
Сера	—	—	—	5,30	10,30	15,30
Галовакс	—	—	33,20	—	—	—
Стеариновая кислота	19,75	3,85	8,00	—	—	—
Окись цинка	18,85	19,15	16,70	19,15	19,15	19,15
Малахитовая зелень	0,38	0,38	0,40	0,75	0,75	0,75
Температура плавления, °C	65	70	75	80	85	90

Третья серия (карандаши красного цвета)

Состав	Номер карандаша					
	К-2	К-3	К-4	К-5	К-6	К-7
Канифоль	—	—	—	67,20	62,20	57,50
Парафин	57,25	—	—	—	—	—
Воск	3,77	76,62	41,70	7,60	7,60	7,60
Сера	—	—	—	5,30	10,30	15,30
Галовакс	—	—	33,20	—	—	—
Стеариновая кислота	19,75	3,85	8,00	—	—	—
Окись цинка	18,85	19,15	16,70	19,15	19,15	19,15
Малахитовая зелень	0,38	0,38	0,40	0,75	0,75	0,75
Температура плавления, °С	65	70	75	80	85	90

Исследования по разработке термочувствительных соединений были проведены в Польше, Румынии, Чехословакии. В результате этих работ были созданы наборы термоиндикаторов.

В Польше термоиндикаторы выпускаются в виде термочувствительных красок и карандашей в Лодзи. В Чехословакии термоиндикаторы разрабатываются и выпускаются Институтом чистых веществ в Брно. В Румынии термоиндикаторы выпускаются рядом научно-исследовательских институтов.

В табл. 1-6 приведены термоиндикаторы, выпускаемые в Чехословакии, в табл. 1-7 и 1-8 — термоиндикаторы, разработанные в Польше (помимо приведенных в табл. 1-3), в табл. 1-9 — набор термочувствительных карандашей, созданный в одном из институтов Румынии.

В Советском Союзе после войны в ряде институтов были начаты изыскательские работы по созданию отечественных термоиндикаторов.

В 1946—1947 гг. в Центральном научно-исследовательском институте заменителей кожи разрабатывались «температурные карандаши» плавления. Для определения температуры на горячую поверхность наносился штрих карандашом; если температура была выше или равна критической, то карандаш плавился и оставлял на поверхности окрашенный след; если температура оказывалась ниже критической, то следа не было. Были разработаны три серии карандашей: от 40 до 60,

от 60 до 90 и от 130 до 160°C (табл. 1-10); создано приспособление для их изготовления и выпущена небольшая партия.

На каждом карандаше имелась этикетка с указанием температуры плавления. Карандаши были опробованы в лаборатории ЦНИИКЗ, на резиновом заводе КИП и Кировском комбинате искусственной кожи, но промышленный выпуск не был налажен.

В ЦНИИТМАШ в 1949—1950 гг. под руководством чл.-корр. АН СССР И. А. Одингга были разработаны и применялись термочувствительные краски и карандаши, изменяющие цвет при температурах 55—620 °С. Термокраски наносились на фильтровальную бумагу, пропитанную лаком, полоски которой наклеивались на испытываемый объект. Штрихи термокарандашами наносились непосредственно на горячую поверхность. Для измерения температур на деталях, подвергаемых мгновенному нагреву (за 8—12 сек) и нагреваемых за 5—10 мин, было создано по семь термоиндикаторных карандашей (табл. 1-11 — 1-13).

В 1950—1951 гг. сотрудниками Технологического института имени Ленсовета под руководством чл.-корр. АН СССР А. А. Гринберга также разрабатывались термокарандаши. В качестве термочувствительных пигментов применялись комплексные соединения, в качестве наполнителей — окись алюминия, окись цинка, мел, в качестве связующего—жир, парафин, воск (табл. 1-14).

На кафедре общей химии Ленинградского политехнического института имени М. И. Калинина к 1957 г. под руководством проф. С. П. Гвоздова были предложены соединения для изготовления термочувствительных карандашей. Опытные образцы из 31 карандаша были изготовлены и опробованы в лаборатории (табл. 1-15).

Т. Е. Алексовской и И. А. Ковригиной были разработаны две термокраски для приближенного определения температурного поля.

Таблица 1-11. Термочувствительные краски

Термочувствительный пигмент	Исходный цвет	Критическая температура, °С	Приобретенный цвет
$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Розовый	55	Синий
$\text{CoSO}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	"	65	Фиолетовый
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	"	80	Пурпурный
$\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Зеленый	100	Фиолетовый

Таблица 1-12 Термочувствительные карандаши для нагрева за 8—12 сек

Термочувствительный пигмент	Исходный цвет	Критическая температура, °С	Приобретенный цвет
$\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Красно-фиолетовый	195	Синий
$\text{Cd}(\text{OH})_2$	Белый	245	Коричневый
NiCO_3	Зеленый	270	Желтый
		370	Черный
PbCO_3	Белый	415	Желтый
CdCO_3	"	415	Коричневый
$(\text{BiO})_2\text{CO}_3$	"	440	Желтый
$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 2\text{MoO}_3$	Желтый	465	Черный

Таблица 1-13. Термочувствительные карандаши для нагрева за 5—10 мин

Термочувствительный пигмент	Исходный цвет	Критическая температура, °С	Приобретенный цвет
$\text{NH}_4\text{CoPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Фиолетовый	170	Синий
$\text{Cd}(\text{OH})_2$	Белый	190	Желтый
FeC_2O_4	Желтый	210	Темно-коричневый
PbCO_3	Белый	310	Коричневый
NH_4VO_3	"	400	Черный
BiONO_3	"	520	Оранжевый
NH_4CoPO_4	Синий	620	Серый

Таблица 1-14. Набор термокарандашей

Термочувствительный пигмент	Исходный цвет	Критическая температура, °С	Приобретенный цвет
$\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{AgJ}$	Желтый	40	Оранжевый
$\text{CoCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Розовый	60	Голубой
$[\text{HgJ}_4] \text{Cu}$	Красный	80	Коричневый
		180	Желтый
		360	Серо-черны
$\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Розовый	100	Сиреневый
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Голубой	120	Желтый
HgJ_2	Красный	160	Белый
$\text{Cu} [\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	Голубой	200	Темно-зеленый
$\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Сиреневый	220	Синий
$\text{Co} (\text{NO}_2)_6 \text{K}_2\text{Na}$	Желтый	250	Темно-серый
$(\text{CH}_3)_2\text{C}_2 (\text{NO})_2 \text{Ni} (\text{CH}_3)_2 \times$	Красный	300	Желтый
$\times \text{C}_2 (\text{NOH})_2$			
CdCO_3	Белый	350	"
$\text{Fe}_4 [\text{Fe} (\text{CN})_6]_3$	Синий	370	"
	Фиолетовый	400	Серый
$\text{NH}_4\text{MnP}_2\text{O}_7$		550	Белый
HgO	Желтый	450	"
$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3$	Красный	500	"
Голландская сажа	Черный	580	"

Первая термокараска позволяет определить температуру от 500 до 1000 °С с точностью ±50 °С, термокараска № 2 — в интервале 300— 800 °С с той же точностью.

Термокараска № 1. Исходный цвет темно-оранжевый.

Температура нагрева, °С	Приобретённый цвет
500	Коричневый
600	Бежевый
700	Светло зеленый
800	Зеленый
900	Темно-зеленый
1000	Черный

В качестве термочувствительных пигментов использовались Fe_2O_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CoCO_3 ; в качестве наполнителей $\text{Ba}(\text{OH})_2$, SiO_2 , Na_2CO_3 ; в качестве связующего жидкое калиевое стекло $\text{K}_2\text{O} \cdot 2.6\text{SiO}_2$.

Таблица 1-15. Набор термокарандашей

Термочувствительный пигмент	Исходный цвет	Критическая температура, °С	Приобретенный цвет
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Розовый	35	Синий
$\text{Ag}_2 [\text{HgJ}_4]$	Желтый	50	Оранжевый
$\text{Cu}_2 [\text{HgJ}_4]$	Красный	71	Черный
$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Светло-розовый	75	Голубой
$\text{Co} (\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	То же	155	Фиолетовый
$\text{CoSO}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Темно-розовый	90	"
$\text{Co} (\text{CNS})_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Розовый	110	"
HgJ_2	Красный	130	Синий
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Светло-зеленый	150	Желтый
$\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	То же	155	"
$\text{NiBr}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	" "	160	Фиолетовый
$\text{Cu} (\text{OH})_2$	Синий	175	Синий
$(\text{NH}_4) \text{VO}_3$	Белый	185	Черный
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Светло-зеленый	200	Коричневый
$(\text{NH}_4) \text{Cr}_2\text{O}_7$	Оранжевый	200	Желтый
$\text{Cd} (\text{OH})_2$	Белый	225	Зеленый
$\text{Cu} (\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Синий	230	Коричневый
NiCO_3	Зеленый	250	Серо-черный
$\text{CuSO}_4 \cdot \text{Cu} (\text{OH})_2$	"	200	Светлый серо-зеленый
$\text{CuC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Светло-зеленый	265	Темно-зеленый
$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu} (\text{OH})_2$	Зеленый	295	Темно-красный
CoCO_3	Фиолетовый	320	Черный
MnCO_3	Светло-коричневый	330	"
$\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	Светло-голубой	345	"
$\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Светло-желтый	355	"
CdCO_3	Белый	375	Коричневый
CoC_2O_4	Розовый	375	"
$\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	Белый	400	Черный
$\text{MnC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	Светло-розовый	400	"
NiC_2O_4	Светло-голубой	410	"
$\text{CdC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Белый	410	"
		450	Коричневый

Термокраска № 2. Исходный цвет ярко-оранжевый.

Температура нагрева, °С	Приобретенный цвет
300	Оранжевый
400	Бежевый
500	Хаки
600	Светло-зеленый
700	Зеленый
800	Ярко-зеленый

В качестве термочувствительных пигментов использовались Pb_3O_4 , $K_2Cr_2O_7$ и $CoCO_3$. Наполнители и связующее те же.

Большая плодотворная работа по созданию отечественных термоиндикаторов ведется, начиная с 1947 г. в МХТИ имени Д. И. Менделеева на кафедре технологии лаков, красок и лакокрасочных покрытий под руководством Н. С. Рассудовой. В результате этих исследований создано несколько наборов термочувствительных красок и карандашей, три из которых были освоены промышленностью и выпускались с 1958 г. Ярославским заводом «Свободный труд» (табл. 1-16—1-18).

Таблица 1-16. Набор термоиндикаторных карандашей № 1

№ термо-карандаша	Исходный цвет	Критическая температура, °С	Приобретенный цвет
140	Розовый	140	Черный
200	Сиреневый	200	Синий
250	Зеленый	250	Коричневый
300	Охристый	300	Красно-коричневый
320	Лиловый	320	Бежевый
340	Оранжевый	340	Коричневый
390	Голубой	390	Бежевый
440	Белый	440	Коричневый
490	Голубой	490	Бежевый
530	Розовый	530	Белый
600	Зеленый	600	"

Данный набор предназначался для измерения температуры быстро нагревающейся поверхности. След карандаша, нанесенный на нагретую поверхность, изменял свой первоначальный цвет за 1—10 сек. Точность измерения температуры составляла $\pm 10^\circ\text{C}$.

Таблица 1-17. Набор термоиндикаторных карандашей № 2.

№ термо-карандаша	Исходный цвет	Критическая температура, °С	Приобретенный цвет
230	Светло-зеленый	230	Бежевый
240	Темно-зеленый	240	Белый
250	Сиреневый	250	>>
260	Желтый	260	Красно-коричневый
270	Фиолетовый	270	Бежевый
280	Красный	280	Белый
300	Розовый	300	>>
470	Сине-зеленый	470	Светло-серый
480	Голубой	480	Белый
490	Сине-зеленый	490	Оранжевый
500	Черный	500	>>

Этот набор карандашей предназначался для измерения температуры поверхности, нагревающейся за 2— 4 мин. Штрих наносился на подогретую поверхность (40—60 °С); точность измерения составляла $\pm 5^\circ\text{C}$. Наиболее стабильным является первый температурный переход. Воспроизводимость результатов при втором и третьем температурном переходах средняя (табл. 1-18).

Однако термоиндикаторы не получили широкого применения, так как в то время еще не были изучены их свойства и особенности применения, в частности недостаточно акцентировалось внимание исследователей на зависимости критической температуры от времени тепло-вото воздействия. Это повлекло за собой грубые ошибки при измерениях термоиндикаторами. Например, термокраска № 16, которая по данным должна была менять свой цвет при температуре $470 \pm 10^\circ\text{C}$, на самом деле меняла окраску (с оранжевой на желто-розовую) при 305°C при более длительном времени теплового воздействия. Поскольку исследований, позволяющих объяснить эту зависимость, проведено не было и информация о правильном применении термоиндикаторов отсутствовала⁴, они снискали славу «некорректного» метода измерения температуры и не находили сбыта.

⁴ Первые работы, посвященные этому вопросу, появились лишь в 1962 г.

Таблица 1-18 Набор термочувствительных красок.

№ термо-краски	Исходный цвет	Критическая температура, °С		№ термо-краски	Исходный цвет	Критическая температура, °С	
			Приобретенный цвет				Приобретенный цвет
1а	Светло-розовый	45	Голубой	6а	Кремовый	255	Темно-бежевый
		250	Коричневый			330	Темно-коричневый
3	Оранжевый	600	Черный	10	Желтый	280	Красно-коричневый
		85	Серый				
4	Светло-зеленый	540	Желто-розовый	12	Голубой	340	Бежевый
		120	Фиолетовый	6б	Белый	320	"
2а	Сиреневый	380	Коричневый	15	Оранжевый	285	Коричневый
		260	Серо-белый			470	Серый
8	Зеленый	610	Синий	14	Розовый	300	Желто-розовый
		180	Коричневый			510	Бежевый
		300	Серо-голубой				Белый
		600	Коричневый				
		230	Черный				
		600					

В 1962 г. завод «Свободный труд» прекратил выпуск указанных наборов термоиндикаторов.

Кроме того, выпускаемые наборы термоиндикаторов не представляли собой равностепенного ряда по критическим температурам, что не позволяло производить измерения с достаточной точностью, поскольку фактическая точность метода (как будет показано ниже) определяется этим интервалом температур.

Растущая потребность промышленности в надежных и общедоступных методах измерения температуры и, в первую очередь, бурно развивающиеся радиоэлектроника, авиационная и ракетная техника заставили вернуться к вопросу использования метода термопокрований. Для определения температурных полей на летательных аппаратах, их моделях, в сложных электронных блоках и т. п.

Предварительные исследования термочувствительных красок из набора, выпущенного заводом «Свободный труд», показали, что они могут быть использованы для измерений температур на летательных аппаратах в электронных схемах, так как имеют ряд достоинств по сравнению с другими методами измерения температур с

точки зрения экономичности и быстроты применения. При правильной расшифровке результатов измерений (по предварительно проведенной градуировке) термопокрытия обладают вполне достаточной точностью $\pm(3...5)$ °С. Поэтому были начаты работы по созданию и детальному исследованию новых наборов термочувствительных покрытий. Выпуск одного из наборов термочувствительных красок, разработанного под руководством Н.С. Рассудовой и исследованного автором, был начат на Рижском лакокрасочном заводе в 1968 г. При разработке этого набора учитывалось следующее. Паспортная точность каждого отдельно взятого термочувствительного покрытия колеблется от ± 2 до ± 5 °С. С такой точностью можно измерить температуру, непосредственно наблюдая за покрытием при нагревании. В большинстве же практических случаев это невозможно. Поэтому для измерения температуры термопокрытиями на интересующий участок поверхности наносят ряд индикаторов, температуры перехода которых охватывают весь ожидаемый диапазон нагревания. После окончания эксперимента (Производится осмотр этих участков. Имевшая место температура будет лежать между критическими температурами покрытия, изменившего окраску, и того, цвет которого остался неизменным. Таким образом, фактическая точность измерений температуры термоиндикаторами определяется интервалом между критическими температурами соседних термокрасок набора. Поэтому основная задача при разработке новых термочувствительных покрытий состоит в том, чтобы создать набор, критические температуры термоиндикаторов которого равномерно возрастали бы, отличаясь друг от друга на возможно меньшую величину.

Выпускаемый набор включает 34 термочувствительных покрытия (табл. 1-19). В таблице для каждой термочувствительной краски даны условный номер, паспортные критические температуры при давлениях 760 и 41 мм рт. ст., исходный и конечный цвета. Для измерения температур выбирались лишь четкие цветовые переходы термоиндикаторов со стабильными и хорошо воспроизводимыми значениями критической температуры. Так как более контрастным является первый переход, то почти для всех термопокрытий использовались первые переходы, лишь для № 30 и 230 — первый и второй переходы⁵. Таким образом, для измерения температур используются 36 переходов, охватывающие диапазон 45—825°С при давлении 760 мм рт. ст. и 35—860°С при давлении, меньшем 406 мм рт. ст., с интервалом между

⁵ В таблице и на графиках вторые переходы термокрасок обозначены № 30* и 230*. В случае необходимости можно отградуировать большинство термокрасок и на вторые переходы, как показано в табл. 1-18.

Таблица 1-19. Серийный набор термочувствительных красок.

№ термо-краски	Исходный цвет	Критическая температура при времени теплового воздействия $\tau_q = 2,5$ мин, °С		Приобретенный цвет
		при давлении 760 мм рт. ст.	при давлении 41 мм рт. ст.	
1a	Светло-розовый	45	35—40	Голубой
17	"	55	35—40	"
31	Розовый	70	50	Зеленый
46	Светло-зеленый	74	60	Голубой
32	Светло-розовый	85—90	60	Ярко-голубой
13	Светло-зеленый	90	105	Светло-коричневый
50	Розовый	110	80	Фиолетовый
4	Зеленый	125—130	100	"
30	Желтый	130	100	Оранжевый
19	Бирюзовый	145	150—155	Коричневый
5	Фиолетовый	150	160	Черный
29	Светло-розовый	175	155—160	Светло-коричневый
2a	Сиреневый	180	170	Синий
6	Светло-зеленый	190	190	Черный
18	Бирюзовый	205	210—215	Розовый
230	Зеленый	220	210	Бежевый
240	Бирюзовый	225	190	Белый
8	Зеленый	240	220	Коричневый
320	Лиловый	250	250	Бежевый
35	Светло-розовый	280	270	Темно-бежевый
10	Сиреневый	280	320	Черно-синий
33	Бледно-сиреневый	320	285	"
26	Сиреневый	350	335	"
12	Синий	370	370	Бежевый
66	Белый	390	385	"
230*	Бежевый	400	430	Белый
470	Сине-зеленый	440—450	480—490	Серо-белый
47	Горчичный	470	570	Желтый
15	Оранжевый	470	500	Серый
480	Голубой	480	550—560	Серо-белый
490	Сине-зеленый	515	515	Бежевый
14	Ярко-розовый	550	605	Белый
52a	Черный	555	555	Темно-зеленый
30*	Оранжевый	570	590	Белый
7	Бледно-зеленый	690	690	Ярко-зеленый
100	Сиреневый	830	860	Светло-фиолетовый

соседними значениями температур перехода 5—25 °С до 250°С, с интервалом 20—50 °С до 590 °С и с интервалом 100—135 °С до 825 °С.

Приведенные цифры свидетельствуют о том, что, несмотря на значительные преимущества этого набора перед предшествующими, критические температуры соседних термокрасок различаются все же на величину, большую 5°С (5°С берутся за оптимальный градиент критических температур соседних термопокрытий набора, так как точность их градуировки составляет именно эту величину).

С целью усовершенствования набора были разработаны дополнительно 13 образцов термоиндикаторных красок на 15 температурных переходов, что значительно повышает точность измерений в интервале 100—200 °С. Эти термопокрытия еще не выпускаются Рижским лакокрасочным заводом, поэтому, помимо табл. 1-20, где указаны критическая температура и изменения цвета, в табл. 1-21 приведены составы этих термочувствительных покрытий.

Термочувствительные покрытия № 1—3 этого набора, изменяющие свою окраску вследствие плавления составляющих компонентов, имеют постоянные температурно-временные характеристики (см. ниже), что упрощает измерение температуры. В связи с этим в последнее время ведутся интенсивные работы по созданию термоиндикаторов подобного типа. Под руководством С. М. Казаковой разработаны еще 32 термоиндикатора, работающих по этому принципу (табл 1-22).

Термоиндикаторы плавления, появившиеся в 50-х годах, выпускают за рубежом достаточно широко, перекрывая значительный температурный диапазон 38—1650 °С.

Таблица 1-20. Дополнительный набор термокрасок

№ термокраски	Исходный цвет	Критическая температура при $\tau_q = 2,5$ мин, °С	Приобретенный цвет
1д	Белый	98	Зеленый
2д	"	105	Черный
3д	Светло-зеленый	120	Темно-зеленый
8д	Желтый	140	Зеленый
4д	Оранжевый	140	Красный
5д	Бледно-сиреневый	150	Черный
6д	Белый	155	Желтый
7д	"	160	Черный
11д	"	160	Желтый
8*д	Желтый	165	Черный
10д	Бирюзовый	175	"
14д	Розовый	185	Коричневый
11*д	Белый	190	Темно-зеленый
12д	Малиновый	195	Черный
13д	Белый	200	Темно-коричневый

Таблица 1-21. Рецептура дополнительного набора термокрасок

№ термо-краски	Состав	Содержание, %	ГОСТ
5д	Кобальт углекислый основной	17,1	5407-50
	Двуокись титана	12,0	2504-65
	Тиомочевина	10,9	6344-56
	10%-ный лак на основе поливинилбутираля	60,0	—
6д	Углекислый кадмий	16,65	6261-52
	Тиомочевина	6,65	6344-56
	Барий сернокислый	8,35	3158-46
	10%-ный лак на основе СВХ-40	60,0	10-005-62
7д	Свинец азотнокислый	30,8	4236-48
	Окись цинка	15,2	—
	10%-ный лак на основе СВХ-40	54,0	10-005-62
8д	Аммоний фосфорно-молибденовокислый	41,7	4455-55
	Окись цинка	8,3	—
	10%-ный лак на основе ВХВД	50,0	10-005-62
9д	Кобальт лимоннокислый	36,9	ТУ ГКХ 1495-61
	Двуокись титана	3,7	2504-65
	Барий сернокислый	9,0	3158-46
	10%-ный лак на основе БМК-5	50,0	ТУ МХП 2473-51
10д	Пигмент зеленый фталоцианиновый	1,3	10262-62
	Окись цинка	26,0	—
	Барий сернокислый	13,0	3158-46
	10%-ный лак на основе ВХВД	60,0	10-005-62
12д	Лак красный 2СМ	0,3	Опытная партия НИОПИК
	Окись цинка	26,5	—
	Барий сернокислый	13,2	3158-46
	10%-ный лак на основе СВХ-40	60,0	10-005-62
13д	Аммоний вольфрамвокислый	36,4	ВТУ МХП 2076-49
	Окись цинка	9,1	—
	10%-ный лак на основе ВХВД	54,5	10-005-62
14д	Кобальт аммоний фтористый	42,6	ВТУ № РУ-2081-54
	Окись цинка	8,0	—
	10%-ный лак на основе СВХ-40	49,4	10-005-62

Таблица 1-22. Набор термочувствительных покрытий с плавлением компонентов

№ термо-покрытия	Исходный цвет	Критическая температура, °С	Приобретенный цвет
ТП-36	Светло-розовый	36	Оранжевый
ТП-44	Светло-зеленый	44	Зеленый
ТП-52	Светло-голубой	52	Синий
ТП-60	Светло-розовый	60	Красный
ТП-67	Розовый	67	•
ТП-79	Светло-зеленый	79	Зеленый
ТП-79	Светло-голубой	79	Синий
ТП-86	Светло-коричневый	86	Красный
ТП-90	Светло-голубой	90	Синий
ТП-95	Светло-зеленый	95	Зеленый
ТП-97	Розовый	97	Красный
ТП-98	Белый	98	Зеленый
ТП-107	•	107	Черный
ТП-107	Светло-зеленый	107	Зеленый
ТП-109	Белый	109	Бесцветный (прозрачный)
ТП-116	Светло-голубой	116	Зеленый
ТП-122	Розовый	122	Красный
ТП-123	Голубой	123	Синий
ТП-126	Голубой	126	Синий
ТП-130	Светло-зеленый	130	Зеленый
ТП-134	Светло-оранжевый	134	Красный
ТП-144	Розовый	144	•
ТП-148	•	148	Светло-коричневый
ТП-155	Желтый	155	Оранжевый
ТП-167	Белый	167	Зеленый
ТП-172	Розовый	172	Красный
ТП-179	•	179	•
ТП-182	Светло-зеленый	182	Зеленый
ТП-193	Светло-розовый	193	Оранжевый
ТП-213	Белый	213	Желтый
ТП-223	Розовый	223	Красный
ТП-254	Белый	254	Бесцветный (прозрачный)

Фирма *Tempil Corp.* выпускает три вида индикаторов плавления:

«Темпилстикс» — термоиндикаторные карандаши плавления на 86 рабочих температур от 38 до 1375 °С. Штрих карандашом наносится в момент работы, и если температура ниже критической, он оставляет сухой след, если выше — жидкую черту.

«Темпилак» — термоиндикаторный лак плавления на 80 температур от 45 до 1375 °С в упаковке для нанесения кистью и на 40 температур в аэрозольной упаковке для распыления (38—345 °С), причем температуры соседних видов набора различаются на 2—5 °С. Лак наносится на холодную (Поверхность в виде тонкой матовой пленки. По достижении поверхностью критической температуры пленка, плавясь, становится глянцевой.

«Темпилпеллетс» — термоиндикаторные таблетки плавления на 94 рабочих температуры от 38 до 1650 °С. Таблетки помещаются на рабочую поверхность до нагрева; появление на линии контакта первых признаков расплавления свидетельствует о достижении поверхностью критической температуры.

В Чехословакии выпускается 17 видов термомелков (термокарандашей плавления торговой марки *Vuska*. Длина карандаша 120 мм, диаметр 8—9 мм. Одним карандашом может быть нанесено 2000 отметок. Карандаши перекрывают интервал температур 70-1050 °С с точностью измерения ~1%. Приводим температуры плавления карандашей этого набора: 69, 118, 130, 176, 265, 320, 390, 525, 555, 605, 690, 730, 770, 800, 835, 880 и 1050 °С. °С. В Советском Союзе в настоящее время термоиндикаторы плавления серийно не выпускаются.

Жидкие кристаллы впервые обнаружил австрийский ботаник Рейнитцер. Немецкий физик Леман показал, что жидкокристаллическое состояние является самостоятельным термодинамическим состоянием вещества (состояние, промежуточное между жидкой и твердой фазами). Жидкие кристаллы отличаются от обычных жидкостей оптической анизотропией, электрическими и магнитными свойствами, изменением цвета под действием изменения температуры и другими свойствами. Уже к 1908 г. было синтезировано около 260 жидкокристаллических соединений. В настоящее время известно около 3 000 веществ, образующих жидкие кристаллы.

Жидкие кристаллы холестеринного типа, пригодные для индикации температуры, были разработаны в конце 50-х годов в научно-исследовательской лаборатории американской фирмы *Westinghouse* под руководством Д. Фергасона. Им был получен набор цвето-чувствительных жидких кристаллов, действующих в диапазоне температур от —20 до + 350 °С, который выпускается под названием «Спектротерм» (*Spectro-therm*) этой фирмой, а также американской фирмой *Vari Light Corp.*

К 1965 г. в аэрокосмическом отделении фирмы Боинг У. Вудманси создал жидкостно-кристаллическую смесь, отличную по составу от кристаллов Фергасона, но с близкими оптическими свойствами. При незначительном изменении температуры

смесь мгновенно меняет цвет. Было разработано пять образцов жидких кристаллов, работающих в диапазоне разностей температур 1,1 и 5,5 °С.

В Советском Союзе работы по созданию жидких кристаллов ведутся в Ивановском Государственном медицинском институте под руководством И. Г. Чистякова. К настоящему времени созданы жидкие кристаллы, пригодные для индикации температур от 18 до 120 °С.

Люминоформы начали применять для индикации температуры в 50-е годы. Первые фотолюминесцентные пигменты были разработаны в Германии в 1940—1942 гг. В 1945 г. впервые оговорен был способ получения флуоресцентных пигментов в США. В последующие годы их разработка и производство развивались быстрыми темпами. В Англии и Франции люминофоры появились позже. Значительно развито производство люминофоров в Японии. Американская компания *Eastman Kodak* выпускает ряд люминофоров на достаточно широкий температурный интервал с высокой чувствительностью: при изменении температуры на 1 °С яркость свечения меняется на 20%. Американская фирма *U.S. Radium* выпускает люминофоры, перекрывающие диапазон температур 25-400 °С. Их чувствительность также высока. Например, $D^{P\alpha}$ одного из них, работающего в диапазоне 25—70 °С, 25%-ное падение яркости свечения соответствует изменению температуры на 1 °С.

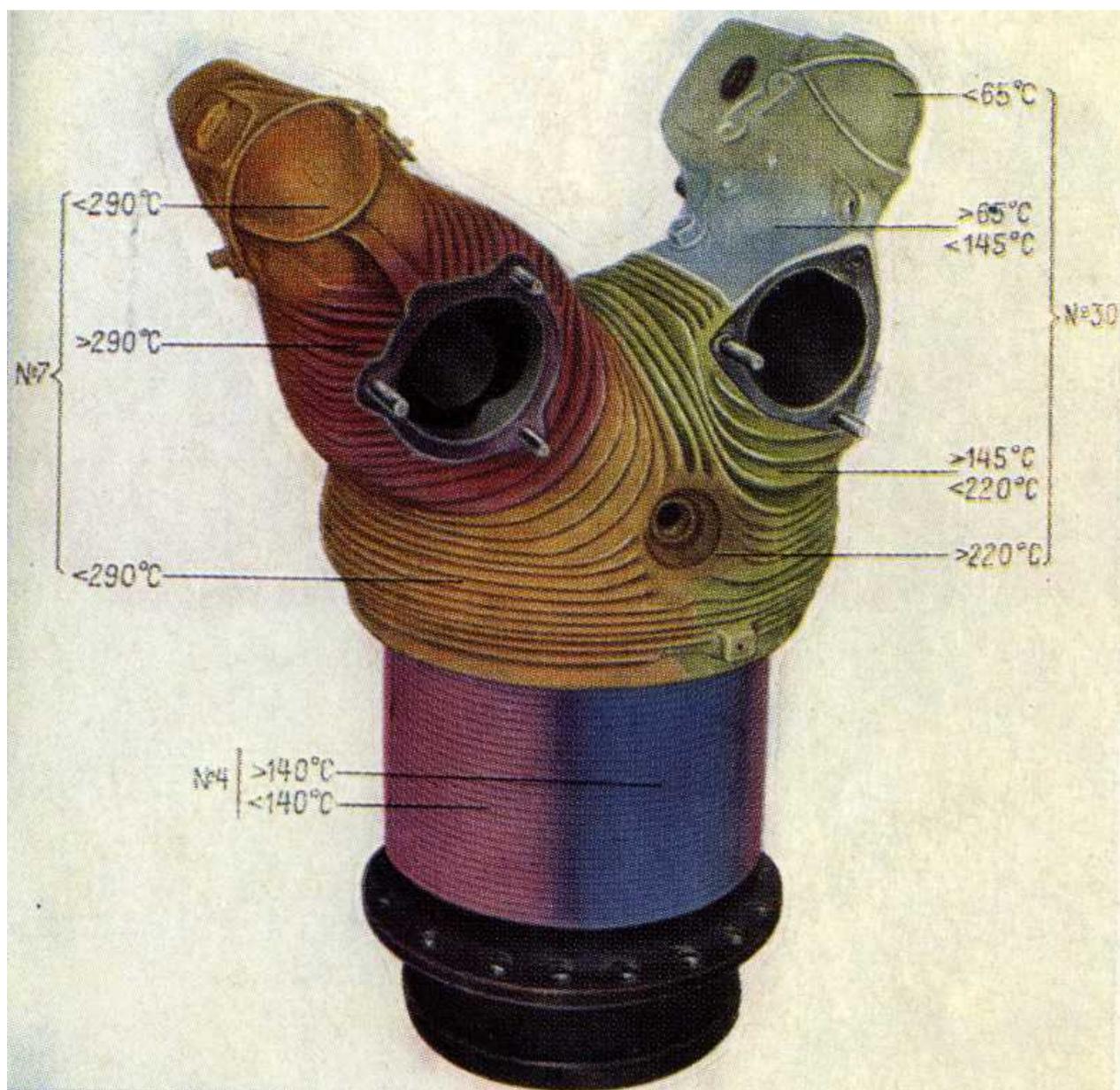
Высокая чувствительность этого типа термоиндикаторов, их безинерционность является несомненным достоинством люминофоров. Однако по сравнению с другими приведенными типами они имеют существенные недостатки:

а) необходимость облучения покрытия ультрафиолетовым светом, что само по себе не вызывает трудностей, но требует наличия источника ультрафиолетового излучения;

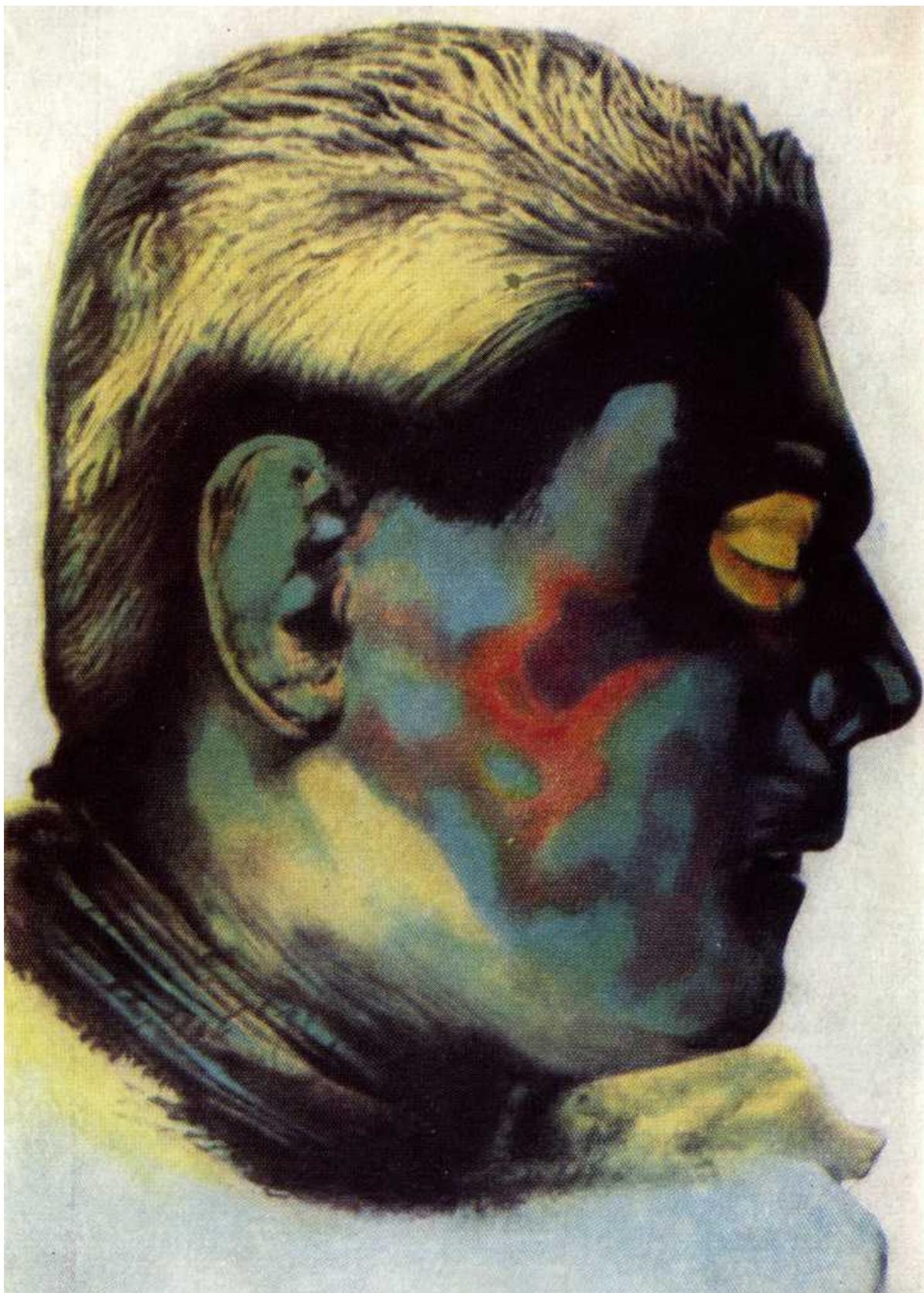
б) необходимость поддержания постоянной интенсивности потока возбуждения, так как яркость свечения люминофора зависит от возбуждения;

в) необходимость фиксировать изменение свечения на пленке, поскольку люминофоры являются обратимыми термоиндикаторами, что также требует применения дополнительной аппаратуры.

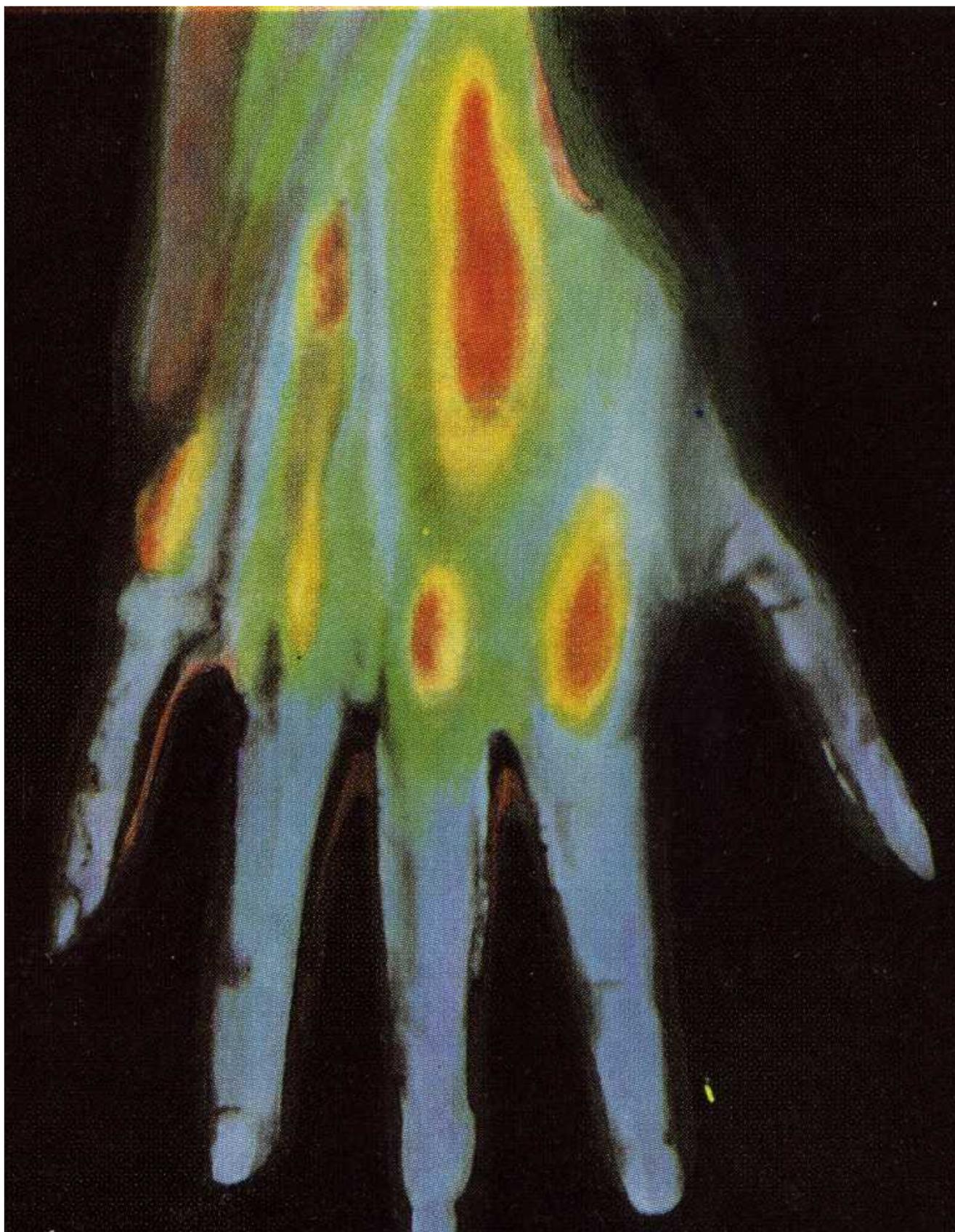
Иллюстрации.



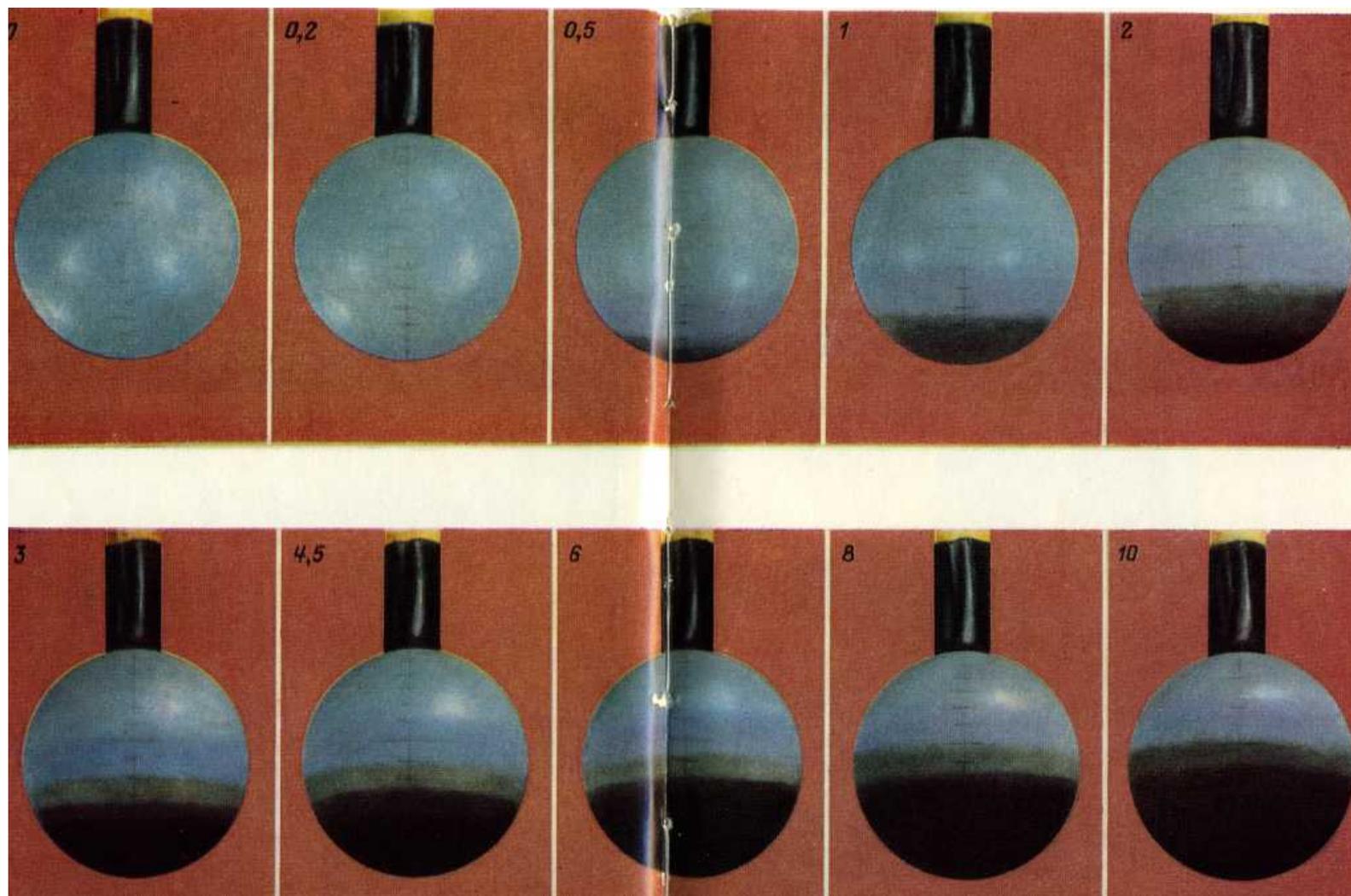
Поле температур на блоке цилиндров двигателя.



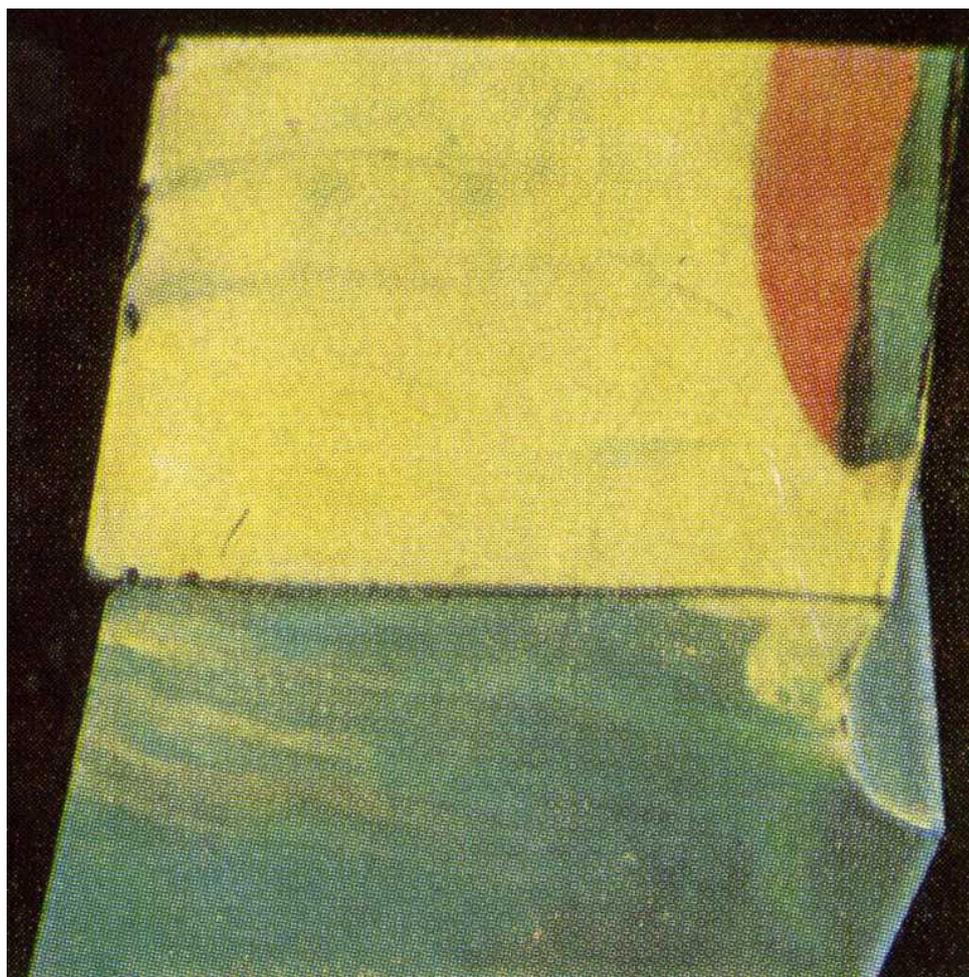
Термограмма лица человека, полученная при помощи жидких кристаллов.



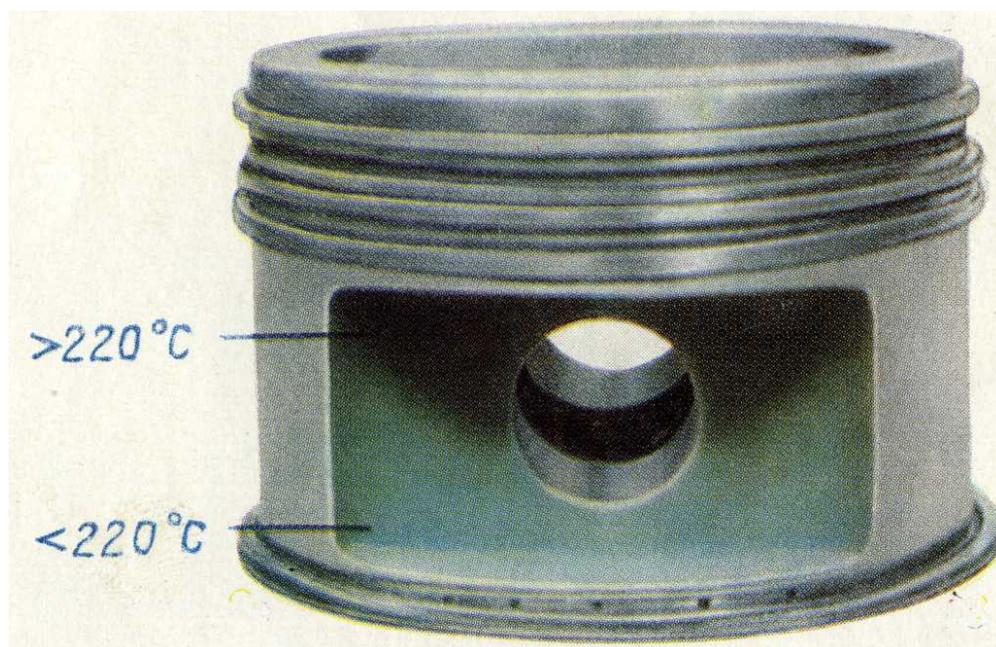
Термограмма кисти человека.



Изменение во времени окраски термоиндикатора на калибровочной сфере во время испытаний в аэродинамической трубе. Цифры – время испытания.



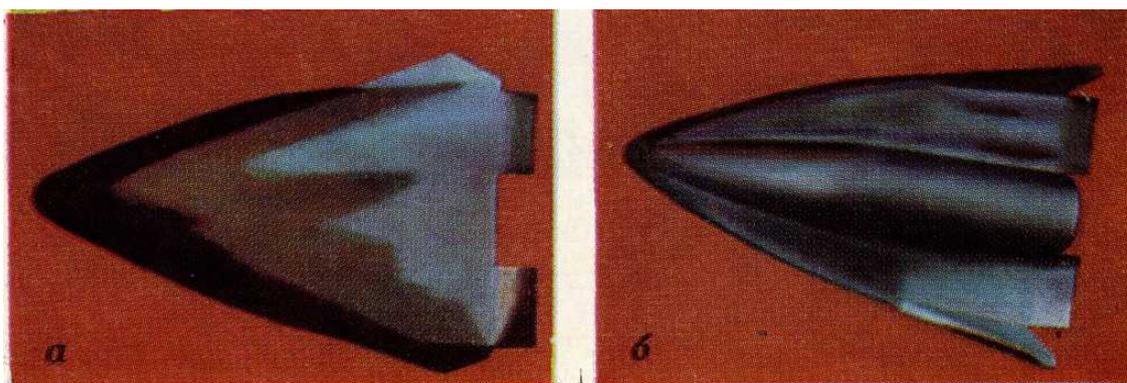
Поле температур на резце.



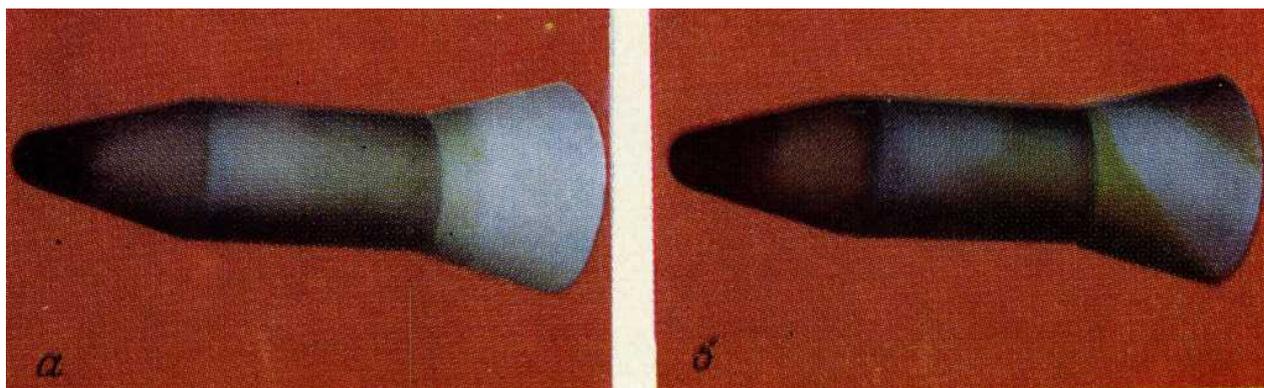
Распределение температур на поршне.



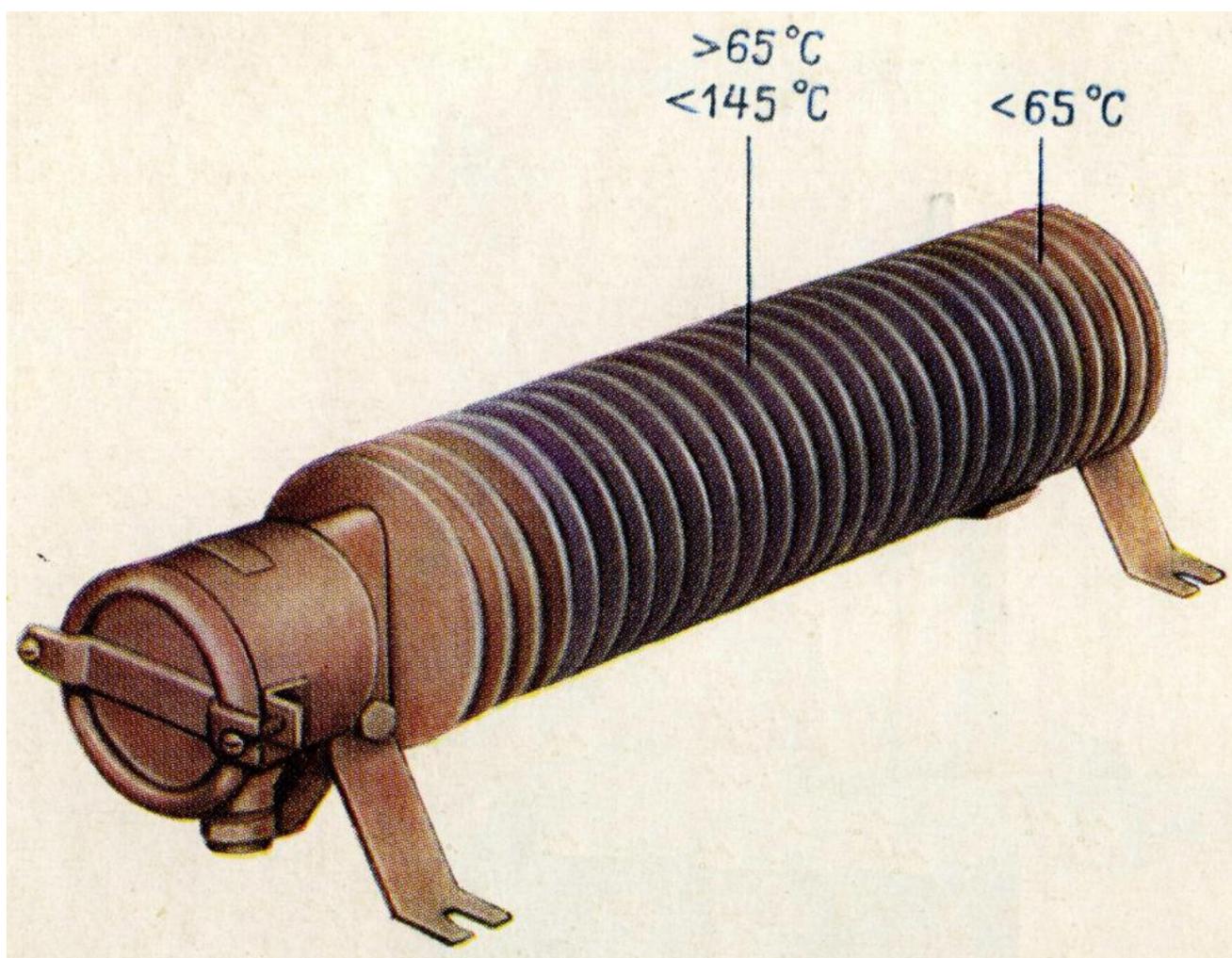
Предупреждающая надпись термокраской на теплообменнике.



Модель гиперзвукового планера. а – внутренняя, б – наружная поверхности



Модель баллистической головки после окончания эксперимента. а – угол атаки 0° , б - угол атаки 5° .



Распределение температур на поверхности калорифера.