

DOI: 10.63527/1607-8829-2026-1-45-66

Лисько В.В.<sup>1,2</sup> (<https://orcid.org/0000-0001-7994-6795>),  
Микитюк О.Ю.<sup>1,3</sup> (<https://orcid.org/0000-0001-9365-4836>)

<sup>1</sup>Інститут термоелектрики НАН України та МОН України,  
вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна;

<sup>2</sup>Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,  
вул. Коцюбинського 2, Чернівці, 58012, Україна;

<sup>3</sup>Буковинський державний медичний університет,  
Театральна площа, 2, Чернівці, 58002, Україна

Corresponding author: Микитюк О.Ю., e-mail: [orusia2@gmail.com](mailto:orusia2@gmail.com)

## Застосування мікрокалориметрії у матеріалознавстві

---

*В цій оглядовій статті розглянуто практичне використання калориметричних методів у матеріалознавстві, зокрема для вивчення фазових переходів, визначення теплоємності та теплових властивостей, дослідження дефектів і структурних змін, дослідження полімерів, біоматеріалів, поверхневих явищ та ін. Висвітлено застосування мікрокалориметрії для контролю вибухових речовин та піротехнічних засобів.*

**Ключові слова:** мікрокалориметрія, матеріалознавство, фазові переходи, полімери, біоматеріали, вибухові речовини.

### Вступ

Мікрокалориметрія – це надзвичайно потужний інструмент для дослідження властивостей матеріалів, котрий дозволяє дослідникам кількісно оцінювати енергетичні зміни, що супроводжують фізичні, хімічні та структурні процеси в різних матеріалах і надає унікальну інформацію про структуру, стабільність і кінетику перетворень. Завдяки високій чутливості, вона дає змогу вивчати тонкі теплові явища, які важко або неможливо досліджувати іншими методами.

У результаті фізико-хімічних процесів у досліджуваному зразку, що знаходиться у реакційній камері, виникають теплові потоки. Робота існуючих мікрокалориметричних вимірювальних датчиків, котрі перетворюють температуру реакційної камери чи виникаючий в ній тепловий потік на електричний сигнал, базується на фізичних явищах різної природи. Сюди відносяться і термоелектричні явища [1].

---

**Цитування:** Лисько В.В., Микитюк О.Ю. (2026). Застосування мікрокалориметрії у матеріалознавстві. *Термоелектрика*, (1), 45–66. <https://doi.org/10.63527/1607-8829-2026-1-45-66>

Отримано: 20.02.2026; Переглянуто: 27.02.2026; Опубліковано: 31.03.2026

© 2026 Автори. Це стаття з відкритим доступом, що розповсюджується відповідно до умов ліцензії Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

В багатьох мікрокалориметричних методах вимірювання застосовується активний тепловий вплив на реакційну камеру та інші елементи конструкції, що контролюються введенням або відбором певної кількості тепла для термостатування чи компенсації теплових ефектів досліджуваного об'єкта. Для цих цілей використовують такі термоелектричні явища як повздовжній ефект Зеєбека, повздовжній і поперечний ефекти Пельтьє. В якості калориметричних датчиків застосовуються також вихрові термоелементи, в основі яких лежить ефект вихрових термоелектричних струмів [2, 3].

Використання термоелектричних сенсорів або термобатарей дозволяє вимірювати дуже малі теплові потоки (порядку мікروات і менше), що є критичним для досліджень невеликих зразків. У диференціальних мікрокалориметрах (наприклад, типу Кальве або DSC) термоелектричні сенсори використовуються для вимірювання різниці теплових потоків між двома ідентичними камерами: одна з яких містить зразок, а інша – еталон. Це дозволяє компенсувати фонові шуми та коливання температури, значно підвищуючи точність вимірювань [4, 5].

Калориметричні методи використовуються для вивчення температури, теплоти і кінетики фазових переходів, для визначення теплоємності, температуропровідності та теплопровідності, що є важливим для моделювання теплообміну. Дослідження калориметричним методом хімічних реакцій у матеріалах дозволяє визначати кінетичні параметри, вивчати стабільність матеріалів та поверхневі явища. Через вимірювання теплових потоків мікрокалориметрія дає можливість вивчати дефекти та структурні зміни у різних матеріалах, досліджувати полімери, біоматеріали та м'які матеріали, фармацевтичну продукцію [6, 7, 8].

Мікрокалориметрія широко використовується для контролю вибухових речовин (ВР) та піротехнічних засобів, зокрема для оцінки їх термічної стабільності та довговічності, оцінки сумісності компонентів, для контролю якості речовини і отриманого продукту, для вивчення кінетики процесу горіння і початкової стадії вибуху, для розробки нових за складом ВР.

Тобто, у цій статті ми розглянемо як мікрокалориметрія допомагає зрозуміти поведінку матеріалів шляхом вимірювання теплових ефектів (виділення або поглинання тепла), які є прямим наслідком фізичних та хімічних процесів, котрі відбуваються на молекулярному та атомному рівнях. Отримані дослідні дані свідчать про енергію зв'язків між атомами та молекулами, що є ключовим аспектом мікроструктури і відкриває нові можливості для створення матеріалів з покращеними характеристиками.

## **I. Основні види калориметрів, які застосовуються у матеріалознавстві**

У сучасному матеріалознавстві використовуються різні види калориметрів. Діапазон досліджуваних температур сучасних калориметрів становить  $0.1 \div 4000$  К, значення вимірюваної кількості тепла знаходяться в межах від  $10^{-5}$  до декількох тисяч Дж, точність результатів оцінюється як  $10^{-2}$  %. Тривалість досліджуваних процесів знаходиться в інтервалі від часток секунди до десятків діб.

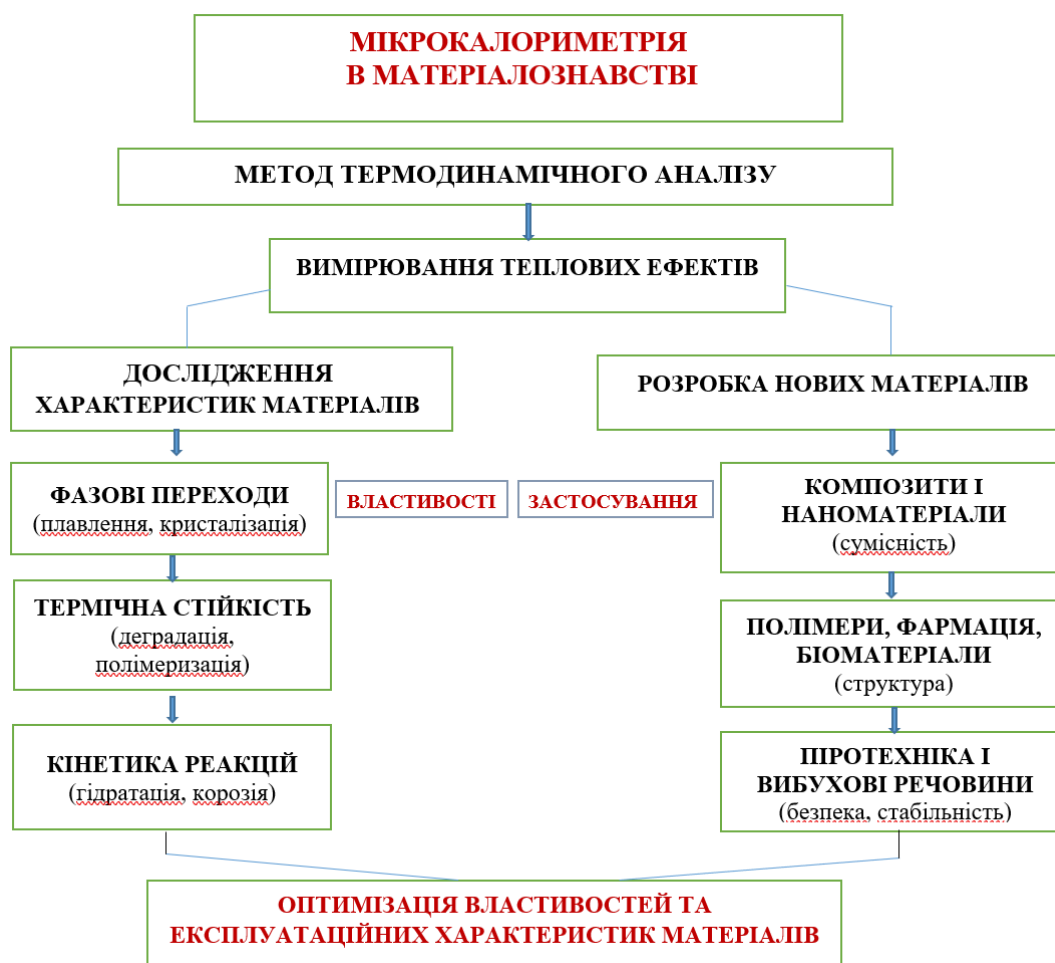
Основні види калориметрів, що мають широке застосування у матеріалознавстві, подані у вигляді наступної таблиці:

Вид калориметрії	Скорочена назва	Основний режим вимірювання	Що вимірює (Ключові параметри)	Основні області застосування у матеріалознавстві
Диференціальна скануюча калориметрія	DSC	Динамічний (зміна температури в часі)	Температура та ентальпія ( $\Delta H$ ) фазових переходів (склування, плавлення, кристалізація) та теплоємність ( $C_p$ ).	<i>Полімери:</i> $T_g$ (температура склування), $T_m$ (температура плавлення), ступінь кристалічності. <i>Метали:</i> Фазові діаграми, термічна стабільність сплавів.
Ізотермічна мікрокалориметрія	ITC/TAM (Isothermal Titration/ Thermal Activity Monitor)	Ізотермічний (постійна температура)	Тепловий потік ( $Q$ ) як функція часу. Визначення кінетики та теплового ефекту ( $Q$ ).	<i>Кінетика реакцій:</i> Полімеризація, затвердіння (сиге), гідратація цементу, корозія. <i>Старіння/стабільність:</i> Прогнозування терміну служби (наприклад, фарм. матеріалів, вибухових речовин, біоматеріалів).
Калориметрія теплового потоку	Heat Flow Calorimetry (HFC)	Ізотермічний або динамічний	Кількість тепла, що виділяється або поглинається в процесі реакції.	<i>Хімічна безпека:</i> Вивчення екзотермічних реакцій (тепловий розгін). <i>Хімічне машинобудування:</i> Оптимізація промислових процесів.
Бомбовий калориметр	BC	Адіабатичний/ Ізоперіболічний	Теплота згоряння (енергетична цінність) ( $\Delta U$ , $\Delta H$ ).	<i>Паливо та енергетика:</i> Визначення теплоти згоряння вугілля, нафтопродуктів, біопалива. <i>Вибухові матеріали:</i> Оцінка енергетичного вмісту.

DSC є незамінним інструментом для швидкого якісного та кількісного аналізу структурних змін матеріалу при нагріванні чи охолодженні. ITC/TAM мікрокалориметрія – це метод, надзвичайно важливий для кінетичного аналізу, вимірює дуже малі теплові ефекти, які відбуваються повільно при постійній температурі і дає інформацію, що є критичною для прогнозування терміну служби матеріалу.

Калориметрія теплового потоку є сукупністю методів вимірювання кількості теплоти, що виділяється або поглинається в деякому процесі (фізичному, хімічному чи біологічному), а також вимірювання самого теплового потоку. Ці калориметри оснащені датчиками теплового потоку (наприклад, термоелектричними модулями), що вимірюють теплову потужність. Бомбовий калориметр незамінний для аналізу енергетичної цінності палив, харчових продуктів, піротехнічних та вибухових речовин.

## II. Схематичний аналіз основних напрямків застосування мікрокалориметрії в матеріалознавстві:



## III. Приклади практичного застосування мікрокалориметрії в матеріалознавстві

### 1. Вивчення фазових переходів

*Температури фазових переходів:* точне визначення температур плавлення, кристалізації, склування, поліморфних перетворень, ефекту Кюрі тощо. Це критично важливо для металів, сплавів, полімерів, кераміки та композитів. До прикладу, досліджували температуру Кюрі і теплоту фазового переходу у матеріалах  $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ , [9]. Визначені параметри перевіряли або за температурною залежністю діелектричної

проникності, або за термодинамічним методом. Виявили, що мікрокалориметрія є корисним інструментом для вивчення явищ фазового переходу в сегнетоелектричних перовскітах. В роботі [10] вивчали гранульовані мікрокапсули з фазозмінним матеріалом (PCM) BASF Micronal DS5038 X, застосовуючи термічний аналіз: термогравіметрію (ТГ) та DSC в діапазоні температур від  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $55\text{ }^{\circ}\text{C}$  або  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , що відповідає двом окремим діапазонам фазового переходу наповнювача. Використовувалися швидкості нагрівання/охолодження від 1 до  $10\text{ K}\cdot\text{хв}^{-1}$ . Визначено ентальпію, температури початку/кінця фазових переходів та температурні залежності питомої теплоємності.

*Теплоти фазових переходів:* кількісне визначення ентальпії фазових переходів дає уявлення про енергетику процесу, що важливо для термодинамічного моделювання та прогнозування поведінки матеріалів у різних ситуаціях. Для виявлення фазового розділення в мембранах застосовують нанометрові методи, такі як малокутове розсіювання нейтронів, доповнене мікрокалориметрією для визначення фазового складу та доменної структури. У роботі [11] досліджено співіснування солідус-ліквідус фаз у суміші насичених ліпідів, що показало перекриття граничних слідів для багатошарових та одношарових 50 нм везикул.

*Кінетика фазових переходів.* Вивчення швидкостей та механізмів фазових перетворень (таких як кристалізація полімерів або загартування/відпуск металів) дозволяє оптимізувати обробку матеріалів. Фазові переходи є ключовим фактором для зміни механічних чи електронних властивостей матеріалів. Розуміння термодинаміки та кінетики цих переходів лежить в основі сучасного матеріалознавства. Кінетику фазових переходів досліджують шляхом вимірювання теплового потоку, а мікрокалориметрія дозволяє моніторити їх у реальному часі, надаючи уявлення про енергетику процесу.

Кінетику фазових перетворень  $\alpha\rightleftharpoons\beta$  у сплаві Ti–4.4 мас.% Ta–1.9 мас.% Nb досліджено у роботі [12] за допомогою ізохронної DSC в діапазоні швидкостей нагрівання/охолодження  $3\text{--}99\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{хв}^{-1}$ . Встановлено, що перетворення  $\alpha\rightarrow\beta$  є дифузійно-керованим, а зворотне – контрольованим на межі розділу. Визначені термокінетичні параметри дозволили побудувати діаграми безперервного нагрівання/охолодження, що корисно для вибору параметрів виробництва та термічної обробки сплаву. У роботі [13] досліджено сегнетоелектричний фазовий перехід у титанаті барію під тиском за допомогою DSC та теорії Ландау-Гінзбурга, демонструючи інноваційний метод теплових вимірювань. Експериментально визначено та теоретично підтверджено нову трикритичну точку, що характеризує зміну фазового переходу. Збільшення глибини гартування розширює діапазон тиску для полідоменної структури та звужує (аж до зникнення при  $p = 145\text{ МПа}$ ,  $T = 395\text{ К}$ ) для монодоменної. Тобто тиск під час гартування може використовуватися для керування фізичними властивостями перовскітного матеріалу. У дослідженні [14] за допомогою DSC проаналізовано поведінку та кінетику фазового переходу цирконієвих сплавів за наявності неізотермічних умов. Температуру фазового переходу досліджували на DSC кривих. Виявили її залежність від швидкості нагрівання. За допомогою DSC вимірювали і зміну ентальпії сталі 1035 під час фазового перетворення за різних швидкостей охолодження [15]. Результати показали, що значення

енергії активації процесу фазового перетворення змінювалося залежно від фракції перетворення, а функції механізму процесу перетворення відрізняються в різних температурних діапазонах.

Моделювання за рівнянням ЖМАК [16] показало відповідність DSC-даним кінетики мартенсит-аустенітного перетворення у високотемпературних сплавах Ni-Ti-Hf з пам'яттю форми, отриманим при чотирьох швидкостях нагрівання. Встановлено, що швидкість нагрівання регулює ентальпії перетворення, дозволяючи контролювати параметри фазового переходу. У дослідженні [17] методом DSC проаналізовано циліндричні стрижні з мартенситно-старіючої сталі Fe-Cr-Ni-Al, виготовлені лазерним порошковим наплавленням. При безперервному нагріванні з різними швидкостями ідентифіковано піки теплового потоку, що відповідають фазовим перетворенням преципітації та реверсії аустеніту. Визначено температури початку та кінця цих перетворень.

## 2. Визначення теплоємності та теплових властивостей

*Питома теплоємність ( $C_p$ ).* Точне вимірювання питомої теплоємності матеріалів у широкому температурному діапазоні є важливим для розрахунків теплообміну, проектування теплових систем та моделювання поведінки матеріалів.

*Температуропровідність та теплопровідність.* Безпосереднє вимірювання теплоємності та теплових потоків може бути використане в поєднанні з іншими методами для визначення теплопровідності.

У дослідженні [18] за допомогою вдосконаленого мікрокалориметра RD496-III розроблено формулу для визначення питомої теплоємності тринадцяти твердих сполук із загальним відхиленням у межах 1.0 %. Для вимірювання питомої теплоємності асфальтобетону розроблено спеціальний калориметричний пристрій [19].

У статті [20] представлено метод безперервного вимірювання теплових імпульсів для одночасного аналізу споживання тепла  $Q$  та теплоємності  $C_p$  в рідинах, що дозволяє подолати складнощі, пов'язані з коливаннями  $C_p$  під час випаровування води. Метод полягає у безпосередньому нанесенні 400 нл краплі зразка на мікрокалориметр, який багаторазово нагрівається світлодіодним (LED) випромінюванням (імпульси 100 мс, повторення 10 с), з одночасним вимірюванням температурної реакції. Робота [21] представляє новий підхід для точнішого ( $\pm 1-2\%$ ) та відтворюванішого вимірювання питомої теплоємності  $C_p$  (Дж  $K^{-1} g^{-1}$ ) матеріалів за допомогою DSC.

## 3. Дослідження хімічних реакцій у матеріалах

Калориметрія використовується і для вимірювання змін ентальпії під час хімічних процесів. Калориметричним методом досліджуються: 1) *кінетика реакцій* - вимірювання теплових ефектів, що супроводжують хімічні реакції (полімеризація, розкладання, окислення, корозія); 2) *стабільність матеріалів* – вивчення термічної стабільності матеріалів може виявити початок деградації, яка супроводжується виділенням або поглинанням тепла; 3) *реакції на поверхні* - вивчення адсорбції/десорбції газів або рідин на поверхнях матеріалів (наприклад, у каталізаторах, сорбентах) для отримання інформації про енергію зв'язку та механізми взаємодії.

Нова установка для аналізу теплоти безперервних одно- та багатофазних реакцій представлена у роботі [22]. Принцип базується на вимірюванні реального теплового потоку з роздільною здатністю 10 мВт. Окрім змішування етиленгліколю з водою, досліджено промислово значущі екзотермічні процеси: нітрування фенолу, відновлення нітробензолу, а також інші окисно-відновні реакції. Комерційний калориметр ChemiSens CRA202 модифікований скляним статичним змішувачем та мікрореактором, дозволяючи об'єми до 5.5 мл. Експерименти проводилися подачею окремих потоків рідини або газу за допомогою насосів, змішуючи їх у термостатованій зоні калориметра.

Методику калориметричних вимірювань зміни температури, спричиненої теплообміном між об'єктами або речовинами під час хімічної реакції, описано у книзі [23]. Представлено методи вимірювання змін ентальпії  $\Delta H$  хімічних процесів. Вимірювання теплового потоку можуть проводитися за допомогою калориметра постійного тиску (пряме отримання  $\Delta H$ ) або бомбового калориметра (для ентальпій згоряння при постійному об'ємі).

У роботі [24] повідомляється про створені масиви калориметричних датчиків, здатні вимірювати зразки нанометрової товщини зі швидкостями до 105 К/с, що підходить для дослідження складних матеріалів за допомогою комбінаторного підходу на основі розпиленних тонких плівок та обчислювального моделювання. Нанокалориметрія ідеальна для оцінки кінетики твердофазних та газоподібних реакцій, продемонстровано її використання у багатошарових матеріалах Zr/V та Zr/V<sub>4</sub>C. Показано можливості нового ізотермічного калориметричного датчика, що застосовується у біофізиці при дослідженні енергетики активного гелю мікротрубочок, керованого молекулярними двигунами.

Одночасне визначення ентальпії змішування та реакції у мілімасштабному проточному калориметрі безперервної дії досліджено у роботі [25], що важливо для оцінки безпеки хімічних процесів. У зв'язку зі зростаючим попитом на літій-іонні акумулятори та ризиком їх теплового вибуху, калориметричним методом досліджується кінетика розкладання [26]. Експериментальні дані покращують апроксимаційні моделі процесу.

#### 4. Дослідження дефектів та структурних змін

*Дефекти кристалічної ґратки* визначаються шляхом вимірювання енергії, пов'язаної з утворенням, міграцією або анігіляцією точкових дефектів (вакансій, інтерстиціалів) та дислокацій у кристалічних матеріалах. *Процеси старіння* вивчаються через дослідження тонких теплових ефектів, пов'язаних зі старінням матеріалів (наприклад, полімерів, сплавів), які можуть свідчити про зміну їхньої структури та властивостей [27]; *Радіаційні дефекти* виявляють шляхом вивчення енергії, яка виділяється або поглинається при утворенні та відпалі радіаційних дефектів у опромінених матеріалах, що є критично важливим для ядерної енергетики.

У роботі [28] відзначено доступність високотемпературних калориметрів Кальве, покращення обладнання для термічного аналізу та можливість точних криогенних вимірювань теплоємності міліграмових зразків. Вивчення вогнетривких керамічних

матеріалів ускладнене через їхню нереактивність, складні структури, багатокомпонентний склад, нестехіометрію та явища порядку-безладу.

Для вогнетривкої кераміки та мінералів ефективним є використання розплавлених оксидних розчинників при 700–800 °С. У роботі [29] методом операндо калориметрії досліджено сполуку зсувної фази Ведслі-Рота ( $W_{0.2}V_{0.8}$ )<sub>3</sub>O<sub>7</sub> – перспективний матеріал для швидкозарядних електродів. Калориметричний аналіз показав, що синтезовані наночастинки мають нижчий іонний опір, здатні вмещувати більше літію, а інтеркаляція літію в них кінетично більш сприятлива.

Кінетику аморфних дефектних фаз, локалізованих на межах зерен, за допомогою надшвидкої DSC при високих температурах та швидкостях сканування досліджено у роботі [30]. Матеріали цілеспрямовано обробляли відпалом/гартуванням. Поглибили розуміння процесів на межах зерен, що має потенційне значення для проектування та оптимізації передових матеріалів. У роботі [31] для високоточної та ефективної характеристики теплофізичних параметрів, пов'язаних з мартенситним перетворенням у сплавах з пам'яттю форми, запропоновано використовувати модульовану DSC, що дозволяє виявити зворотну та незворотну частини теплових подій під час МП та отримати корисні теплові параметри.

## 5. Дослідження полімерів

Мікрокалориметрія є цінним методом дослідження полімерів, який надає уявлення про їхню енергетику та взаємодію. Вона дозволяє вивчати такі явища, як адсорбція полімерів, фазові переходи та вплив добавок, пропонуючи детальне розуміння поведінки полімерів. Зокрема визначення температури склування, яка є важливою характеристикою аморфних полімерів; вивчення процесів кристалізації, плавлення, поліморфних переходів та їхньої кінетики в кристалічних і напівкристалічних полімерах; моніторинг теплового ефекту полімеризації, що дозволяє контролювати процес та оптимізувати умови синтезу; виявлення теплових ефектів змішування або фазового розділення в полімерних сумішах.

У статті [32] представлено інтегрований мікрофлюїдний тепловий датчик для характеристики теплових властивостей нанолітрових рідин та тонких полімерних плівок. Пристрій, що складається з полікремнієвого нагрівача та мікротермобатарей на термоізолюваній мембрані, дозволяє проводити калориметричні вимірювання змінного струму для визначення теплопровідності рідин та п'яти типових полімерів. У роботі [33] представлені ІТС експерименти для вимірювання теплоти адсорбції поліетиленгліколю на непористих наночастинках кремнезему, що дозволило визначити ізотерму адсорбції та виявити вплив температури і молекулярної маси на параметри взаємодії. У огляді [34] висвітлено останні розробки у застосуванні DSC для фізико-хімічного аналізу полімерних матеріалів.

Проблема повільної деградації пластику та небіорозкладності органічних сполук є значним екологічним ризиком. У дослідженні [35] мікрокалориметричний аналіз показав, що 1 % екстракт розмарину підвищує біорозкладність поліетиленових плівок,

знижуючи ступінь їх кристалічності. З розвитком адитивного виробництва актуальним є розширення бібліотеки матеріалів. У лазерному порошковому наплавленні, де використовуються термопласти, можна застосовувати і порошкоподібні термореактивні полімери. Для оцінки їх сумісності у роботі [36] порівнюється поведінка затвердіння комерційного поліефірного порошкового покриття як модельного матеріалу за допомогою DSC та швидкої скануючої калориметрії (FSC) при швидкостях нагрівання від 5 до 7500 °C/хв. Обидва методи виявили екзотерми затвердіння. У дослідженні [37] різними методами, в тому числі і DSC, вивчено термічні властивості та піролізний розклад бавовняних волокон, модифікованих силанізацією та сульфатуванням-фосфорилуванням. Результати важливі для застосування модифікованих бавовняних волокон у вогнестійких матеріалах.

Метод мікрокалориметрії та метод термічного аналізу використовували для дослідження бітуму БНД 70/100 та полімермодифікованих бітумів на його основі. Виявлено вплив окремих полімерів на структурну організацію бітуму та на його стійкість до термічної деградації, що має великий вплив на експлуатаційні характеристики [38].

## **6. Вивчення адсорбційних та поверхневих явищ**

*Адсорбційна мікрокалориметрія* – вимірювання теплоти адсорбції газів або рідин на поверхнях матеріалів, яке дає інформацію про природу та міцність зв'язку між адсорбатом і поверхнею, а також про кількість активних центрів. Дослідження теплових ефектів змочування поверхні рідинами, є важливим для розуміння адгезії, сумісності матеріалів та процесів утворення покриттів.

У огляді [39] висвітлено ключову роль мікрокалориметрії у дослідженні взаємодій на межі розділу тверда речовина-рідина. Мікрокалориметрія надає важливу термодинамічну інформацію, що допомагає зрозуміти спрямованість та обмеження взаємодій. Розглянуто поширені методи, такі як DSC, ІТС та імерсійна мікрокалориметрія. Обговорюються фактори, що впливають на зміну ентальпії, та специфічні застосування мікрокалориметрії у вивченні різних процесів зв'язування тверда речовина-рідина і зазначається, що значний обсяг інформації щодо взаємодії твердих речовин і рідин ще чекає на дослідження за допомогою калориметрії.

У дослідженні [40] визначено текстурні параметри зразків оксиду графену (GO) та графіту (Gr). Розподіл розмірів пор оцінювався за допомогою математичного моделювання. Результати порівнювали з ентальпіями занурення, отриманими з використанням молекул різного кінетичного діаметра (0.272–1.50 нм). Показано, що калориметричний метод надає результати, порівнянні з даними ізотерм адсорбції N<sub>2</sub> при 77 К.

У зв'язку з необхідністю скорочення викидів CO<sub>2</sub>, досліджуються шаруваті подвійні гідроксиди та їхні похідні як перспективні адсорбенти CO<sub>2</sub> завдяки низькій вартості, легкому синтезу, високій сорбційній здатності та поверхневій основності. Адсорбційна калориметрія [41] дозволила встановити лінійну кореляцію між поверхневою основністю отриманих змішаних оксидів та їхньою сорбційною здатністю до CO<sub>2</sub>.

За допомогою мікрокалориметра досліджено затвердіння ціаноакрилатного клею.

Вивчався вплив утворення зазору та адсорбції кислотного стабілізатора клею різними металевими та скляними підкладками [42].

## 7. Дослідження біоматеріалів та м'яких матеріалів

Мікрокалориметрія – це потужний метод дослідження як біоматеріалів, так і м'яких матеріалів завдяки здатності вимірювати тепловий потік, пов'язаний з різними процесами, що дає уявлення про властивості матеріалів, молекулярні взаємодії та стабільність з часом.

*Взаємодії біомолекул з матеріалами.* Вивчення теплових ефектів взаємодії білків, нуклеїнових кислот чи ліпідів з поверхнями біоматеріалів має вирішальне значення для розробки імплантатів, систем доставки ліків та біосенсорів. ІТС є ключовим методом для розуміння взаємодії біомолекул та наночастинок, що є фундаментальним для біомедичних, екологічних та токсикологічних застосувань [43]. ІТС кількісно визначає термодинамічні параметри міжмолекулярних взаємодій *in situ*, інформує про спорідненість зв'язування, механізм взаємодії ( $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$ ) та стехіометрію зв'язування. Це покращує механістичне розуміння утворення білкової корони навколо наноматеріалів у біологічному середовищі. У міні-огляді [44] показано, що наноматеріали з гідрофільною поверхнею, без сильного заряду та зі стеричною стабілізацією, демонструють найслабші та найменш неспецифічні взаємодії з білками, що робить їх найперспективнішими для формування контрольованої білкової корони. Потенційне застосування ІТС та проточної калориметрії для вивчення конкретних проблем та взаємозв'язків адсорбційної поведінки білків та різних факторів, що на неї впливають, вивчається в роботах [45, 46]. Огляд [47] спрямований на поглиблення розуміння біомолекулярних взаємодій, шляхом використання методу ІТС для термодинамічної характеристики двох важливих біоматеріальних систем: самоскладання пептидів та необростаючих полімермодифікованих поверхонь. Розуміння молекулярних основ специфічності та розпізнавання між білками та лігандами є ключовою метою сучасної молекулярної біології. Найбільш доступною термодинамічною величиною для білка, що переходить у зв'язаний стан, є ентальпія [48].

*Стабільність біоматеріалів.* Передбачає моніторинг термічної стабільності біоматеріалів, гідрогелів, ліпосом. У повідомленні [49] розглянуто застосування квазіізотермічної модульованої диференціальної скануючої калориметрії (QiMDSC) для аналізу біоматеріалів м'яких тканин та їхніх механізмів зшивання, зокрема з використанням глутаральдегіду (Glut). QiMDSC, варіація традиційної DSC), вже використовується для аналізу поліморфних перетворень у фармацевтичній та харчовій промисловості.

Книга «Біоматеріали: від проектування карусельних матеріалів до оптимізації імплантатів» представляє використання DSC у дослідженнях, що стосуються біоматеріалів та їх модифікацій [50]. Зокрема йдеться про дослідження: 1) хімічно індукованого зшивання пептидних фібрил для створення каркасів полімерних частинок та макрофагів; 2) вивчення покриття, що складається з тіол-термінованого самоорганізованого моношару та іммобілізованого низькомолекулярного гепарину

(LMWH), для локального запобігання утворенню згустків крові на поверхні діоксиду титану (TiO<sub>2</sub>) у двигуні лівого шлуночкового допоміжного пристрою; 3) оптимізація матеріалу для інтраокулярних лінз з високим показником заломлення та гідрофобністю.

## **8. Контроль піротехнічних та вибухових речовин методом мікрокалориметрії**

Мікрокалориметрія є важливим інструментом для контролю якості, безпеки та стабільності піротехнічних та вибухових речовин (ВР). Вона дозволяє вивчати теплові зміни, що відбуваються у цих речовинах під час хімічних реакцій та при фазових перетвореннях і отримувати критично важливу інформацію. Переваги мікрокалориметрії для контролю ВР: 1) висока чутливість, тобто здатність виявляти навіть незначні теплові зміни, що особливо важливо для моніторингу повільних процесів розкладання або взаємодії; 2) невеликі розміри зразків – аналізуються дуже малі кількості речовини (міліграми), що підвищує безпеку проведення експериментів; 3) контрольовані умови – можливість проведення вимірювань в умовах точно контрольованої температури, тиску, газового середовища; 4) універсальність – застосування різних режимів вимірювань (ізотермічний, динамічний).

Розглянемо основні застосування мікрокалориметрії у контролі піротехнічних та ВР.

*1. Оцінка термічної стабільності та довговічності* полягає у визначенні температури екзотермічного розкладання, що є ключовим показником для оцінки стабільності та безпечного зберігання ВР. Шляхом ізотермічних або динамічних вимірювань отримують кінетичні параметри (енергію активації, передекспоненційний множник) реакцій розкладання, що дозволяє прогнозувати термін служби та умови безпечного зберігання матеріалів. Дослідження зразків ВР при підвищених, але безпечних температурах, дають змогу моделювати процеси старіння та оцінювати їхній вплив на стабільність і властивості. Наявність невеликих кількостей нестабільних домішок може суттєво вплинути на термічну стабільність ВР, мікрокалориметрія може виявити ці аномалії у тепловому профілі.

*2. Оцінка сумісності компонентів:* піротехнічні та вибухові суміші часто складаються з кількох компонентів. Мікрокалориметрія дозволяє виявити небажані хімічні реакції або фізичні взаємодії між ними. Оцінка безпеки зберігання передбачає виявлення екзотермічних реакцій між компонентами задовго до небезпечних температур, що дозволяє оцінити ризики та зробити склад ВР безпечнішим.

*3. Контроль якості сировини та готової продукції:* кожен вибуховий матеріал або піротехнічний компонент має унікальний тепловий відбиток (температури плавлення, розкладання, фазових переходів). Це дозволяє використовувати мікрокалориметрію для швидкої ідентифікації та перевірки чистоти сировини; порівняння термограм досліджуваних зразків з еталонними даними дозволяє перевірити відповідність продукції встановленим стандартам якості та безпеки.

*4. Вивчення кінетики горіння та вибуху (початкові стадії):* незважаючи на те, що мікрокалориметрія не вимірює саму швидкість детонації, вона може надавати дані про початкові, повільніші реакції, що передують горінню або вибуху.

*5. Розробка нових складів ВР.* Дослідження теплових ефектів дозволяє оцінювати вплив

різних добавок, сполучних речовин або модифікаторів на стабільність і термічну поведінку нових ВР і допомагає у вивченні енергетичних аспектів хімічних перетворень у ВР.

Стаття [51] є вступом до термічного аналізу (включаючи DSC) ВР та порохів, охоплюючи такі параметри, як теплоємність, масові втрати, температури початку реакцій та ентальпії. В рамках проекту A95KL486 (на запит DMKL) створено базу даних характеристик вибухових та паливних речовин. Для цього дослідили 16 ВР, 5 паливних речовин та 4 полімери за допомогою DSC та ДТА/ТГ. Були визначені ключові параметри (теплоємність, втрата маси, температура початку, ентальпії), які є орієнтиром для контролю якості нових зразків та можуть бути використані як вхідні дані для моделювання інших експериментів. За допомогою DSC та ТГ також можна визначити сумісність ВР з різними полімерами відповідно до STANAG 4147 – одного з військових стандартів країн-членів НАТО, що обмежується дослідженням хімічної сумісності компонентів боєприпасів з ВР і не охоплює процедури та вимоги щодо запобігання невідповідності з інших причин [52].

Контроль стану пороху здійснюється шляхом вивчення його термічної поведінки або визначення кількості стабілізатора, що залишився. Це особливо важливо для порохів на основі нітроцелюлози, які є нестабільними. Причинами аварій часто стають старий матеріал, екстремальні умови зберігання або поєднання цих факторів. Сучасні методики випробувань прагнуть якомога точніше відтворити реальні умови зберігання. Для таких досліджень оптимальним методом є калориметрія теплового потоку [53]. Стаття [54] присвячена вивченню термічного розкладу чорного пороху з використанням різноманітних термічних методів, в тому числі і DSC. Екзотермічні реакції спостерігалися при температурах до 230 та 140 °С в інертному та окислювальному середовищах відповідно. У [55] для вивчення термічної поведінки композитного модифікованого двоосновного пороху з RDX використовувався мікрокалориметр Кальве. Застосування мікрокалориметрії для тестування сумісності ВР та інших матеріалів, а також для тестування стабільності піротехнічних матеріалів в різних умовах детально розглядається у роботах [56, 57, 58]. Повідомляється, що мікрокалориметрія використовується в лабораторіях вибухових речовин Vofors вже понад 10 років, головним чином для випробувань на сумісність ВР та інших матеріалів, а також для випробування стабільності зберігання піротехнічних виробів за різних умов навколишнього середовища.

У статті [59] досліджено хімічну сумісність двох типів палива з двома типами полімерних матеріалів, використовуючи калориметрію теплового потоку, DSC і інші методи (згідно зі STANAG 4147). Були визначені та порівняні криві теплового потоку для палива, полімерів та їх сумішей, розраховано вироблену енергію та встановлено показники абсолютної та відносної сумісності. Ступінь хімічної нестабільності сильно залежить від хімічної структури ВР – ароматичні та аліфатичні нітросполуки, вторинні нітраміни та органічні азиди є відносно стабільними, тоді як аліфатичні нітратні ефіри мають значно нижчу стабільність. Швидкість старіння ВР може бути значно прискорена реакціями несумісності між ВР та контактними матеріалами [60].

Для енергетичних матеріалів та їх добавок (оболонки, сполучні речовини) сумісність є критично важливою, оскільки несумісність створює додаткові ризики при поводженні та зберіганні боєприпасів. Відповідно до стандарту НАТО було проведено порівняння кількох тестів на сумісність. Різними методами, в тому числі і DSC, досліджували великий набір енергетичних матеріалів (одно- та двоосновні палива, вибухові речовини: RDX, PETN, HMX, TNT) та добавок (тефлон, поліпропілен, самозаймана оболонка, інгібітори). Ці дослідження є ключовими для безпеки та терміну служби [61].

Використання DSC для вимірювання характеристик термічного розкладання високоенергетичних матеріалів та отримання кінетичних параметрів показано в [62]. Метод мікрокалориметричного тестування сумісності компонентів горючих матеріалів та ливарних композиційних ВР базується на зміні потужності при окремому вимірюванні різних матеріалів, що контактують, та їх суміші під час ізотермічної обробки [63]. Аналіз військових ВР в плані термічної стійкості в залежності від їх складу розглядається в [64]. В роботі [65] показано застосування DSC для вивчення сумісності окремих ВР з різними полімерними матеріалами, що є важливим аспектом для безпечного зберігання та використання, а для оцінки сумісності між спостережуваними матеріалами був використаний як критерій стандарт STANAG4147.

Стаття [66] відображає використання DSC для оцінки термічних небезпек нітроалканів, які є класом сполук, пов'язаними з ВР. Тут також згадуються кореляції DSC-даних з потенційною здатністю до розповсюдження вибуху. Про використання DSC для дослідження терміну придатності енергетичних матеріалів з використанням динамічних DSC-термограм, що є більш швидкою та економічною альтернативою стандартним методам дослідження старіння, повідомляється в роботі [67]. В оглядовій статті [68] обговорюється використання DSC для дослідження термічних властивостей енергетичних матеріалів, включаючи розкладання та кінетику, а також проблеми, які можуть виникнути при інтерпретації даних. Дослідження [69], що відбувалося з використанням DSC, заповнює прогалину в знаннях про вплив старіння ВР внаслідок низьких доз опромінення та є критично важливим для встановлення безпеки поводження з ними після впливу іонізуючого випромінювання. DSC для всіх зразків не показала суттєвих змін після опромінення.

Стаття [70] є прикладом дослідження *нових наноенергетичних композитів*, де для вивчення термічного розкладу та кінетики використовуються різні методи, включаючи DSC. Показано, що розроблений наноенергетичний композит на основі наноструктури нітрованої целюлози може слугувати перспективним кандидатом для практичного застосування в твердих ракетних паливах та композиційних вибухових речовинах. В роботі [71] обговорюється стандартизація температур термічного розкладу за допомогою DSC при різних швидкостях нагрівання енергетичного матеріалу. Методологія DSC є центральною в дослідженні, що робить її актуальною для розуміння сучасних підходів.

Піротехнічні склади – це енергетичні матеріали, виготовлені з реакційноздатної комбінації гранульованих відновників із гранульованими окислювачами. Через нові міжнародні стандарти, такі як REACH, багато компонентів піротехнічних складів

необхідно замінити, тому необхідно дослідити взаємодію між складовими. Статті [72, 73] стосуються вивчення важливих параметрів характеристик заданого піротехнічного складу методом DSC. Термічна та ударна чутливість піротехнічних складів, що містять перхлорат калію, алюміній та графіт вивчалася групою дослідників [74]. Для вивчення термічної чутливості використовували одночасно DSC і ТГА. Хімічні реакції піротехніки утворюють велику кількість тепла в замкнутій системі та призводять до теплового вибуху. Хоча існує безліч методів теплових вимірювань для характеристики небезпечної природи піротехнічних сумішей, калориметрія з прискорювальною швидкістю (ARC) є єдиною адіабатичною та універсальною калориметрією, яка дає достовірні дані. Дані ARC можна використовувати для встановлення граничних температур і тиску для безпечної експлуатації, зберігання та транспортування піротехніки [75, 76, 77, 78].

Про дослідження іонних рідин інструментами термічного аналізу, а саме термогравіметричного аналізу та DSC повідомляється в роботі [79]. Їх термічна стабільність є важливим фактором у багатьох потенційних застосуваннях, таких як рідини для теплопередачі, електроліти в акумуляторах та високотемпературні мастила.

В роботі [80] повідомляється про конструювання мікрокалориметра типу RD496-II для вимірювання теплопровідності таблеток пального та ВР. Було визначено дві константи приладу та теплопровідність семи матеріалів. Для визначення хімічної сумісності компонентів боєприпасів з вибуховими речовинами та ракетним паливом використовували ізотермічну мікрокалориметрію, паливо досліджувалося протягом 168 годин при температурі 85 °C [81]. Дослідження [82] демонструє пряме застосування ізотермічної мікрокалориметрії для вивчення впливу температури та стабілізаторів на теплогенерацію у порохах, що є критичним для оцінки їхньої довговічності. Методом ізотермічної мікрокалориметрії досліджувалось двокомпонентне кулькове паливо К 6210 в залежності від різних методів підготовки зразків та атмосфери над паливом [83].

Поведінку старіння піротехнічної суміші магнію та калію нітрату було досліджено при температурі 50°C та відносній вологості 65 % за допомогою ізотермічної калориметрії теплового потоку [84]. Вимірювання проводилися на повітрі та в інертному середовищі. Також вплив процесу старіння на піротехнічну реакцію було досліджено за допомогою високотемпературної DSC в умовах займання та модульованої температурної DSC.

Калориметрія також використовується як метод неруйнівного аналізу для визначення вихідної потужності тепловиділяючих ядерних матеріалів та ін. [85], для вимірювання швидкості ядерного нагрівання всередині реактора [86, 87].

Слід зауважити, що мікрокалориметрія, хоч і є потужним, проте не є єдиним методом контролю ВР та піротехніки. Вона надає інформацію про термодинамічні та кінетичні аспекти їхньої поведінки, але не замінює випробувань на чутливість до удару, тертя, іскри, а також прямих випробувань на детонаційні характеристики. Мікрокалориметрія є частиною комплексного підходу до оцінки безпеки та властивостей піротехнічних та вибухових матеріалів.

## Висновок

Мікрокалориметрія – це високочутлива аналітична техніка, яка вимірює дуже малі зміни тепла, що супроводжують хімічні та фізичні процеси в реальному часі і є незамінним інструментом для фундаментальних і прикладних досліджень у матеріалознавстві, надаючи унікальну термодинамічну та кінетичну інформацію про поведінку матеріалів. Ця інформація дозволяє дослідникам отримувати глибокі знання про властивості матеріалів, їхню стабільність, взаємодії та реакційну здатність. Мікрокалориметрія дозволяє зрозуміти енергетичну природу процесів у матеріалах, керувати їхніми властивостями та розробляти нові сполуки, сплави, полімери й наноструктури з прогнозованими характеристиками. У міру удосконалення можливостей мікрокалориметрів ця галузь розширюватиметься, процвітатиме та продовжуватиме доводити свою корисність.

## Інформація про авторів

Лисько В.В. – Кандидат фізико-математичних наук, виконувач обов'язків директора Інституту термоелектрики.

Микитюк О.Ю. – Кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри медичної та біологічної фізики та медичної інформатики.

## Література

1. Anatyshuk L.I. (1998). Thermoelectricity. Vol.1. Physics of Thermoelectricity. Kyiv, Chernivtsi: Institute of Thermoelectricity. 376 P
2. Anatyshuk L.I. (2003). Thermoelectricity. Vol. 2. Thermoelectric power converters. Kyiv, Chernivtsi: Institute of Thermoelectricity. 348 P.
3. Anatyshuk L.I. (2007). Current status and some prospects of Thermoelectricity. *J. Thermoelectricity*, 2, 7–20.
4. Kobylanskyi R., Lysko V., & Boychuk V. (2024). Computer-aided design of thermoelectric microcalorimetric sensors. *Journal of Thermoelectricity*, (1-2), 97–112. <https://doi.org/10.63527/1607-8829-2024-1-2-97-112>.
5. Schubert F., Gollner M., Kita J., Linseis F., & Moos R. (2016). Optimization of a sensor for a Tian–Calvet calorimeter with LTCC-based sensor discs. *J. Sens. Sens. Syst.*, 5(2), 381–388. <https://doi.org/10.5194/jsss-5-381-2016>.
6. Kobylanskyi R., Prybyla A., Konstantynovych I., & Boychuk V. (2022). Results of experimental research on thermoelectric medical heat flow sensors. *Journal of Thermoelectricity*, (3-4), 68–81. <https://doi.org/10.63527/1607-8829-2022-3-4-68-81>
7. Anatyshuk L., Kobylanskyi R., Lysko V., Prybyla A., Konstantynovych I., Kobylanska A., Boychuk V. (2023). Method of calibration of thermoelectric sensors for medical purposes. *Journal of Thermoelectricity*, (3), 37–49. <https://doi.org/10.63527/1607-8829-2023-3-37-49>.
8. Kobylanskyi R., Lysko V., Prybyla A., Konstantynovych I., Kobylanska A., Bukharaeva N., & Boychuk V. (2023). Technological modes of manufacturing medical

- purpose thermoelectric sensors. *Journal of Thermoelectricity*, (4), 49–63. <https://doi.org/10.63527/1607-8829-2023-4-49-63>
9. Radecka M., Rekas M. (2007). Microcalorimetry studies of phase transitions in  $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ . *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 88. 10.1007/s10973-006-8131-z.
  10. Omen Ł, Panas A.J., Szczepaniak R., Dudziński A. Microcalorimetric analysis of granular microencapsulated phase change material including the effects of thermal cycling. *Thermochimica Acta*, Volume 748, June 2025, 180001. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2025.180001>.
  11. Krzyzanowski N., Porcar L, Perez-Salas U. A Small-Angle Neutron Scattering, Calorimetry and Densitometry Study to Detect Phase Boundaries and Nanoscale Domain Structure in a Binary Lipid Mixture. *Membranes* 2023, 13(3), 323; <https://doi.org/10.3390/membranes13030323>.
  12. Behera M., Raju S., Mythili R. *et al.* Study of kinetics of  $\alpha \leftrightarrow \beta$  phase transformation in Ti–4.4 mass% Ta–1.9 mass% Nb alloy using differential scanning calorimetry. *J Therm Anal Calorim* 124, 1217–1228 (2016). <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5258-4>
  13. Mazur O., Tozaki K., Yoshimura Y., & Stefanovich L. (2022). Influence of pressure on the kinetics of ferroelectric phase transition in  $\text{BaTiO}_3$ . *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 599(C), 127436. <https://doi.org/10.1016/j.physa.2022.127436>
  14. Liu Jin; Liu Yan; Deng Ai-Lin; Chen Hui; Cheng Zhu-Qing; Zhang Li; Phase transition temperature and non-isothermal kinetics in zirconium alloys by differential scanning calorimetry. *Materials Express*, Volume 13, Number 2, February 2023, pp. 387–394(8). <https://doi.org/10.1166/mex.2023.2332>
  15. Tang D., Zhang Q.Q., Wang F.D., Tan G.L., & Xu C.J. Analysis of Transformation Kinetics of 1035 Steel at Different Cooling Rates. *METALURGIJA*, 62 (2023), 2, 204–206. <https://hrcak.srce.hr/file/419876>
  16. Brito G.R.F., Castro W.B., & Soares R.L. (2024). Effect of Heating Rate on the Kinetics of Martensitic Transformation of Ni-Ti-Hf alloys using Differential Scanning Calorimetry (DSC). *Mat. Res.* 27. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2023-0426>
  17. Fabian R., & Hadadzadeh A. (2022). Phase Transformation Kinetics in Laser-Powder Bed Fused Fe-Cr-Ni-Al Maraging Stainless Steel. Available at SSRN: <https://ssrn.com/abstract=4156053> or <http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.4156053>
  18. Ge Hong-Guang & Jiao Bao-Juan & Shuai, Qi & Liu, Ming-Yan & Chen, San-Ping & Hu, Rong-Zu & Gao, Sheng-Li. (2005). Determination of the Specific Heat Capacity of  $\text{RE}(\text{Et}_2\text{dtc})_3(\text{phen})$  by Microcalorimetry. *Chinese Journal of Chemistry - CHINESE J CHEM*. 23. 1495-1498. 10.1002/cjoc.200591495.
  19. Demirtürk Duygu & Ozturk Hande & Güler Murat. (2023). Using Calorimetry-Based Method for Measuring Specific Heat Capacity of Asphalt Concrete. 10.31462/icearc.2023.tra873.
  20. Zhu H., Lu H., Zhang Y., Xu H., Brodský J., Gablech I., Feng J., Yan Q., & Neuzil P. (2024). Concurrent determination of heat and capacity change of a sessile droplet using a single

- measurement. *Sensors and Actuators A: Physical*, 378, 116042. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2024.116042>
21. Wada B.C., Baldwin O.W.M., & Van Hecke G.R. (2023). Heat–Cool: A Simpler Differential Scanning Calorimetry Approach for Measuring the Specific Heat Capacity of Liquid Materials. *Thermo*, 3(4), 537–548. <https://doi.org/10.3390/thermo3040032>
  22. Gabriel Glotz, Donald J. Knoechel, Philip Podmore, Heidrun Gruber-Woelfler, and C. Oliver Kappe. *Organic Process Research & Development* 2017 21 (5), 763–770. DOI: 10.1021/acs.oprd.7b00092
  23. Petrucci R.H., Herring F.G., Madura J.D., & Bissonnette C. (2023). *Petrucci's General Chemistry: Modern Principles and Applications, eBook*. Pearson Higher Ed. 1528 p. [https://books.google.com.ua/books/about/Petrucci\\_s\\_General\\_Chemistry\\_Modern Prin.html?id=m-nMEAAAQBAJ&redir\\_esc=y](https://books.google.com.ua/books/about/Petrucci_s_General_Chemistry_Modern Prin.html?id=m-nMEAAAQBAJ&redir_esc=y)
  24. Vlassak J.J. Calorimetry: An Old Tool Revisited at the Nano-Scale. 2022. <https://mse.rpi.edu/seminars/2022/calorimetry-old-tool-revisited-nano-scale>
  25. Steinemann F.L., Rütli D.P., Moser M. *et al.* Simultaneous determination of enthalpy of mixing and reaction using milli-scale continuous flow calorimetry. *J Flow Chem* 12, 389–396 (2022). <https://doi.org/10.1007/s41981-022-00237-x>
  26. Bhatnagar S., Comerford A., Xu Z., Polato D.B., Banaeizadeh A., & Ferraris A. (2024). Chemical Reaction Neural Networks for fitting Accelerating Rate Calorimetry data. *Journal of Power Sources*, 628, 2025, 235834. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2024.235834>
  27. Pushp M., Lonnermark A., & Vikegard P. (2023). Ageing tests closer to real service conditions using hyper-sensitive microcalorimetry, a case study on EPDM rubber. *Polymer Testing*, 120, 107948. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2023.107948.
  28. Alexandra Navrotsky. New Developments in the Calorimetry of High-Temperature Materials. *Engineering*, 2019, 5(3): 366–371 <https://doi.org/10.1016/j.eng.2019.03.003>.
  29. Sun Woong Baek, Kira E. Wyckoff, Daniel D. Robertson, Matevž Frajnkovič, Yucheng Zhou, Sarah H. Tolbert, Ram Seshadri, and Laurent Pilon. Operando Calorimetry Investigation of Particle Size Effects on Heat Generation in Wadsley–Roth (W<sub>0.2</sub>V<sub>0.8</sub>)<sub>3</sub>O<sub>7</sub>-Based Electrodes. *ACS Applied Energy Materials* 2023 6 (3), 1355-1367. DOI: 10.1021/acsaem.2c03150
  30. Cunningham W.S., Lei T., Howard H.C., Rupert T.J., & Gianola D.S. (2025). Kinetics of Amorphous Defect Phases Measured Through Ultrafast Nanocalorimetry. *Physical Review Letters*, 131(21), 216102. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.131.216102>
  31. Ma S., Zhang X., Zheng G., Qian M., & Geng L. A study on martensitic transformation behavior in shape memory alloys via a modulated differential scanning calorimetry technique. *Appl. Phys. Lett.* 125, 252202 (2024). <https://doi.org/10.1063/5.0240749>
  32. Yuyan Zhang; Srinivas Tadigadapa. Thermal characterization of liquids and polymer thin films using a microcalorimeter. *Appl. Phys. Lett.* 86, 034101 (2005). <https://doi.org/10.1063/1.1850186>
  33. Lalaso V. Mohite, Vinay A. Juvekar, and Jyoti Sahu. *Industrial & Engineering Chemistry*

- Research 2019 58(18), 7495-7510. DOI: 10.1021/acs.iecr.8b04792
34. Joanna Drzeżdżon, Dagmara Jacewicz, Alicja Sielicka, Lech Chmurzyński, Characterization of polymers based on differential scanning calorimetry based techniques, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, Volume 110, 2019, Pages 51-56, <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.10.037>.
  35. Musuc A.M., Doni M., & Popa V.T. (2022). Microcalorimetric Characterization of Polymer Composites Biodegradability. *Engineering Proceedings*, 19(1), 34. <https://doi.org/10.3390/ECP2022-12664>
  36. Malik A. Blackman, Meisha L. Shofner, and Camden A. Chatham. Investigating Fast Scanning Calorimetry and Differential Scanning Calorimetry as Screening Tools for Thermoset Polymer Material Compatibility with Laser-Based Powder Bed Fusion. *ACS Applied Polymer Materials* 2025 7(2), 719-728. DOI: 10.1021/acsapm.4c03052
  37. Mattia Isola, Giovanna Colucci, Aleandro Diana, Agusti Sin, Alberto Tonani, Valter Maurino, Thermal properties and decomposition products of modified cotton fibers by TGA, DSC, and Py-GC/MS, *Polymer Degradation and Stability*, Volume 228, 2024, 110937, <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2024.110937>.
  38. Ganeeva Y.M., Okhotnikova E.S., Yusupova T.N. et al. Thermal characteristics of polymer modified bitumen according to simultaneous thermal analysis and microcalorimetry investigation. *J Therm Anal Calorim* (2025). <https://doi.org/10.1007/s10973-025-14036-8>.
  39. Hu H., Wu J., & Zhang M. (2024). Microcalorimetry Techniques for Studying Interactions at Solid-Liquid Interface: A Review. *Surfaces*, 7(2), 265-282. <https://doi.org/10.3390/surfaces7020018>.
  40. Guerrero-Fajardo C.A., Giraldo L., & Moreno-Piraján J.C. (2020). Graphene Oxide: Study of Pore Size Distribution and Surface Chemistry Using Immersion Calorimetry. *Nanomaterials*, 10(8), 1492. <https://doi.org/10.3390/nano10081492>.
  41. Chaillot D.; Folliard V.; Miehé-Brendlé J.; Auroux A.; Dzene L.; Bennici S. Basic Properties of MgAl-Mixed Oxides in CO<sub>2</sub> Adsorption at High Temperature. *Materials* 2023, 16, 5698. <https://doi.org/10.3390/ma16165698>.
  42. Kevin Raheem, John Cassidy, Anthony Betts, Bernard Ryan, A simple microcalorimetry system to determine the adsorption behaviour of acids in large adhesive bond gaps using base-initiated solution polymerisation of ethyl-2-cyanoacrylate, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Volume 125, 2023, 103424, DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2023.103424
  43. Rixiang Huang, Boris L.T. Lau, Biomolecule-nanoparticle interactions: Elucidation of the thermodynamics by isothermal titration calorimetry, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – General Subjects*, Volume 1860, Issue 5, 2016, Pages 945-956, <https://doi.org/10.1016/j.bbagen.2016.01.027>
  44. Prozeller D., Morsbach S., & Landfester K. (2019). Isothermal titration calorimetry as a complementary method for investigating nanoparticle-protein interactions. *Nanoscale*, 11(41), 19265-19273. DOI: 10.1039/C9NR05790K
  45. Rodler A., Ueberbacher R., Beyer B., & Jungbauer A. (2019). Calorimetry for studying the

- adsorption of proteins in hydrophobic interaction chromatography. *Preparative Biochemistry & Biotechnology*, 49(1), 1–20. <https://doi.org/10.1080/10826068.2018.1487852>
46. Abian O., Vega S., & Velazquez-Campoy A. (2023). Biological Calorimetry: Old Friend, New Insights. *Biophysica*, 3(1), 21–34. <https://doi.org/10.3390/biophysica3010002>
47. Kabiri M., & Unsworth L.D. (2014). Application of Isothermal Titration Calorimetry for Characterizing Thermodynamic Parameters of Biomolecular Interactions: Peptide Self-Assembly and Protein Adsorption Case Studies. *Biomacromolecules*, 15(10), 3463–3473. DOI: 10.1021/bm5004515.
48. O'Brien, Ronan, and John E Ladbury, Isothermal titration calorimetry of biomolecules', in Stephen E Harding, and Babur Z Chowdhry (eds), *Protein-Ligand Interactions: hydrodynamics and calorimetry* (Oxford, 2000; online edn, Oxford Academic, 31 Oct. 2023), <https://doi.org/10.1093/oso/9780199637492.003.0010>, accessed 2 July 2025.
49. K. Joyce, S. Rahmani, Y. Rochev, Quasi-isothermal modulated DSC as a valuable characterisation method for soft tissue biomaterial crosslinking reactions, *Bioactive Materials*, Volume 5, Issue 2, 2020, Pages 428–434. <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2020.03.002>.
50. Armen J.M. (2022). BIOMATERIALS: FROM SCAFFOLD DESIGN TO IMPLANT OPTIMIZATION (Doctoral dissertation, Duquesne University). Retrieved from <https://dsc.duq.edu/etd/2160>.
51. De Klerk WPC (1996). *Thermal analysis of some propellants and explosives with DSC and TG/DTA* (ADA320678). Defense Technical Information Center. <https://apps.dtic.mil/sti/tr/pdf/ADA320678.pdf>.
52. <https://standards.globalspec.com/std/14609978/stanag-4147>.
53. De Klerk WPC (2015). Assessment of stability of propellants and safe lifetimes. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* 40(3):388-393. <https://doi.org/10.1002/prop.201500040>.
54. Turcotte R.; Fouchard R.C.; Turcotte A.-M.; Jones D.E.G. Thermal analysis of black powder. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2003, 73, 105–118. <https://link.springer.com/article/10.1023/A:1025181424038>
55. Liang Xue & Zhao, Feng-Qi & Xing, Xiao-Ling & Xu, Si-Yu & Qing, Pei & Yin, Gao & Rong-Zu, Hu. (2010). Evaluation of Thermal Hazard of Composite Modified Double-base Propellant by Microcalorimetry Method. *Chemical Research in Chinese Universities*. 26(4) [https://www.researchgate.net/publication/268437233\\_Evaluation\\_of\\_Thermal\\_Hazard\\_of\\_Composite\\_Modified\\_Double-base\\_Propellant\\_by\\_Microcalorimetry\\_Method](https://www.researchgate.net/publication/268437233_Evaluation_of_Thermal_Hazard_of_Composite_Modified_Double-base_Propellant_by_Microcalorimetry_Method)
56. Svensson L.G. & Paulsson L.E. & Lindblom Torbjörn. (1990). A Microcalorimetric Study of Temperature and Stabilizer Effects on the Heat Generation in Gun Propellants. 4th Gun Propellant Conference. Mulvala, Australia, 1990. [https://www.researchgate.net/publication/291946415\\_A\\_Microcalorimetric\\_Study\\_of\\_Temperature\\_and\\_Stabilizer\\_Effects\\_on\\_the\\_Heat\\_Generation\\_in\\_Gun\\_Propellants](https://www.researchgate.net/publication/291946415_A_Microcalorimetric_Study_of_Temperature_and_Stabilizer_Effects_on_the_Heat_Generation_in_Gun_Propellants).

57. Svensson L.G. (2009). Ampoule microcalorimetry for stability and Compatibility Testing of Explosives and materials. Engineering, Materials Science, Chemistry.
58. Folly P. (2004). Thermal Stability of Explosives. *CHIMIA*, 58(6), 394–400. <https://ojs.chimia.ch/chimia/article/download/3863/3153/13838>
59. Mirjana Dimić, Bojana Fidanovski, Ljiljana Jelisavac, Vesna Rodić. Analysis of the of Propellants-Polymers Compatibility by Different Test Methods. Scientific Technical Review, 2017, Vol. 67, No.2, pp.13-19. <https://pdfs.semanticscholar.org/5149/7931eb4e8e06e5518f4764b7298550e6b345.pdf>
60. Vogelsanger, Beat. (2004). Chemical Stability, Compatibility and Shelf Life of Explosives. *CHIMIA International Journal for Chemistry*. 58. 401-408. 10.2533/000942904777677740.
61. La Haye, Ellen & Klerk, W. & Miszczak, M. & Szymanowski, J. (2003). Compatibility testing of energetic materials at TNO-PML and MIAT. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry – J THERM ANAL CALORIM*. 72. 931-942. 10.1023/A:1025034719070.
62. Roudit B. & Borgeat Ch & Berger B. & Folly, Patrick & Andres H. & Schädeli U. & Vogelsanger B. (2006). Up-scaling of DSC data of high energetic materials – Simulation of cook-off experiments. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 85. 195–202. DOI:10.1007/s10973-005-7388-y
63. Stanković M., Antić G., Blagojević M. *et al.* Microcalorimetric Compatibility Testing of the Constituents of Combustible Materials and Casting Composite Explosives. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 52, 581–585 (1998). <https://doi.org/10.1023/A:1010127924628>
64. Jimmie C. Oxley. Chapter 8 – The Thermal Stability of Explosives, *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry, Volume 2*, 2003, Pages 349–369. [https://doi.org/10.1016/S1573-4374\(03\)80012-2](https://doi.org/10.1016/S1573-4374(03)80012-2).
65. Fidanovski, Bojana & Simic, Danica & Dimić, Mirjana & Terzić, Slavica. (2020). Differential scanning calorimetry and vacuum stability test as methods to determine explosives compatibility. *Scientific Technical Review*. 70. 35-40. 10.5937/str2003035F.
66. Maule I., Razzetti G., Restelli A., Palmieri A., Colombo C., & Ballini R. (2021). *Organic Process Research & Development*, 25(4), 781–788. <https://doi.org/10.1021/acs.oprd.0c00433>
67. Sanchirico R., & Di Sarli V. (2023). An Alternative Approach for Predicting the Shelf Life of Energetic Materials. *Fire*, 6(9), 333. <https://doi.org/10.3390/fire6090333>.
68. Stolarczyk A., & Jarosz T. (2022). Thermal Properties of Energetic Materials—What Are the Sources of Discrepancies? *Fire*, 5(6), 206. <https://doi.org/10.3390/fire5060206>
69. Huestis P.L., Stull J.A., Lichthardt J.P., Wasiolek M.A., Montano-Martinez L., & Manner W.V. (2022). Effects of Low-Level Gamma Radiation on Common Nitroaromatic, Nitramine, and Nitrate Ester Explosives. *ACS Omega*, 7(3), 2842–2849. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c05703>.
70. Tarchoun A.F., Trache D., Abdelaziz A., Harrat A., Boukecha W.O., Hamouche M.A., Boukeciat H., & Dourari M. (2022). Elaboration, Characterization and Thermal Decomposition Kinetics of New Nanoenergetic Composite Based on Hydrazine 3-Nitro-

- 1,2,4-triazol-5-one and Nanostructured Cellulose Nitrate. *Molecules*, 27(20), 6945. <https://doi.org/10.3390/molecules27206945>
71. Zuo Chun-jie & Zhang Chao-yang. (2024). Standardizing differential scanning calorimetry (DSC) thermal decomposition temperatures at various heating rates of an energetic material as a threshold one. *Energetic Materials Frontiers*. 10.1016/j.enmf.2024.06.006.
72. Roseres C.-A., Courty L., Gillard P., Boulnois C., & Le Renard C. (2019, June). *Reactivity of pyrotechnic compositions: Influential parameters study*. 44th International Pyrotechnics Society Seminar – Europyro 2019, Tours, France. (hal-02172931).
73. Cheng J., Yan N., Ye Y. *et al.* Stability of pyrotechnic composition in flame detonator exposed to severe thermal stimulus. *Chem. Res. Chin. Univ.* 31, 814–819 (2015). <https://doi.org/10.1007/s40242-015-5083-5>
74. Phanindra K.H., Sivapirakasham S.P., Balasubramanian K.R., & Surianarayanan M. (2019). Thermal and Impact Sensitivity of Pyrotechnic Compositions Containing the Potassium Perchlorate, Aluminium and Graphite. *Materials Science Forum*, 969, 146–151. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.969.146>
75. Sivapirakasam S.P., Surianarayanan M., & Vijayaraghavan R. (2006). Thermal Characterization and Kinetic Modeling of a Pyrotechnic Flash Composition Under Adiabatic Conditions. *Journal of Pyrotechnics*, (23), 61–67. <https://www.researchgate.net/publication/249645232>
76. Sivapirakasam S.P., Surianarayanan M., & Vijayaraghavan R. (2010). Thermal Characterization of Pyrotechnic Flash Compositions. *Science and Technology of Energetic Materials*, 71(1), 11–16. <https://www.researchgate.net/publication/286176243>
77. Pakkirisamy S.V., Mahadevan S., Paramashivan S.S., & Baran M.A. (2014). Water induced thermal decomposition of pyrotechnic mixtures. Thermokinetics and explosion pathway. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 30, 275–281. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2014.03.005> <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2014.03.005>
78. Li Q., Yao P., Wang L., & Zhang W. (1995). The application of microcalorimetry in the compatibility test for pyrotechnics. *Thermochimica Acta*, 253, 213–220. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(94\)02097-8](https://doi.org/10.1016/0040-6031(94)02097-8)
79. Xia H. (2017). Thermal Analysis and Thermal Hazard Analysis of Ionic Liquids (Version 1). University of Notre Dame. <https://doi.org/10.7274/zg64th86c21>.
80. Rongzu H., Xuelin C., Shijin C. *et al.* A new method of determining the thermal conductivities of energetic materials by microcalorimeter. *Journal of Thermal Analysis* 42, 505–520 (1994). <https://doi.org/10.1007/BF02548532>.
81. Wim de Klerk, Niels van der Meer, Reinier Eerligh. Microcalorimetric study applied to the comparison of compatibility tests (VST and IST) of polymers and propellants. *Thermochimica Acta*. Volumes 269–270, 20 December 1995, Pages 231–243. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(95\)02363-1](https://doi.org/10.1016/0040-6031(95)02363-1).
82. Svensson I. Using isothermal microcalorimetry for the prediction and testing of long-term properties of materials and products. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. Volume 49: Issue 2, 1017–1023. <https://doi.org/10.1007/bf01996789>

83. Guillaume, Pierre & Rat, Mauricette & Pantel, Gabriele & Wilker, Stephan. (2001). Heat Flow Calorimetry of Propellants - Effects of Sample Preparation and Measuring Conditions. *Propellants Explosives Pyrotechnics - PROPELLANT EXPLOS PYROTECH.* 26. 51-57. [10.1002/1521-4087\(200104\)26:23.O.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/1521-4087(200104)26:23.O.CO;2-H).
84. Brown S.D., Charsley E.L., Goodall S.J., & Laye P.G. (2003). Studies on the ageing of a magnesium–potassium nitrate pyrotechnic composition using isothermal heat flow calorimetry and thermal analysis techniques. *Thermochimica Acta*, 401(1), 53–61. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(03\)00055-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(03)00055-8).
85. Croce M.P., Bracken D.S., Likes R.N., Rudy C.R., Santi P.A. (2024). Principles of Calorimetric Assay. In: Geist, W.H., Santi, P.A., Swinhoe, M.T. (eds) *Nondestructive Assay of Nuclear Materials for Safeguards and Security*. Springer, Cham. [https://doi.org/10.1007/978-3-031-58277-6\\_23](https://doi.org/10.1007/978-3-031-58277-6_23).
86. Amharrak H., Reynard-Carette C., Lyoussi A., Carette M., Brun J., De Vita C., Fourmentel D., Villard J.-F., & Guimbal P. (2014). Monte Carlo Simulation Study of a Differential Calorimeter Measuring the Nuclear Heating in Material Testing Reactors. *EPJ Web of Conferences*, 106, 05005. <https://doi.org/10.1051/epjconf/201610605005>.
87. Zhang J., Ma T., Zhang L., Peng X., Qu G., Jin S., Sun Y., Han J., & Zhao G. (2025). The design and calibration of a new differential calorimetric dedicated to nuclear heating measurements. *Annals of Nuclear Energy*, 219, 111485. <https://doi.org/10.1016/j.anucene.2025.111485>

V.V. Lysko<sup>1,2</sup> (<https://orcid.org/0000-0001-7994-6795>),  
O.Yu. Mykytiuk<sup>1,3</sup> (<https://orcid.org/0000-0001-9365-4836>)

<sup>1</sup>Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES of Ukraine,  
1 Nauky str., Chernivtsi, 58029, Ukraine;  
<sup>2</sup>Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University,  
2 Kotsiubynsky str., Chernivtsi, 58012, Ukraine;  
<sup>3</sup>Bukovinian State Medical University,  
2 Theater Square, Chernivtsi, 58002, Ukraine

## Application of Microcalorimetry in Materials Science

*This review article discusses the practical use of calorimetric methods in materials science, in particular for studying phase transitions, determining heat capacity and thermal properties, investigating defects and structural changes, studying polymers, biomaterials, surface phenomena, etc. The application of microcalorimetry for monitoring explosives and pyrotechnics is highlighted.*

**Keywords:** microcalorimetry, materials science, phase transitions, polymers, biomaterials, explosives.