

Міністерство освіти і науки України
Сумський державний університет

Т. П. Говорун, А. Ф. Будник, В. Б. Юскаєв

**ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ І МЕТОДИ
ДОСЛІДЖЕННЯ МАТЕРІАЛІВ**

Навчальний посібник

Рекомендовано Міністерством освіти і науки України



Суми
Сумський державний університет
2014

УДК 536.537.539.5+539.8(075.8)

ББК 22.3+31.23+31.221-5я73

Г57

Рецензенти:

О. Б. Гірін – доктор технічних наук, професор, професор ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» (м. Дніпропетровськ);

Т. М. Миронова – доктор технічних наук, професор кафедри матеріалознавства ім. Ю. М. Тарана-Жовніра Національної металургійної академії України (м. Дніпропетровськ);

В. І. Мирошніченко – доктор фізико-математичних наук, член-кореспондент НАН України, заслужений діяч науки і техніки України, заступник директора з наукової роботи Інституту прикладної фізики НАН України (м. Суми)

*Рекомендовано Міністерством освіти і науки України як навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів
(лист № 1/11-5506 від 15.04.2014 р.)*

Говорун Т. П.

Г57 Фізичні властивості і методи дослідження матеріалів : навч. посіб. / Т. П. Говорун, А. Ф. Будник, В. Б. Юскаєв. – Суми : Сумський державний університет, 2014. – 255 с.
ISBN 978-966-657-528-2

У цьому навчальному посібнику розглянуто методи вимірювання теплових, електричних, пружних і магнітних характеристик металів і сплавів, що застосовуються у металофізичних дослідженнях і виробничій практиці, а також такі сучасні методи вивчення сталей і сплавів, як спектральний аналіз, оже-електронна та мессбауєрівська спектроскопія, растрова й електронна мікроскопія. Головним змістом посібника є вивчення питань залежності фізичних властивостей від структури, а також використання фізичних методів дослідження до вирішення завдань металографії та термічної обробки металів і сплавів.

Посібник рекомендується студентам та аспірантам інженерних спеціальностей, особливо з напрямку 050403 «Інженерне матеріалознавство», але він може знайти свого читача і серед викладачів ВНЗ та науковців.

УДК 536.537.539.5+539.8(075.8)

ББК 22.3+31.23+31.221-5я73

© Говорун Т. П., Будник А. Ф.,
Юскаєв В. Б., 2014

ISBN 978-966-657-528-2

© Сумський державний університет, 2014

З М І С Т

	С.
Передмова.....	6
Розділ 1. Властивості матеріалів і їх характеристики...	8
1.1. Взаємозв'язок структури та властивостей матеріалу.....	8
1.2. Металеві елементи та сполуки.....	18
Питання для самоперевірки.....	28
Розділ 2. Класифікація фізичних властивостей матеріалів.....	30
2.1. Характеристика механічних властивостей матеріалів.....	30
2.2. Теплові властивості матеріалів.....	31
2.3. Основні поняття про електричні властивості матеріалів.....	33
2.4. Магнітні властивості матеріалів і їх коротка характеристика.....	36
Питання для самоперевірки.....	38
Розділ 3. Теплові властивості матеріалів.....	39
3.1. Теплоємність і тепловміст (ентальпія).....	39
3.2. Вплив температури на характер зміни тепловмісту.....	41
3.3. Тепловміст реальних металів, сплавів і сполук.....	46
3.4. Зміна теплоємності при фазових і структурних перетвореннях.....	47
3.5. Методи термічного і калориметричного аналізів для визначення теплових характеристик.....	50
3.6. Теплопровідність. Основні визначення і залежності.....	64
3.7. Методи вимірювання теплопровідності.....	68
3.8. Термічне розширення металів.....	74
3.9. Сутність дилатометричного методу та використовуване обладнання.....	77
Питання для самоперевірки.....	85
Розділ 4. Електричні властивості матеріалів і методи	

їх дослідження.....	87
4.1. Основні визначення.....	87
4.2. Розподіл матеріалів залежно від питомої електропровідності.....	89
4.3. Методи вимірювання електричного опору.....	90
4.4. Електричний опір металевих сплавів.....	95
4.5. Залежність електричного опору чистих металів від температури й тиску.....	99
4.6. Вплив наклепу та відпалювання металів на електричний опір.....	102
4.7. Застосування методів електричного аналізу в металознавстві.....	104
4.8. Ефект Холла.....	106
4.9. П'єзоелектричний ефект.....	108
Питання для самоперевірки.....	112
Розділ 5. Магнітні властивості матеріалів і методи дослідження.....	113
5.1. Класифікація матеріалів за магнітними властивостями.....	113
5.2. Експериментальні дані з феромагнітних властивостей.....	129
5.3. Використання зміни магнітних властивостей у матеріалознавстві.....	131
5.4. Вивчення магнітних властивостей металів і металічних фаз.....	138
5.5. Магнітні матеріали та їх властивості.....	149
Питання для самоперевірки.....	154
Розділ 6. Пружні властивості матеріалів.....	156
6.1. Означення основних величин.....	156
6.2. Пружність металів.....	159
6.3. Метод внутрішнього тертя.....	161
Питання для самоперевірки.....	174
Розділ 7. Дослідження властивостей матеріалів за допомогою спектрального аналізу.....	176
7.1. Предмет кількісної та якісної металографії.....	178

7.2. Фотоелектронна спектроскопія.....	179
7.3. Отримання ЕСХА-спектрів.....	186
7.4. Електронно-зондовий мікроаналіз.....	190
7.5. Спектрометрія рентгенівського випромінювання.	194
7.6. Рентгеноспектральний мікроаналіз.....	202
7.7. Оже-електронна спектроскопія.....	209
7.8. Мессбауерівська спектроскопія.....	219
Питання для самоперевірки.....	225
Розділ 8. Просвічувальна та растрова електронна мікроскопія.....	227
8.1. Просвічувальна електронна мікроскопія.....	227
8.2. Растрова електронна мікроскопія.....	233
Питання для самоперевірки.....	251
Список літератури.....	252

ПЕРЕДМОВА

Розвиток техніки і зміна ситуації зі світовими запасами сировини ставлять перед дослідниками матеріалів усе більш складні завдання. З одного боку, вимагається розробляти матеріали з новими властивостями, а з іншого – отримувати матеріали з недефіцитної і недорогої сировини замість уже освоєної продукції з дорогих вихідних матеріалів. Проблема заміни матеріалів – це насамперед економія благородних металів, зокрема золота, срібла та паладію, а також таких металів, як мідь, кобальт, нікель, марганець, молібден і олово. Це, у свою чергу, відбивається на сфері дослідження матеріалів і стимулює прискорене розроблення удосконалених і нових способів аналізу, без яких не можуть обходитися сучасні сфери дослідження матеріалів. Крім того, високоякісні матеріали можна отримати лише за допомогою складних технологічних процесів. Для з'ясування причин виниклих дефектів виробленої продукції часто доводиться використовувати дуже тонкі методи дослідження. Раціональний вибір матеріалів і вдосконалення технологічних процесів, їх обробки забезпечують надійність конструкцій, знижують собівартість і підвищують продуктивність праці.

Металознавці (у більш широкому сенсі інженери і дослідники, що працюють з матеріалами) все частіше використовують сучасні методи дослідження для пояснення взаємозв'язків «технологія – структура, будова – властивості». У більшості випадків ці методи використовуються комплексно, щоб відповісти на запитання, чому технологічний процес повинен бути побудований саме таким чином, для забезпечення необхідних властивостей або параметрів будови і структури, необхідних для отримання цих властивостей. Для правильного розуміння та оцінки результатів сучасних методів досліджень, які часто зустрічаються в спеціальній літературі, присвяченій метало-

знавству (матеріалознавству), потрібно знати основні принципи, можливості та межі застосування відповідних методів дослідження.

Наука про метали – металознавство – не може обходитися лише прямими спостереженнями структури з допомогою оптичних та електронних мікроскопів. Важливі дані про кінетику фазових перетворень у багатьох випадках можуть бути отримані простіше і швидше непрямым шляхом – у результаті вимірювання тієї чи іншої фізичної характеристики. Це дозволяє зробити процес вимірювань безперервним і вивчати навіть перетворення, що швидко відбуваються, наприклад мартенситні.

Під час розроблення сплавів, що мають визначені фізичні властивості, без їх вимірювань неможливо обійтись. І в цьому разі завдання вирішується за допомогою фізичних методів досліджень.

Важливою сферою застосування фізичних методів є контроль якості термічної обробки без руйнування деталей і псування їх поверхні. При цьому порівняно легко автоматизувати вимірювання і здійснювати стовідсотковий контроль продукції.

РОЗДІЛ 1 ВЛАСТИВОСТІ МАТЕРІАЛІВ І ЇХ ХАРАКТЕРИСТИКИ

1.1. Взаємозв'язок структури та властивостей матеріалу

Фізичні властивості металів і сплавів обумовлюються їх залежністю від структури та складу реальних об'єктів (рис. 1.1).

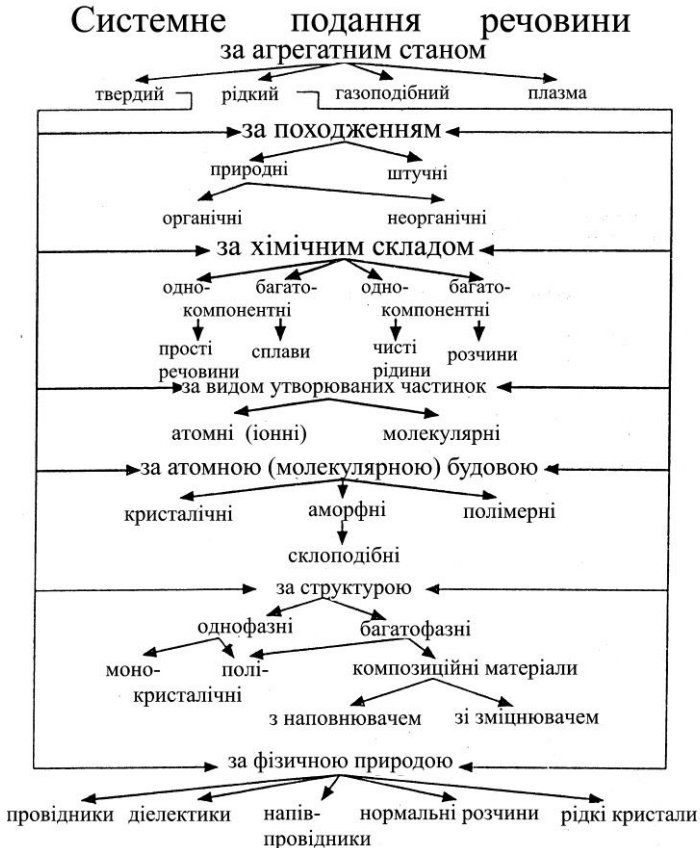


Рисунок 1.1 – Системне подання речовини

Однією з найважливіших *ознак структури* є дефекти кристалічної будови, тобто вакансії, дислокації, дефекти пакування, домішкові атоми в невеликих кількостях. Внутрішні напруження і межі зерен також можуть впливати на фізичні властивості металу. До структурних особливостей полікристалічних тіл, що впливають на властивості, належить і кристалічна текстура. Крім текстури, пов'язаної з кристалічною анізотропією, на структурно чутливі властивості дво- та багатофазних сплавів впливає також текстура, пов'язана з відносним розміщенням структурних складових.

Таким чином, *структурна чутливість властивостей* – це їх залежність від кристалічних дефектів і текстури. Всі властивості (як структурно-чутливі, так і структурно-нечутливі) залежать від фазового стану, тобто від складу, кількісного співвідношення та кристалічної структури фаз, з яких складаються металеві тіла. Склад сплаву – це характеристика фазового стану. Часто важко відокремити вплив структури від впливу фазового стану на ту або іншу властивість, однак при сполученні структурного аналізу та вимірювання цієї властивості такий поділ стає можливим.

Вимірювання властивостей дає важливу інформацію при металознавчих дослідженнях. Крім того, в багатьох випадках вимірювання фізичних властивостей більш продуктивне і дешевше, ніж безпосередньо структурні дослідження. Особливо корисне поєднання вимірювань різних властивостей – структурно-чутливих і структурно-нечутливих. Це дозволяє вирішувати численні завдання, що зводяться до аналізу фазового та структурного станів металів і сплавів, і до аналізу зміни цього стану при обробці.

Під час вивчення фізичних властивостей чистих металів насамперед необхідно враховувати залежність цих властивостей від знаходження металу в періодичній системі хімічних елементів. Вимірювання фізичних власти-

востей сплавів у тих випадках, коли вони важливі як експлуатаційні, дає безпосередню технологічну інформацію.

Методи дослідження, використовувані для характеристики матеріалів, базуються на взаємодії вимірювального зонда та об'єкта (рис. 1.2).

Зонд (оптичний, електронний, магнітний, рентгенівський)

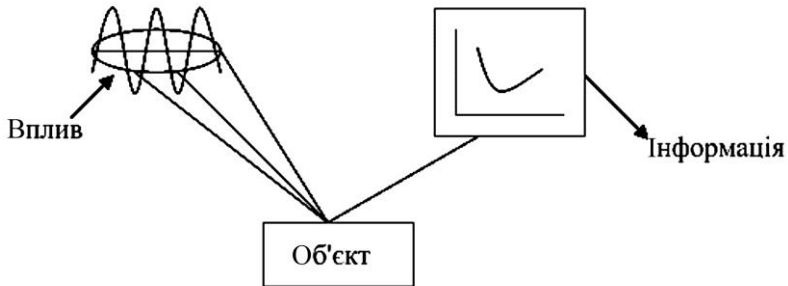


Рисунок 1.2 – Взаємозв'язок об'єкта і методу вимірювання

Якщо врахувати вплив досліджуваного зразка як єдиного цілого на вимірювальний зонд, то можна зробити висновки про макроскопічні властивості речовини. Крім того, ці властивості визначаються внутрішніми особливостями матеріалу, тобто його структурою та будовою.

Макроскопічні властивості речовини характеризують загальну поведінку матеріалів під дією зовнішніх впливів (рис. 1.3).

Якщо розглядати певний матеріал як єдину термодинамічну систему в рамках законів термодинаміки, можна на цій основі описати стан матеріалу і визначити його властивості в єдиній системі. Оскільки термодинамічні закони універсальні, така система є незамінним засобом, неодмінно використовуваним під час нових матеріалів. Визначивши вільну ентальпію G (так званий потенціал Гіббса), можна перейти до параметрів внутрішнього стану системи через похідні ентальпії за зовнішніми чинниками впливу. Такими факторами є, наприклад, тиск p , температура T ,

анізотропні зовнішні механічні навантаження σ , концентрації c , а також електричні E і магнітні H поля.



Рисунок 1.3 – Взаємозв'язок структури та властивостей матеріалу

Внутрішні параметри стану – об'єм V , ентропія S , електрична P і магнітна M поляризації – визначаються по ентальпії відповідно за формулами (1.1):

$$\frac{\partial G}{\partial T} = -S; \quad \frac{\partial G}{\partial p} = V; \quad \frac{\partial G}{\partial E} = -VP; \quad \frac{\partial G}{\partial H} = -VM. \quad (1.1)$$

Якщо за змінними параметрами стану визначити похідні параметри внутрішнього стану, отримаємо ще одну систему рівноцінних характеристик матеріалу, деякі з яких подані в табл. 1.1.

Будь-який параметр зазначеного типу описує відповідні властивості матеріалу в загальному вигляді й далеко не повністю, і може бути підданий цілому ряду інших впливів:

- параметр залежить від місця розташування, якщо є помітна неоднорідність матеріалу (наприклад, наявність зв'язувальних речовин, ізоляція і т. д.);

Таблиця 1.1 – Основні характеристики матеріалу

Характеристика матеріалу	Формула для визначення
Теплоємність	$C = \frac{T}{m} \cdot \frac{dS}{dT}$
Температурний коефіцієнт лінійного розширення	$\beta = \frac{1}{V} \cdot \frac{dV}{dT}$
Стисливість	$\psi = -\frac{1}{V} \cdot \frac{dV}{dT}$
Магнітна проникність	$\mu_o \chi_m = \frac{dM}{dH}$
Діелектрична проникність	$\sum_o \chi_t = \frac{dP}{dE}$
Магнітострикція	$\omega_H = \frac{1}{V} \cdot \frac{dV}{dH}$
Електрострикція	$\omega_E = \frac{1}{V} \cdot \frac{dV}{dE}$
Температурна залежність магнітної поляризації	$M'_T = \frac{dM}{dT}$
Температурна залежність електричної поляризації	$P'_T = \frac{dP}{dT}$

- параметр залежить від напрямку вимірювання, у разі анізотропії матеріалу (наприклад, за наявності монокристалів, текстури), оскільки він не є скалярною величиною;

- параметр залежить від будь-якого зовнішнього впливу, коли існує нелінійний зв'язок між ним та відповідним параметром внутрішнього стану;

- параметр залежить від передісторії вимірювання й у зв'язку з цим виходить неоднозначним при перебігу необо-

ротних часткових процесів; це явище називається гістерезисом (наприклад, феромагнетизм);

- параметр залежить від швидкості вимірювання за наявності механізмів внутрішньої релаксації або резонансу (наприклад, відсутність пружності);

- параметр залежить від умови витримки зразка (час, температура) внаслідок старіння після остаточної обробки матеріалу, оскільки ця обробка викликала нерівноважний стан (наприклад, старіння металів після холодної деформації).

Структуру і властивості потрібно вивчати у взаємозв'язку, оскільки лише в цьому разі можна визначити необхідні макроскопічні властивості матеріалу з урахуванням впливу його структури та будови. У цілому структура матеріалу в різних місцях різна внаслідок того, що не існує ідеальних кристалів, а в реальних кристалах завжди є дефекти структури (рис. 1.4).



Рисунок 1.4 – Дефекти структури

У багатофазних матеріалах, якими є, наприклад, сплави, велику роль відіграє розподіл різних типів атомів у ґратці, тобто *хімічний порядок*. Він досягає повного статистичного заповнення ґратки аж до хімічного дальнього порядку. Якщо структурні елементи мають електричний або магнітний момент, часто вирішального значення набуває їх взаємна орієнтація, тобто ступінь спрямованості.

До поняття *структури твердого тіла* входить не лише геометричний аспект, що стосується розташування атомів та іонів у ґратці, але також їх енергетичні взаємозв'язки (наприклад, тип зв'язку, сили взаємодії). Цей комплекс ураховується поняттям електронної структури. Для інженера-матеріалознавця, який розробляє новий матеріал, це має велике значення у зв'язку з електричними і магнітними явищами. Отже, склад і структура визначають мікроскопічні властивості матеріалів (рис. 1.5).

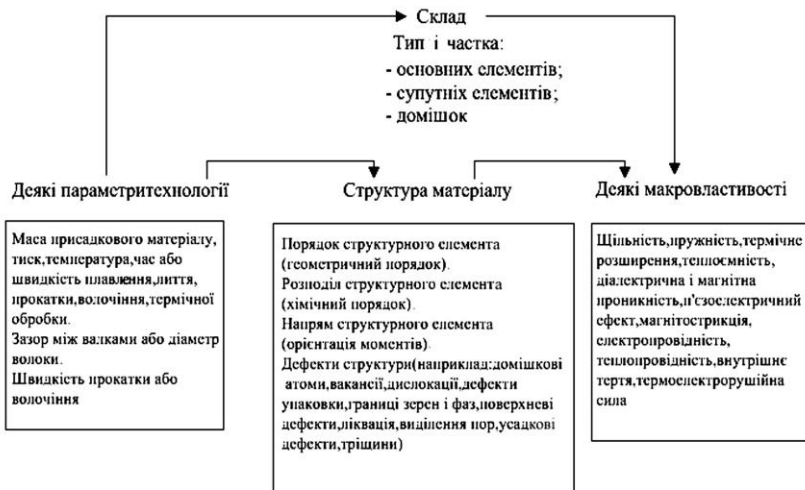


Рисунок 1.5 - Залежність макроскопічних властивостей

У табл. 1.2 зазначені типові для основних структурних варіантів методи дослідження. Це відносно невеликий набір методів і приладів, цілком достатній для дослідження структур більшості матеріалів.

Таблиця 1.2 – Основні структурні особливості металевих твердих тіл і типові методи дослідження

Розмірна характеристика	Структурна особливість	Аналітична проблема	Метод дослідження
Тривимірна (3D)	Макродефекти	Усадкові дефекти, тріщини, макровключення, розшарування, дефекти з'єднання і нашарування	Магнітний і магнітоіндуктивний та ультразвуковий контроль; рентгенодефектоскопія і гаммадефектоскопія
		Пори, газові бульбашки	Ультразвуковий контроль
	Фази, включення	Склад (фазовий аналіз)	Електронно-променевий мікроаналіз; мас-спектроскопія вторинних іонів; оже-електронна спектроскопія; дифракція рентгенівських променів; рентгено-флюоресцентний аналіз; месбауерівська спектроскопія
		Структура і параметри ґратки	Дифракція рентгенівських променів; просвічувальна електронна мікроскопія; дифракція нейтронів
	Об'ємні частки фаз	Кількісна металографія; кількісний структурний аналіз за допомогою електронно-променевого мікророзонда; дифракція рентгенівських променів із вимірюванням інтенсивності; месбауерівська спектроскопія; дифракція нейтронів	

Продовження табл. 1.2

Розмірна характеристика	Структурна особливість	Аналітична проблема	Метод дослідження
Тривимірна (3D)	Фази, включення	Розмір зерна і включень, бальна оцінка, об'ємний розподіл	Кількісна металографія; кількісний структурний аналіз за допомогою електронно-променевого мікророзонда
	Текстури	Тип і ступінь текстурування	Дифракція рентгенівських променів з текстургонометром; мессбауерівська спектроскопія; дифракція нейронів
	Розподіл елементів	Ліквация і т. п.	Електронно-променевий мікроаналіз; оже-електронна спектроскопія; мас-спектроскопія вторинних іонів
		Збагачення по межах зерен	Мас-спектроскопія вторинних іонів; оже-електронна спектроскопія
		Дифузійні зони	Електронно-променевий мікроаналіз; мас-спектроскопія вторинних іонів; оже-електронна спектроскопія
		Порядки (зі надструктурою), розшарування	Дифракція рентгенівських променів; мессбауерівська спектроскопія; іонне відбиття; просвічувальна електронна мікроскопія
Виділення	Ідентифікація, склад	Мас-спектроскопія вторинних іонів; просвічувальна електронна мікроскопія; дифракція рентгенівських променів; мессбауерівська спектроскопія	

Продовження табл. 1.2

Розмірна характеристика	Структурна особливість	Аналітична проблема	Метод дослідження
Тривимірна (3D)	Виділення	Структура ґратки	Просвічувальна електронна мікроскопія; дифракція рентгенівських променів
		Об'ємна частка, величина, розподіл	Відбивна електронна мікроскопія; дифракція рентгенівських променів; рентгенівське малокутове розсіяння; кількісна металографія; мессбауерівська спектроскопія
	Магнітні структури	Пояснення магнітних структур і явищ	Дифракція нейтронів; мессбауерівська спектроскопія
Двовимірна (2D)	Межі зерен і фаз	Питома поверхня зерен і меж фаз	Кількісна металографія
		Склад	Мас-спектроскопія вторинних іонів; оже-електронна спектроскопія; фотоелектронна спектроскопія
		Структура	Просвічувальна електронна мікроскопія
	Зовнішня поверхня	Глибина нерівностей	Щупові прилади, інтерференційна мікроскопія
		Топографія	Растрова електронна мікроскопія
		Склад (також в адсорбційних і інших шарах)	Мас-спектроскопія вторинних іонів; оже-електронна спектроскопія; фотоелектронна спектроскопія
	Дефекти упаковки	Зображення	Просвічувальна електронна мікроскопія

Продовження табл. 1.2

Розмірна характеристика	Структурна особливість	Аналітична проблема	Метод дослідження
Двовимірна (2D)	Феромагнітні зони	Зображення і межі Блоха	Дослідження магнітним порошком; поляризація мікроскопа; растрова електронна мікроскопія
Одновимірна (1D)	Дислокація	Зображення	Травлення; просвічувальна електронна мікроскопія; рентгенівська топографія
		Щільність дислокацій	Дифракція рентгенівських променів; пропросвічувальна електронна мікроскопія
Нульова (0D)	Вакансії, домішкові атоми	Концентрація, розподіл	Дифракція іонів; позитронна анігіляція
		Концентрація, розподіл домішкових атомів проникнення та заміщення	Дифракція іонів і нейтронів; автоелектронна і автоіонна мікроскопія; позитронна анігіляція

1.2. Металеві елементи та сполуки

1.2.1. Особливості електронної будови металів і неметалів

Усі матеріали розподіляють на метали та неметали. При класифікації елементів з більш-менш вираженими металевими властивостями на метали та неметали найкращим критерієм є електропровідність. Електричний струм у металі – це спрямований потік вільних електронів, що містяться в металі, який з'являється, якщо між двома точками металевого тіла виникає різниця потенціалів. Тому металеву провідність називають електронною. Метали мають вільні електрони, що знаходяться в тепло-

вій рівновазі з позитивно зарядженими іонами, які знаходяться у вузлах ґратки. В такому разі отримуємо електронний газ, що є колективним надбанням усієї просторової ґратки. За допомогою електронного газу в металі здійснюється не лише електропровідність, а й теплопровідність. Теплопровідність металів значною мірою можна пояснити передачею енергії шляхом зіткнень електронів між собою та з іонами ґратки.

Електрони, що знаходяться на периферії атома, називають валентними, оскільки ними здійснюється хімічний зв'язок при утворенні хімічних сполук металів (інтерметалідні сполуки і сполуки металів з неметалами), твердих розчинів та інших фаз. Властивості металів значною мірою визначаються відносною свободою валентних електронів. За цією особливістю метали істотно відрізняються від неметалів.

Фізичні властивості металів визначаються як вільними електронами, так і позитивними іонами, в кожному з яких практично зосереджена вся маса атома. Під час вивчення кожної властивості потрібно враховувати взаємодію іонів і колективізованих електронів.

Різницю між металами та неметалами можна охарактеризувати роботою, необхідною для видалення з ізольованого атома найбільш слабкозв'язаного електрона. Ця робота називається *іонізаційним потенціалом*. Найвищими значеннями іонізаційних потенціалів характеризуються атоми благородних газів, що є наслідком завершеності їх електронної будови. При переході від благородного газу до наступного за ним лужного металу іонізаційний потенціал різко зменшується, що вказує на незначний зв'язок з ядром додаткового *s*-електрона.

Метали мають більш низьке значення іонізаційного потенціалу, в переважній кількості випадків від 4 до 9 еВ.

Іонізаційний потенціал проміжних елементів (Si, Ge, As, Se і Ti) становить 8–10 eV.

У кристалах неметалів між атомами діє ковалентний (гомеополярний) зв'язок, який здійснюється парами валентних електронів, що належать двом сусіднім атомам. Просторові ґратки металів, як правило, компактні й дуже симетричні. У більшості своїй метали мають гранецентровану кубічну і гексагональну щільно упаковані ґратки з координаційним числом 12 та об'ємно центровану ґратку з координаційним числом 8.

Такі ґратки властиві металам:

- куб із центрованими гранями α -Ca, β -Ce, Sr, Th, Pb, α -Sc, β -La, Ni, Ag, Au, Pd, Pt, Rh, Ir, γ -Fe, Си, β -Co;

- об'ємно центрований куб: Cs, Rb, K, Na, Li, β -Ti, β -Tl, β -Zr, Ta, α -W, Mo, V, α -(δ -)Fe, Cr, Nb, Ba;

- щільно упакована гексагональна ґратка Hf, Mg, α -Ti, Cd, Re, Os, Ru, Zn, α -Co, Be, β -Ca, β -Sc, Y, α -La, α -Tl, α -Zr.

1.2.2. Класифікація металічних фаз

Для вивчення зв'язку фізичних властивостей сплавів з їх структурою потрібно насамперед охарактеризувати металічні фази, що утворюються у сплавах. При описі хімічної взаємодії елементів приймають, що вона реалізується за допомогою іонного, ковалентного або металевого зв'язку. Наявність хімічного зв'язку є передумовою утворення з елементів різних металевих та інших фаз.

Електростатичний (іонний) зв'язок між іонізованими атомами металу і неметалу є наслідком того, що атоми металевих елементів легко віддають свої валентні електрони, які приєднуються до атомів неметалічних елементів. При цьому атоми металу і неметалу набувають електричні різнойменні заряди, що взаємно притягуються, чим і здійснюється зв'язок між ними.

Для характеристики металевих фаз найбільше значення має металевий і ковалентний зв'язок. Так само, як і численні іонні сполуки, металеві фази кристалізуються у вигляді атомних, а не молекулярних кристалів. При хімічній взаємодії різних металевих елементів утворюються різні фази, які називаються хімічними сполуками. Це така фаза, яка: 1) значно відрізняється за фізичними властивостями від металів-компонентів, з яких вона складається; 2) має майже строго постійний склад, змінюється в дуже вузьких межах і описується простим відношенням атомних концентрацій; 3) характеризується значною енергією утворення з компонентів. У багатьох випадках у таких сполуках переважає ковалентний зв'язок. Атомна будова хімічних сполук різноманітна.

Найближчі до чистих металів за своєю хімічною природою утворені на їх основі тверді розчини. Їх склад може бути дуже близьким до чистого металу-розчинника. В цьому разі і за своїми властивостями розчин буде мало відрізнятися від розчинника. Атомна будова розчину якісно така сама, як і металу-розчинника, і характеризується металевим зв'язком.

Між хімічними сполуками і твердими розчинами металів знаходиться велика група так званих проміжних фаз. Ці фази дуже різноманітні за своїми властивостями і будовою. Склад їх може змінюватися в широких межах, і цим вони нагадують тверді розчини. Разом з тим щодо атомної будови і властивостей вони можуть дуже різко відрізнятися від металів-компонентів; на діаграмі фазової рівноваги вони відокремлені від розчинів на базі металів-компонентів гетерогенними межами. Ці особливості свідчать про відому схожість між проміжними фазами і хімічними сполуками.

Далеко не всі проміжні фази можна класифікувати. Дуже багато з них не можуть бути віднесені до тієї чи ін-

шої групи, що характеризується певними ознаками. Однак деякі з проміжних фаз емпірично можна віднести до таких чотирьох типів: 1) електронні сполуки; 2) фази зі структурою нікельарсеніду; 3) фази проникнення; 4) σ -фази (рис. 1.6).



Рисунок 1.6 – Класифікація проміжних фаз

Більш універсальною є класифікація за Н. С. Курнаковим (рис. 1.6), яка розділяє проміжні фази на дальтоніди та бертоліди. Перші з них характеризуються наявністю особливої «сингулярної» (за Курнаковим) точки на кривій залежності якої-небудь властивості від складу в межах однофазної області. У тому разі, коли на кривій властивість–склад у межах області проміжної фази немає сингулярної точки, ця фаза є бертолідом. Прикладом такої фази може бути γ -фаза в системі Ві - Ті (рис. 1.7), що наведена за даними Н. С. Курнакова із співробітниками.

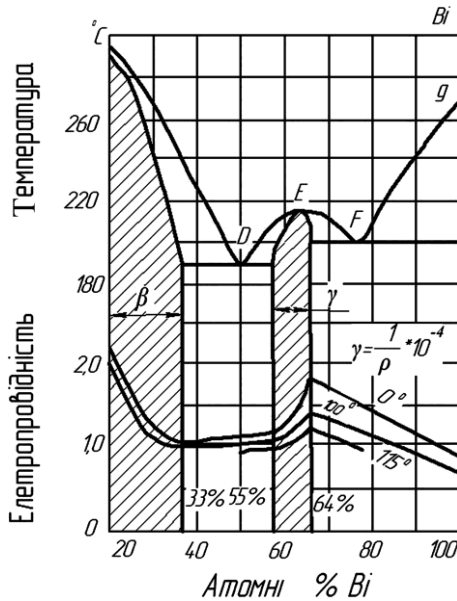


Рисунок 1.7 – Діаграма фазової рівноваги та електропровідності сплавів Ti і Bi

1.2.2.1. Тверді розчини

Безперервні тверді розчини утворюються шляхом заміщення між ізоморфними металами, атомні радіуси яких відрізняються менше ніж на 15 % і які близько знаходяться у періодичній таблиці хімічних елементів, тобто близькі за валентністю і знаходяться в суміжних періодах. Наприклад, системи: Ag-Au, K-Rb, Se-Ti, Mo-W, Au-Cu, Ge-Si, Nb-Ta, Co-Ir, що складаються з близьких компонентів однієї групи; Ir-Pt, Ag-Pd, Cu-Ni, Ni-Fe, Ti-Cr, Co-Ni, що складаються з близьких компонентів одного періоду; Au-Ni, Au-Pd, Co-Pd, Fe-Pd, що складаються з компонентів, що знаходяться в близьких групах і періодах.

Обмежені тверді розчини на базі одного з компонентів утворюються шляхом заміщення або проникнення, залежно від відношення атомних діаметрів розчинника і розчиненої речовини. Розчини проникнення отримують при розчиненні неметалу в металі, причому відношення їх атом-

них діаметрів повинне бути меншим ніж 0,59. При цьому атоми неметалу розташовуються не у вузлах просторової ґратки, а між ними. Наприклад, в аустеніті, фериті або мартенситі вуглець розчинений в γ - або α -залізі шляхом проникнення. В аустеніті легованої сталі поєднуються обидва випадки: атоми легувальних компонентів розчинені шляхом заміщення, а вуглецю – шляхом проникнення.

Відома закономірність спостерігається при утворенні обмежених твердих розчинів простих 2-, 3-, 4- і 5-валентних металів (також і Si, Ge, As, Se і Ti) в одновалентній міді або сріблі. У цих випадках чим вища валентність розчиненої речовини, тим нижча гранична розчинність C_{\max} . Приблизно $C_{\max} \cdot (p - 1) = 40 \%$, де p – валентність розчиненого металу.

Тверді розчини, що утворюються при необмеженій і обмеженій розчинності, можуть бути упорядкованими. Впорядкування полягає в тому, що вузли ґратки стають нерівноцінними й атоми компонентів прагнуть розташуватися в певному порядку на відміну від невпорядкованих розчинів, у яких розподілення має статистичний характер.

1.2.2.2. Проміжні фази

Електронні сполуки – це з'єднання двох металів, причому один із них є одновалентним (Cu, Ag, Au, Li, Na) або перехідним (Mn, Fe, Co, Ni, Rh, Pd, Pt, Ce, La, Pr), а інший – простим металом з валентністю від 2 до 5 (Be, Mg, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, As, Sb). Склад цих сполук приблизно характеризується сталим відношенням загального числа валентних електронів до загальної кількості атомів. Перехідним металам у різних випадках приписується валентність від 0 до 2. Різні сполуки мають одну і ту саму просторову ґратку, якщо це відношення однакове. Наприклад, фази приблизного складу Cu_3Sn , Ag_5Al_3 і

CuZn₃ мають гексагональну компакту ґратку, хоча атомний вміст компонентів у них сильно відрізняється.

Відношення кількості електронів (e) до кількості атомів у сполуці (n), тобто ($e:n$) називається **електронною концентрацією**. Електронна концентрація означає симетрію металевого кристала. У міру збільшення електронної концентрації змінюється також і структура сполуки.

Знайдено три повторювані у багатьох системах концентрації електронів: (3:2), (21:13) і (7: 4). У табл. 1.3 подано ряд прикладів, які ілюструють це правило.

Таблиця 1.3 – Співвідношення електронних концентрацій для деяких сполук

Тип фази, ґратка	Сполука	Кількість валентних електронів	Кількість атомів у сполуці	Відношення $e:n$ (електронна концентрація)
β , ГЦК	CuZn	3	2	3:2 (1,5)
	Cu ₃ Al	6	4	
	Cu ₅ Sn	9	6	
	Ag ₃ Al	6	4	
γ , складна кубічна як у α -Mn з 52 атомами	Cu ₅ Zn ₈	21	13	21:13 (1,615)
	Cu ₅ Cd ₈	21	13	
	Cu ₉ Al ₄	21	21	
	Cu ₃ Sn ₈	63	39	
ϵ , ГПУ	CuZn ₃	7	4	7:4 (1,75)
	Cu ₃ Sn	7	4	
	Au ₅ Al ₃	14	8	

Наприклад, у системі Cu-Zn, кожній проміжній фазі β , γ і ϵ відповідають сполуки CuZn (3:2), Cu₅Zn₈ (21:13) і

CuZn_3 (7:4). У міру збільшення вмісту Zn, у якого вдвічі більше валентних електронів, ніж у Cu, зростає електронна концентрація від 1,5 до 1,615 і 1,75. Ці сполуки мають змінний склад: від 46 до 51 % Zn – β -фаза, від 58 до 67 % Zn – γ -фаза і від 78 до 86 % Zn – ϵ -фаза.

Серед електронних сполук трапляються як дальтоніди, так і бертоліди. Електронні сполуки, особливо γ -фази, порівняно з твердими розчинами на базі компонентів, досить близькі за своїми властивостями і будовою до хімічних сполук в умовному і звуженому визначенні, яке було запропоновано вище.

Поміж β -фаз, що містять перехідні метали, є такі (NiAl , CoAl та ін.) фази, які плавляться при дуже високій температурі, до плавлення зберігають упорядкованість, утворюються з великою енергією сполуки і їм відповідають явні максимуми на діаграмах рівноваги (наприклад, рис. 1.7). Такі β -фази мало відрізняються від стійких хімічних сполук, лише тим, що область, зайнята ними на осі концентрацій, досить широка. Ці фази можна було б визнати розчинами на базі хімічних сполук, з умовою, що в їх кристалах діє зв'язок між атомами, а не молекулами.

Фази зі структурою нікельарсеніду (NiAs), що має гексагональну ґратку, також утворюються внаслідок взаємодії одновалентних (Cu, Ag) або перехідних металів з простими металами високої валентності (від 4 до 6). Ці фази є твердими розчинами на базі хімічної сполуки типу АВ (наприклад, FeSb , CoSb , NiBi , NiTe , NiSb та ін.) У тих випадках, коли склад, точно описуваний формулою АВ, знаходиться в межах відповідної однофазної області, на діаграмі рівноваги є явно виражений максимум, а на кривій залежності «властивість–склад» є сингулярна точка, тобто фаза – дальтонідом. Серед нікельарсенідних фаз є тверді розчини проникнення, заміщення і вилучення. У

деяких нікельарсенідних фазах переважає металевий зв'язок, в інших – ковалентний.

Поряд із розчинами проникнення на базі металів (аустеніт, ферит та ін.), а також нікельарсенідного типу (наприклад, NiSb із надлишком нікелю) існує великий клас проміжних фаз, що мають назву «фаза проникнення». Ці фази утворюються сполученням перехідних металів із вуглецем, азотом, воднем і бором, тобто з неметалами, що мають малий атомний радіус. Просторова ґратка фаз проникнення – кубічна, гексагональна або тетрагональна.

Фази проникнення розглядаються як своєрідні хімічні сполуки (NbC, Fe₂N, TAC, TiH₂ та ін.) змінного складу. Однофазні області фаз проникнення на діаграмах фазової рівноваги в багатьох випадках мають значну протяжність по осі концентрацій. Формули, що приписані цим фазам, характеризують максимальний вміст неметалу. Іноді склад, відповідний формулі, лежить за межами однофазної області діаграми. За рядом фізичних властивостей та атомною будовою можна віднести фази проникнення до сполук бертолідного типу з металевим зв'язком.

σ - фази – це сполуки між перехідними металами у бінарних системах: Fe - V, Fe - Cr, Co - Cr, Co - V, Ni - V, Cr - Mn, V - Mn, Fe - Mo, що мають шарувату тетрагональну ґратку із 30 атомами в комірці (типу β -U). У таблиці Менделєєва метали, що утворюють σ -фази, розташовуються по різні боки від Mn, останній з'єднується з будь-яким із цих металів. Різниця між діаметрами атомів дорівнює або менше 8 % (виняток становить Fe - Mo, де ця різниця дорівнює 10 %). Один із компонентів повинен мати об'ємно центровану кубічну, а інший – хоча б в одній алотропічній модифікації гранецентровану кубічну ґратку. σ -фази за своїми властивостями близькі до хімічних сполук, але області їх гомогенності на діаграмах рівноваги досить широкі.

1.2.2.3. Хімічні сполуки

Хімічні сполуки утворюються елементами, які займають різні положення в таблиці Менделєєва. Безумовно, сформулювати, які з елементів утворюють хімічні сполуки, а які не утворюють, сьогодні дуже важко. Лише деякі з металевих сполук підлягають правилам валентності. До таких належать головним чином сполуки магнію: Mg_2Sn , Mg_2Pb , Mg_3Bi_2 , $MgTe$ та ін. Хімічні сполуки плавляться конгруентно і неконгруентно. Часто в одній бінарній системі утворюється кілька сполук, наприклад: Mg_2Ni , і $MgNi_2$; Pd_3Sb , $PdSb$ і $PdSb_2$; Ca_2Si , $CaSi$; $CaSi_2$ та ін. У ряді випадків, при утворенні в системі лише сполук строго певного складу, обмежена розчинність на базі металів – компонентів дуже мала або практично відсутня. Атомна будова хімічних сполук дуже різноманітна і не підлягає класифікації. Лише деякі з хімічних сполук можуть бути об'єднані в групу, що характеризується однотипною просторовою ґраткою. Сполуки $MgCu_2$, $CuBe_2$, $MgNi_2$, $TiBe_2$, $CaAl_2$, $NaAu_2$, $BiAu_2$, KBi_2 , $TiCo_2$, ZrW_2 , $MgZn_2$, $CoMg_2$, $TiFe_2$, $NbFe_2$ і багато інших мають будову або цинкової обманки, або вурциту, або проміжного типу.

Питання для самоперевірки

1. Які структурні особливості впливають на фізичні властивості полікристалічних тіл?
2. Що є однією з найважливіших ознак структури матеріалів?
3. Поясніть поняття «структурно-чутливі властивості матеріалу».
4. Які властивості відносять до макроскопічних і мікроскопічних?
5. Яким чином будова матеріалу впливає на властивості?

6. Що таке внутрішні параметри стану?
7. Яким чином основні та додаткові властивості матеріалу залежать від параметрів стану матеріалу?
8. У чому особливості електропровідності й теплопровідності в металах?
9. Які електрони називаються валентними?
10. Чим визначаються фізичні властивості металу?
11. Назвіть відмінність між металами і неметалами.
12. Дайте визначення іонізаційного потенціалу.
13. Що таке фаза?
14. Які типи фаз ви знаєте?
15. Дайте визначення хімічної сполуки.
16. Дайте класифікацію хімічних сполук.
17. Назвіть властивості хімічних сполук.
18. Дайте визначення сплаву.
19. Які фази називають проміжними?
20. Особливості проміжних фаз.
21. Класифікація проміжних фаз.
22. Наведіть приклади проміжних фаз.
23. Електронні сполуки та їх приклади.
24. Дайте визначення електронної концентрації.
25. Фази зі структурою нікельарсеніду.
26. Класифікація фаз зі структурою нікельарсеніду.
27. σ - фази та їх властивості.
28. Охарактеризуйте тверді розчини та їх властивості.

РОЗДІЛ 2

КЛАСИФІКАЦІЯ ФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ МАТЕРІАЛІВ

До фізичних властивостей матеріалів належать механічні, теплові, електричні, магнітні та оптичні властивості. Їх вивчають, спостерігаючи, як поводить себе зразок при зміні температури, тиску або об'єму, в умовах механічних напружень, електричних і магнітних полів, температурних градієнтів, а також під впливом різних випромінювань – світла, рентгенівських променів, пучків електронів, нейтронів і т. п.

2.1. Характеристика механічних властивостей матеріалів

Атоми та молекули твердих тіл знаходяться в рівноважних положеннях, в яких результуюча сила дорівнює нулю. При зближенні атомів переважає сила відштовхування, а при їх видаленні від положення рівноваги – сила тяжіння. Це обумовлює механічну міцність твердих тіл, тобто їх здатність протидіяти зміні форми та об'єму. Розтягуванню тіл перешкоджають сили міжатомного тяжіння, а стиснення – сили відштовхування.

Таких тіл, що не деформуються, в природі не існує. **Деформація** – зміна форми чи об'єму тіла під дією зовнішніх сил. Серед деформацій, що виникають у твердих тілах, розрізняють *п'ять основних видів*: лінійна – розтягування (троси підйомних кранів, канатних доріг, буксирні троси), стиснення (колони, стіни, фундаменти будівель), зміщення (заклепки, болти, з'єднані металеві конструкції, процес розрізання ножицями паперу), кручення (загвинчування гайок, робота валів машин, свердління металів тощо) і згину, а також деформації бувають пружні та пластичні. Пружна деформація – деформація, при якій після припинення дії сили

розміри та форма тіла відновлюються. Пластична – залишається після закінчення дії прикладених сил.

Фізична величина, що дорівнює відношенню модуля сили пружності F , що виникає при деформації, до площі перерізу S зразка, перпендикулярного до вектора сили F називається механічною напругою: $\sigma = F/S$ (одиниця вимірювання паскаль (Па): $1 \text{ Па} = 1 \text{ Н/м}^2$). Механічні властивості матеріалу характеризує діаграма розтягнення-стискання.

2.2. Теплові властивості матеріалів

Усі речовини в природі – і тверді, і рідкі, і газоподібні – складаються з великого числа дуже маленьких частинок: молекул та атомів, що знаходяться в безперервному хаотичному або тепловому русі. Частинки, що взаємодіють, мають взаємну потенціальну енергію. Основні теплові властивості наведені в табл. 2.1.

Теплоємність тіла показує, на яку величину змінюється його внутрішня енергія при зміні температури на один градус (2.1):

$$C = \Delta E / \Delta T, \quad (2.1)$$

де E – зміни внутрішньої енергії тіла при зміні температури на ΔT .

Теплопровідністю називають перенесення тепла від одного тіла до іншого або від однієї частини тіла до іншої. Кожна речовина характеризується своїм коефіцієнтом теплопровідності, тому його величина залежить від внутрішньої будови речовини. Чим більше електронів бере участь у перенесенні тепла, тим більший коефіцієнт теплопровідності; чим швидше ці електрони рухаються, тим більша кількість теплоти може бути перенесена за одиницю часу; чим довше електрони будуть рухатися без зіткнень, тим коефіцієнт теплопровідності більший. Коефіцієнт теплопровідності також залежить від питомої теплоємності речовини твердого тіла.

Таблиця 2.1 – Основні теплові властивості та характеристики

Властивості	Позначення	Визначення	Одиниці вимірювання
Температура	T	Термодинамічна величина, що характеризує стан тіла під час термодинамічної рівноваги. Абсолютна температура пропорційна середній кінетичній енергії частинок тіла	град ($^{\circ}\text{K}$, $^{\circ}\text{C}$)
Теплота	H	Енергія теплового руху частинок, що утворюють тіло	Калорія (кал)
Коефіцієнт лінійного теплового розширення	α	Відносна зміна розмірів при зміні температури на 1°	град $^{-1}$
Теплоємність	C	Співвідношення кількості теплоти, переданого тілу, до відповідного збільшення температури	Дж/град, кал/(моль·град)
Коефіцієнт теплопровідності	k	Характеристика теплопровідних властивостей матеріалу; чисельно дорівнює кількості тепла, що проходить через одиницю площі за одиницю часу при одиничному градієнті температури	Вт/(м·град), кал/(см·с·град)

2.3. Основні поняття про електричні властивості матеріалів

Електричні властивості твердого тіла залежать від того, як електрони складових його атомів розподіляються по орбітальних рівнях під час його кристалізації. Дослідження вільних електронів, що втратили зв'язок зі своїми атомами, дозволили де Бройлю вказати на подвійний характер їх властивостей – хвильовий та корпускулярний і встановити математичний зв'язок за формулою (2.2) між довжиною хвилі λ та енергією:

$$\lambda = h/mv = h/p, \quad (2.2)$$

де p – імпульс частинки.

Співвідношення де Бройля показує, що довжина хвилі мікрочастинки пов'язана із самою частинкою і обернено пропорційна величині її імпульсу, а отже, довжина хвилі буде змінюватися при прискоренні або уповільненні частинки.

Основні електричні властивості наведені в табл. 2.2.

При утворенні твердого тіла і кристалізації атомів у жорстку структуру кожен енергетичний електронний рівень в атомах розщеплюється на ряд близьких підрівнів, об'єднаних в енергетичну смугу або зону.

Багатозонну теорію будови твердого тіла можна використовувати для пояснення електропровідності речовини. Якщо валентна зона твердого тіла заповнена, а до наступної незаповненої енергетичної зони далеко, ймовірність того, що електрон на неї перейде, близька до нуля. Отже, електрони міцно прив'язані до атомів і практично не утворюють провідного шару. Відповідно, під впливом електричної різниці потенціалів з місця вони не рухаються, це **ізолятор (діелектрик)** – речовина, що не проводить електричного струму. Найчастіше в сучасній техніці як електроізолятори використовують різні пластмаси.

Таблиця 2.2 – Основні електричні властивості

Властивості	Позначення	Визначення	Одиниці вимірювання
1	2	3	4
Питома електрична провідність	σ	Перенесення електричного заряду під дією зовнішнього поля характеризується відношенням густини струму до напруженості поля; величина обернена питомому електричному опору	$\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$
Питомий електричний опір	ρ	Електричний опір провідника одиничної довжини при одиничній площі поперечного перерізу	$\text{Ом} \cdot \text{см}$
Електричний опір	R	Характеристика провідника чисельно дорівнює відношенню електричної напруги на кінцях провідника до сили струму через провідник	Ом

Продовження табл. 2.2

1	2	3	4
Поляризація	P	Зміна електричного стану речовини під тиском зовнішнього електричного поля; чисельно характеризується дипольним моментом одиниці об'єму	К/м^2
Діелектрична проникність	ε	Коефіцієнт пропорційності між електричною індукцією і напруженістю електричного поля	Ф/м $\text{К(В}\cdot\text{м)}$
Відносна діелектрична проникність	$\varepsilon/\varepsilon_0$	Відношення діелектричної проникності для матеріалу і для вакууму ε_0	Безрозмірна величина

Добрими ізоляційними властивостями володіють і аморфні речовини, такі як скло, фарфор або гума, що не мають жорсткої кристалічної структури, і які також нерідко використовуються як електроізолятори.

Провідник – це речовина із частково заповненою зоною валентних електронів, усередині якої електрони мають значну свободу переміщення від атома до атома. Найпоширеніші в техніці провідники – це, звичайно ж, метали, насамперед мідь і алюміній, що володіють мінімальним електричним опором і досить поширені в земній природі.

Саме з них здебільшого виготовляються і високовольтні електричні кабелі, і побутова електромережа. Є й інші види матеріалів, що володіють гарною електропровідністю – це, зокрема, сольові, лужні й кислотні розчини, а також плазма і деякі види довгих органічних молекул.

Напівпровідники – це кристалічні речовини із заповненою валентною зоною, і в цьому вони подібні до ізоляторів, однак різниця енергій між валентним рівнем і наступним, що є провідним, енергетичним рівнем у них настільки незначна, що електрони долають її при звичайних температурах внаслідок теплового руху. Найвідоміші з них – кремій і германій. Напівпровідники знайшли широке практичне застосування в сучасній радіоелектроніці та комп'ютерних технологіях саме завдяки тому, що їх провідні властивості легко і точно контролюються за допомогою зміни зовнішніх умов.

2.4. Магнітні властивості матеріалів і їх коротка характеристика

Магнітні властивості атома визначаються переважно магнітними властивостями електронів, тому що магнетизм інших його частинок (протонів, нейтронів, що складають ядро) дуже малий.

Для характеристики магнітного поля електрона, що рухається по замкненій орбіті, вводять поняття орбітального магнітного моменту P_0 . Це векторна величина, що вимірюється добутком елементарного струму I на величину обтічної ним площі S ($P_0 = SI$). Напрямок орбітального магнітного моменту P_0 визначається правилом свердлика. Електрон, крім орбітального магнітного моменту володіє й орбітальним механічним моментом L_0 , при цьому P_0 і L_0 спрямовані в протилежні боки. Електрон володіє власними магнітними і механічними моментами, що отримали назву спінових моментів $P_{спін}$ і $L_{спін}$.

Найбільш просте ділення тіл за магнітними властивостями зводиться до виділення слабомагнітних і сильномагнітних тіл. Також за магнітними властивостями матеріали діляться на діамагнетики, парамагнетики, феромагнетики, антиферомагнетики та феримагнетики. Всі ці речовини характеризуються різною магнітною проникністю μ : для діамагнетиків $\mu < 1$, для парамагнетиків $\mu > 1$, проте і в тому, і в іншому разі μ лише незначно відрізняються від одиниці. Для феромагнетиків $\mu \gg 1$, що володіють залишковим магнетизмом, тобто можуть зберігати намагніченість і за відсутності зовнішнього намагнічувального поля. Для феромагнетиків характерний магнітний гістерезис – явище, що виникає при перемагнічуванні феромагнітного зразка. Сутність магнітного гістерезису полягає в тому, що зміна намагнічування зразка відстає від змін індукції магнітного поля і при деякій температурі, що має назву точки Кюрі, феромагнетик втрачає феромагнітні властивості й перетворюється на звичайний парамагнетик.

Феримагнетики – речовини, в яких при температурах нижче точки Кюрі маємо феримагнітне впорядкування магнітних моментів іонів. Найбільший клас добре вивчених феримагнетиків утворюють ферити.

Магнітні матеріали поділяються на магнітно-м'які та магнітно-тверді. **Магнітно-тверді матеріали** характеризуються високою коерцитивною силою ($H_c \geq 4$ кА/м) і застосовуються для виготовлення постійних магнітів. До магнітно-твердих матеріалів належать деякі вуглецеві сталі, вольфрамова, хромиста і кобальтова сталі, сплави альні (алюміній + нікель), альнісі (Al + Ni + Si) (алюміній + нікель + кремній), альніко (Al + Ni + Co) (алюміній + нікель + кобальт) і магніко (Mn + Ni + Co) (магній + нікель + кобальт), а також ферити кобальту і барію. **Магнітно-м'які матеріали** характеризуються високою магнітною проникністю, невеликою коерцитивною силою ($H_c < 4$ кА/м) і ма-

лими втратами на гістерезис. Їх можна розділити на 3 групи:

- металеві магнітні матеріали (залізо та його сплави) – застосовуються переважно у звуковому діапазоні частот. Найбільш височастотний металевий магнітний матеріал – пермалой;
- магнітодіелектрики;
- ферити.

Питання для самоперевірки

1. Фізичні властивості та їх коротка характеристика.
2. Механічні властивості та їх коротка характеристика.
3. Деформація та її види.
4. Закон Гука. Діаграма розтягування-стиснення.
5. Теплові властивості матеріалів і їх класифікація.
6. Електричні властивості матеріалів і їх класифікація.
7. Постулати Бора.
8. Принцип заборони Паулі.
9. Зонна теорія будови твердого тіла.
10. Магнітні властивості матеріалів.
11. Орбітальні та спінові магнітні моменти електрона.
12. Класифікація матеріалів за магнітними властивостями.

РОЗДІЛ 3 ТЕПЛОВІ ВЛАСТИВОСТІ МАТЕРІАЛІВ

3.1. Теплоємність і тепловміст (ентальпія)

Ці властивості є найважливішими під час дослідження структурних і переважно фазових перетворень у сплавах. Вивчаючи температурну залежність тепловмісту, можна визначити зміну теплоємності й приховану теплоту перетворення. Просто вимірюючи температуру при нагріванні або охолодженні протягом часу, можна визначити критичні точки за перегинами і зупинками на відповідних кривих. На вимірюванні теплоти і температури базуються калориметричний і термічний аналізи відповідно.

Тепловміст Q (теплова функція, або ентальпія) є функцією стану і при ізобарному процесі дорівнює кількості теплоти, що необхідна для підвищення температури тіла масою m від абсолютного нуля на величину T в К. Величину Q (3.1) можна в цьому разі взяти пропорційною температурі T і масі тіла m :

$$Q = cmT, \quad (3.1)$$

де c – середній для взятого інтервалу температури коефіцієнт пропорційності, що дорівнює кількості теплоти в калоріях, необхідної для нагрівання 1 г речовини на 1 К. Цей коефіцієнт пропорційності називається **питомою теплоємністю**. При нагріванні тіла масою m від T_1 до T_2 ($T_2 > T_1$) його тепловміст збільшується від Q_1 до Q_2 . З визначення теплоємності (3.2)

$$c_p = \frac{Q_2 - Q_1}{T_2 - T_1} \cdot \frac{1}{m}. \quad (3.2)$$

Ця величина середньої теплоємності зазвичай визначається калориметричним методом. Зменшуючи різницю $T_2 - T_1$ до нескінченно малої величини, отримаємо справжню теплоємність c_p (3.3) при певній температурі, диференціальне вираження якої

$$c_p = \frac{dQ}{dT} \cdot \frac{1}{m} \quad (3.3)$$

Величина c_p , як і середня теплоємність, називається питомою теплоємністю і вимірюється в кал/г·град (Дж/г·К).

Температура тіла визначається інтенсивністю теплового руху його частинок, які можуть переміщатися хаотично (в газах) або коливатися з різною амплітудою біля певних центрів у рідкому або кристалічному (твердому) тілі. Цими центрами у твердому тілі є вузли просторової ґратки. У рівнянні (3.3) dQ містить всю енергію, залежну від T , і не містить енергії тіла при 0 К.

Коли визначається середня теплоємність у деякому температурному інтервалі, калориметрично підсумовується не лише енергія атомних коливань, а й прихована енергія (теплота) внутрішнього перетворення, якщо перетворення спостерігається в даному інтервалі температур. При цьому прихована теплота перетворення може мати позитивний і негативний знаки, залежно від характеру перетворення.

З теорії теплоємності газів відомо, що для кожної речовини є дві характерні величини питомої теплоємності – c_p і c_v , тобто теплоємність при сталому тиску і сталому об'ємі, причому $c_p > c_v$. Для металів відмінність цих двох величин має теоретичне значення. Практично виміряти c_v не вдається. Тому надалі, де мова йде про теплоємність, отриману з експерименту, мається на увазі теплоємність при сталому тиску, c_p . У тих випадках, коли величина тиску p не обумовлена, можна брати $p = 0$, оскільки при численних визначеннях теплоємності металів у вакуумі та при атмосферному тиску помітної різниці знайдено не було.

Ентальпія – термодинамічний потенціал, що характеризує стан системи в термодинамічній рівновазі при виборі як незалежних змінних тиску, ентропії та числа час-

тинок. Ця властивість речовини, що вказує кількість енергії, яку можна перетворити на теплоту. (Мірою зміни впорядкованості системи є зміна ентропії ΔS). Усі хімічні реакції супроводжуються виділенням або поглинанням тепла. Реакції першого типу називаються екзотермічними, реакції другого типу – ендотермічними. У разі екзотермічних реакцій система втрачає тепло, і ентальпія – величина від’ємна, а у разі ендотермічних реакцій система поглинає тепло і ентальпія – величина додатна.

3.2. Вплив температури на характер зміни теплоємності

Атомною (молекулярною) теплоємністю металу C_v або C_p називається теплоємність грам-атома речовини. Вона вимірюється шляхом множення питомої теплоємності на атомну вагу A :

$$C_v = c_v A \quad \text{або} \quad C_p = c_p A. \quad (3.4)$$

Згідно з правилом Дюлонга та Пті, молекулярна теплоємність одноатомних газів є величиною сталою, що дорівнює

$$C_A = (3R)/2, \quad (3.5)$$

де R – газова стала, що дорівнює 8,31 Дж/моль·К.

Іншими словами, множення молекулярної ваги на питому теплоємність є приблизно величиною сталою. Правило Дюлонга та Пті застосовується і до металів, якщо температура відповідає кімнатній або є вищою. Оскільки молекула металу одноатомна, то можна сказати, що атомна теплоємність чистих металів є величиною сталою: при 0 °С теплоємність для переважної більшості металів коливається від 5,8 до 6,2 кал/град·грам-атом. Оскільки тверді речовини складаються з атомів, що коливаються близько деяких центрів, які є вузлами ґратки, то повна енергія атома складається з кінетичної і потенціальної, причому ці енергії рівні між собою.

Згідно з кінетичною теорією теплоємності одноатомного газу атоми під час їх руху володіють лише кінетичною енергією, причому середня енергія, що припадає на один ступінь свободи, дорівнює $RT/2$. У твердому і рідкому тілах для визначення теплоємності потрібно враховувати не лише кінетичну, а й потенціальну енергію коливних атомів. З огляду на те, що кінетична енергія при трьох ступенях свободи дорівнює $3RT/2$, повна енергія

$$W = 3RT, \quad (3.6)$$

тобто вдвічі більше кінетичної, оскільки остання дорівнює потенціальній. Отже, атомна теплоємність металів має величину

$$C_A = 3R \quad (3.7)$$

– закон Дюлонга і Пті.

Він справедливий при температурах вище деякої характеристичної температури Θ . Крім подвоєння високотемпературної теплоємності, яка не повинна змінюватися при $T > \Theta$, спостерігається падіння теплоємності металів (при $T < \Theta$) до нуля при $T = 0$ К.

Вимірювання теплоємності при низьких температурах показало, що атомна теплоємність твердих металів не є величиною сталою, що вона залежить від температури і підвищується при нагріванні, причому більш значимо у перехідних металів і особливо феромагнітних (рис. 3.1).

Для низьких температур правило Дюлонга та Пті недоречне. У квантовій теорії теплоємності твердого тіла, розробленій А. Ейнштейном, атоми, що знаходяться у вузлах кристалічної ґратки, коливаються незалежно один від одного з однаковою частотою, що дорівнює приблизно 10¹³ Гц.

Енергія коливань атома випромінюється не безперервно, а порціями. Величина порції енергії визначається рівнянням (3.8)

$$\varepsilon = h\nu, \quad (3.8)$$

де h – стала Планка ($h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с), а ν – частота коливань атома.

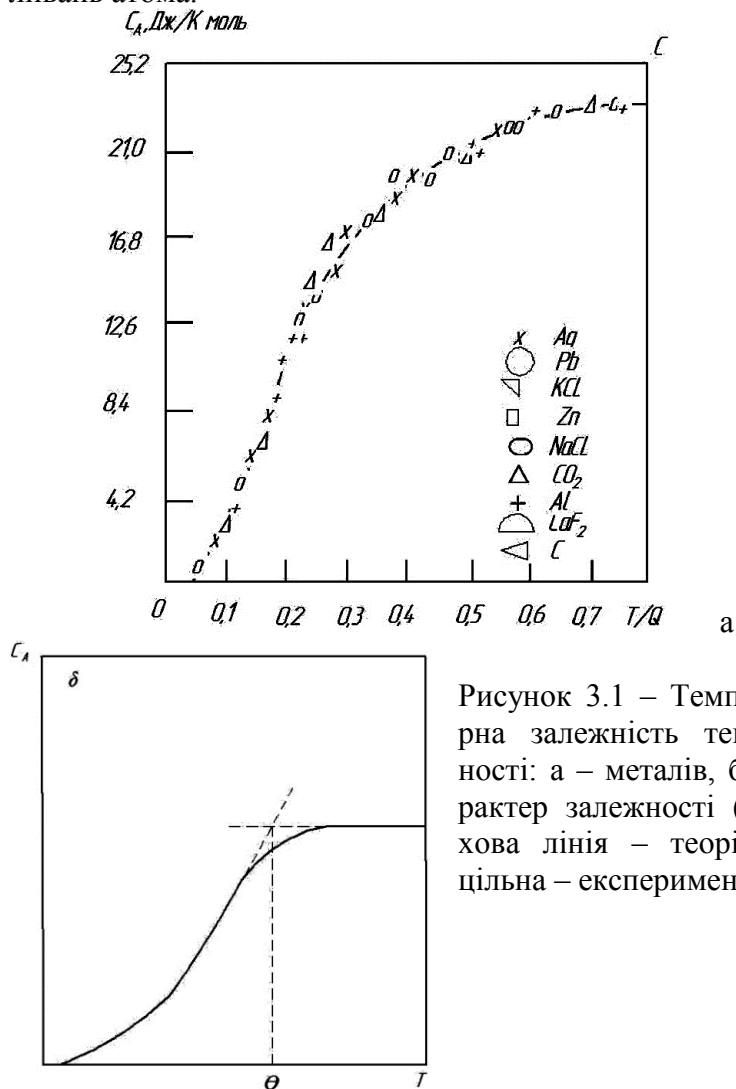


Рисунок 3.1 – Температурна залежність теплоємності: а – металів, б – характер залежності (штрихова лінія – теорія, суцільна – експеримент)

При низьких температурах, для яких виконується нерівність $h\nu > kT$, енергія теплового руху недостатня для по-

рушення коливань атомів і це призводить до зменшення теплоємності. Температура, при якій починається зменшення теплоємності, може бути визначена як $T = hv/k$ ($k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – стала Больцмана).

Теорія теплоємності А. Ейнштейна була уточнена П. Дебаєм. А. Ейнштейн вважав, що атоми у вузлах кристалічної ґратки коливаються незалежно один від одного і частота їх коливань однакова. П. Дебай урахував, що атоми у твердому тілі пов'язані між собою і що всі вони не можуть коливатися з однаковою частотою. Відповідно до теорії П. Дебая температуру, при якій починається зменшення теплоємності, можна визначити з умови рівності теплової енергії, що припадає на один ступінь свободи, максимальної енергії коливання атома: $h\nu_{max} = kT$.

Цю температуру називають характеристичною температурою Дебая і позначають літерою $\Theta_D = h\nu_{max}/k$. ν_{max} – верхня максимальна межа частот власних коливань окремих іонів у ґратці.

При дуже низьких температурах теплоємність визначається так:

$$C_v = \frac{12\pi^4}{5} R \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3. \quad (3.9)$$

З рівняння (3.7) випливає, що при зменшенні T теплоємність знижується і прямує до нуля; при збільшенні T теплоємність наближається до $3R$. Рівняння (3.9) показує, що якщо розглядати теплоємність не у функції T , а у функції $X = \theta/T$, то для всіх металів повинна вийти одна і та сама залежність, що і показує рис. 3.1 а.

При низьких температурах ($T \ll \theta_D$) із рівняння (3.9) маємо рівняння (3.10):

$$C_v = 234R(T/\theta_D)^3. \quad (3.10)$$

Для високих температур ($T \gg \theta_D$) рівняння (3.9) набуває вигляду (3.11):

$$C_v = 3R(1 - 1/20(\theta_D/T)^2) \rightarrow 3R, \quad (3.11)$$

що збігається із законом Дюлонга та Пті.

Таким чином, при $T > \theta_D$ справедливий закон Дюлонга та Пті, $\theta_D > T > \theta_D/50$ – теплоємність залежить від температури, однак кількісний характер цієї залежності поки що не встановлений, при $T < \theta_D/50$ справедливий закон кубів Дебая.

На рис. 3.2 схематично зображено залежність для тепловмісту від температури при сталому тиску.

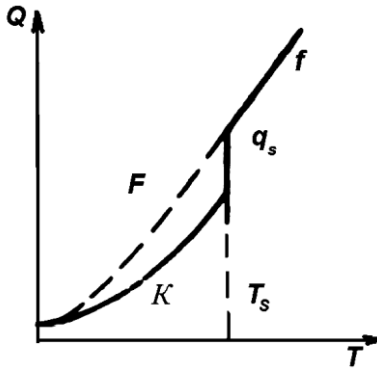


Рисунок 3.2 –
Тепловміст за-
лежно від тем-
ператури

Відповідно до зміни теплоємності під час нагрівання тепломісткість зростає при підвищенні температури спочатку повільно, потім швидше і, починаючи з деякої температури, майже прямолінійно. Прямолінійний хід Q починається з тієї температури, вище за яку теплоємність зростає дуже плавно. У точці плавлення T_s тепломісткість зростає уривчасто. Цей приріст теплоти дорівнює теплоті плавлення q_s . Як правило, тепломісткість рідкого металу (крива f) зростає швидше, ніж твердого (крива K). Більш крутому підйому кривої f відповідає більш високе значення похідної dQ/dt , отже, згідно з формулою (3.3), рідкий метал має більшу теплоємність, ніж твердий (кристалічний). Тепловміст аморфного тіла (рис. 3.2) зображено пунктирною лінією F , що є продовженням кривої f .

3.3 Тепловміст реальних металів, сплавів і сполук

При розрахунку Θ_D за допомогою методу рівняння (3.7) за експериментальними значеннями тепловмісту отримуємо, що Θ_D залежить від температури вимірювання тепловмісту. Для лужних металів вона падає зі збільшенням T від 0 К, а потім не змінюється. Для інших металів зазвичай Θ_D спочатку зростає, а потім не змінюється. Величина Θ_D може бути розрахована за температурою плавлення металу та іншими фізичними властивостями.

Загальні уявлення про теплоємності металів можуть бути поширені на металеві фази та гетерогенні сплави. При утворенні металевих фаз загальний запас енергії може збільшитися, однак енергія теплових коливань кожного атома, що входить до сполуки, при високих температурах майже не змінюється незалежно від того, перебуває він у кристалі чистої речовини чи хімічної сполуки.

Це явище знайшло своє відображення у правилі **Нейманна і Коппа** (для рідких сплавів не застосовується), за яким молекулярна теплоємність C твердої хімічної сполуки адитивно (за правилом змішування) складається з атомних теплоємностей компонентів. Це правило виражається рівнянням:

$$C = pC_1 + qC_2 \text{ (кал/град}\cdot\text{моль)}, \quad (3.12)$$

де p і q – кількість атомів елементів у молекулі цієї хімічної сполуки; C_1 і C_2 – атомні теплоємності компонентів.

Із формули (3.12) можна визначити питому теплоємність хімічної сполуки, для чого потрібно величину C розділити на молекулярну вагу.

Правило Нейманна і Коппа застосовується до сполук металів між собою, до сполук металів з неметалами, а також, з великою точністю, до твердих розчинів, проміжних фаз і їх сумішей у гетерогенних сплавах. У цих випадках для обчислення питомої теплоємності сплаву також потрібно у формулу (3.8) підставити вагові концентрації і пито-

мі теплоємності компонентів. Перевірка цього правила показала, що отримані експериментально і підраховані за формулою (3.8) величини відрізняються не більше ніж на 4 %.

3.4. Зміна теплоємності при фазових і структурних перетвореннях

Плавна зміна тепловмісту Q з температурою порушується при оборотних фазових перетвореннях, і значення Q при температурі перетворення змінюється стрибком або дуже різко, хоча і безперервно.

Стрибкоподібна зміна відповідає перетворенням I роду, різка зміна – перетворенням II роду. При перетвореннях I роду в якій-небудь фазі виникають зародки нової фази, яка, співіснуючи з першою, зростає за рахунок неї. Прикладами можуть бути плавлення \leftrightarrow затвердіння, алотропічні перетворення $\alpha \leftrightarrow \beta$ та інші. При перетвореннях II роду співіснування фаз не спостерігається. Фаза поступово перетворюється в іншу фазу без утворення зародків. При такому перетворенні є лише одна фаза з дедалі більшим ступенем перетворення. Прикладом є атомне впорядкування (розупорядкування) у фазі з ОЦК-ґратками. При перетворенні безперервно змінюється ступінь порядку в одній і тій самій фазі. Інший приклад – перехід фази при нагріванні з феромагнітного (Φ) стану в парамагнітний (Π) (при охолодженні $\Pi \rightarrow \Phi$). Перехід $\Phi \leftrightarrow \Pi$ пов'язаний з упорядкуванням спінів у ґратці.

На рис. 3.3 показана температурна залежність тепловмісту Q , вільної енергії F , ентропії S і теплоємності c_p для випадків перетворення I і II родів. У першому випадку спостерігається ізотермічний тепловий ефект при T_n (температура перетворення), у другому – такого ефекту немає. У першому випадку функція $c_p(T)$ має розрив і теплоємність при T_n різко зростає, прагнучи до нескінчен-

ності. У другому – c_p сильно збільшується в порівняно вузькому інтервалі температур, досягаючи хоча і великого, але кінцевого значення.

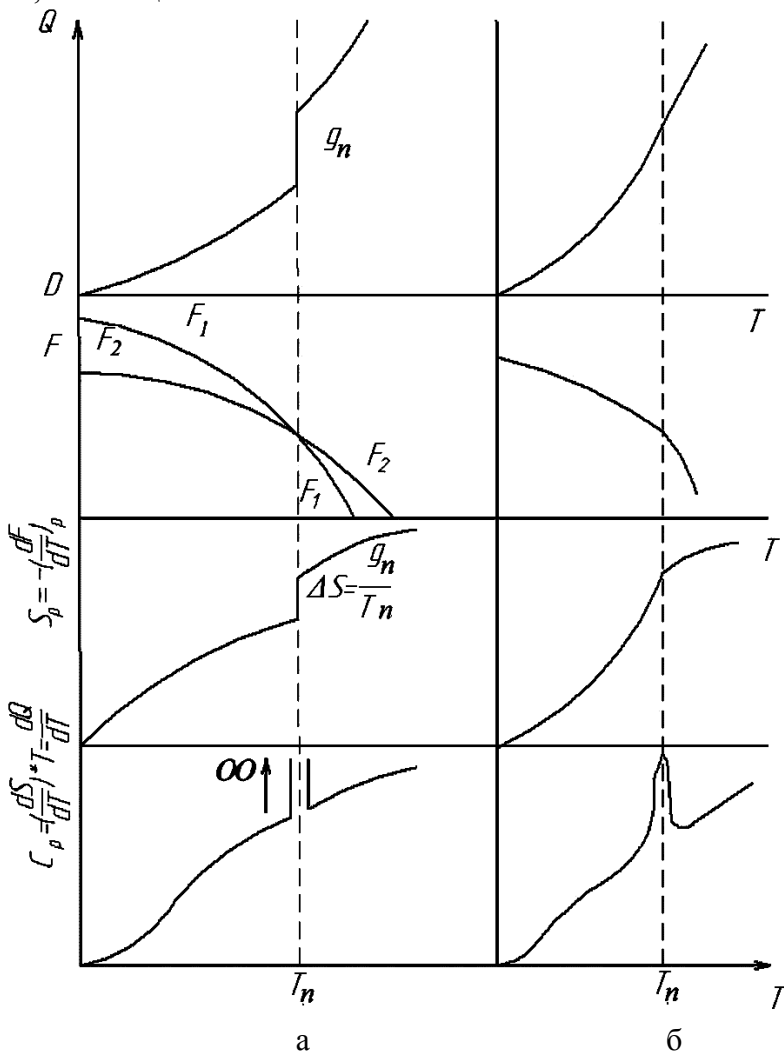


Рисунок 3.3 – Схема зміни Q , F , S і c_p із температурою при перетвореннях I (а) і II (б) родів (q_n – теплота перетворення)

Ентропія плавлення $\Delta S = q_{\text{пл}}/T_s$ для більшості металів дорівнює приблизно (6^{-10}) Дж/(К·моль).

На рис. 3.4 показано хід істинної атомної теплоємності заліза від абсолютного нуля до 2000 К за даними різних авторів. Поряд із експериментально отриманими величинами (суцільна крива) тут нанесені також обчислені значення для γ -заліза при температурах нижче точки A_3 за припущення, що γ -залізо переохолоджене нижче цієї температури.

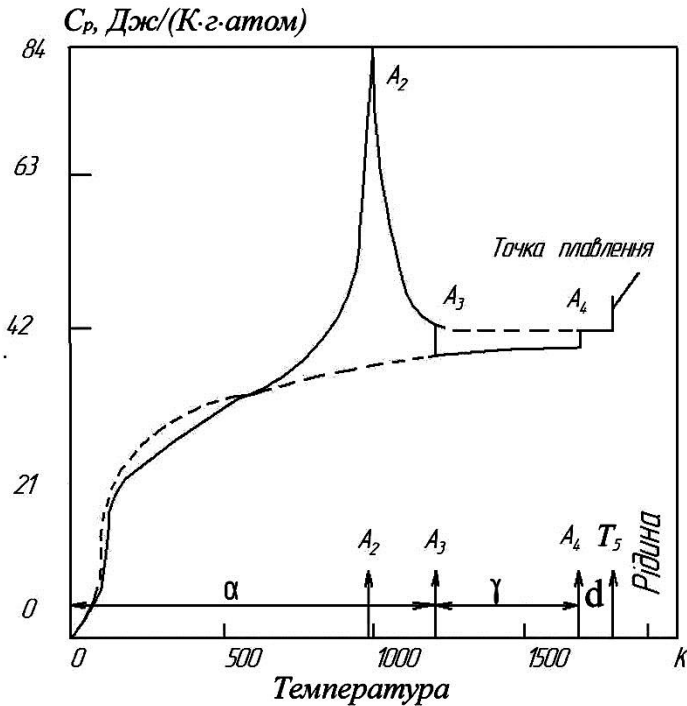


Рисунок 3.4 – Зміна атомної теплоємності заліза при нагріванні

Атомна теплоємність (рис. 3.4) α - і γ -заліза при низьких температурах різко зростає при нагріванні і вже при 300 К її величина більше $3R$ (число Дюлонга-Пті). Вище

500 К теплоємність також різко зростає. Максимальне її значення в точці A_2 становить близько 84 Дж/(К·г·атом). Подальше різке падіння теплоємності відбувається в області парамагнітного стану α -заліза. У точці A_3 теплоємність α -заліза приблизно дорівнює теплоємності δ -заліза в точці A_4 .

3.5. Методи термічного і калориметричного аналізу для визначення теплових характеристик

3.5.1. Методи термічного аналізу

Термічним аналізом (термографією) називають методи виявлення та дослідження фазових і структурних перетворень за їх тепловим ефектів. Швидкість нагрівання або охолодження речовини змінюється під час проходження в ньому того чи іншого перетворення внаслідок поглинання або виділення теплоти, що може бути зареєстровано.

3.5.1.1. Простий термічний аналіз

Простий термічний аналіз полягає в записі температури зразка під час його рівномірного нагрівання або охолодження. Під час дослідження перетворень у твердому стані зазвичай застосовують зразки з відношенням висоти до діаметра від 1 до 2. Маса зразка знаходиться в межах від декількох грамів до декількох десятків грамів, іноді до 150–200 г. По осі зразка просвердлюють канал до половини висоти, в який вводять спай термопари, з'єднаної з записувальним пристроєм. Унаслідок цього записується термограма в координатах «температура зразка – час».

Термограма ізотермічного перетворення при повільному нагріванні, що проходить з поглинанням теплоти, наведена на рис. 3.5.

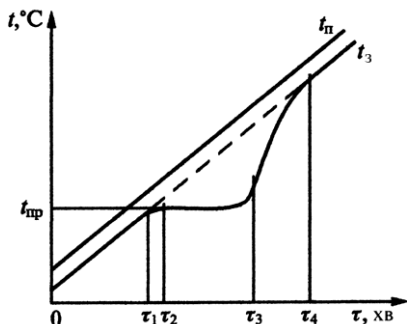


Рисунок 3.5 – Термограма ізотермічного перетворення при нагріванні: t_{II} , t_3 , t_{np} – температури печі, зразка і перетворення

На кривій нагрівання зразка можна виділити такі ділянки:

- $0 \dots \tau_1$ – нагрівання зразка зі сталою швидкістю.

Вся теплота, що передається від печі до зразка, витрачається на його нагрівання;

- у момент τ_1 починається перетворення в поверхневому шарі зразка, частина теплоти, що підводиться, витрачається на перетворення, швидкість нагрівання зменшується до моменту τ_2 , температура термометри, що знаходиться на осі зразка, відстає від температури його поверхні;

- починаючи з моменту τ_2 , перетворення охоплює все більшу частину обсягу, вся теплота, що підводиться, витрачається на перетворення, температура зразка залишається сталою;

- різниця температур між піччю і зразком $t_{II}-t_3$ зростає під час перетворення аж до моменту його завершення τ_3 , тому після завершення перетворення спостерігається період прискореного нагрівання зразка $\tau_3 \dots \tau_4$. У міру зменшення різниці температур $t_{II}-t_3$ швидкість нагрівання зменшується, тому моменту τ_3 відповідає перегин кривої $t_0(\tau)$;

- з моменту τ_4 встановлюється сталість різниці температур між піччю та зразком і подальше нагрівання відбувається зі сталою швидкістю.

Вид термограм екзотермічного процесу визначається швидкістю виділення теплоти (рис. 3.6).

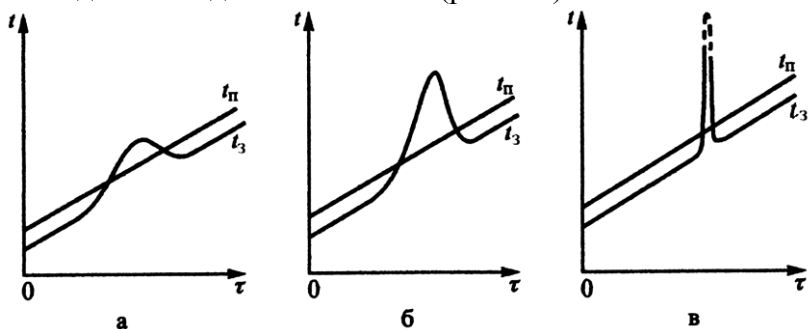


Рисунок 3.6 – Термограми екзотермічних процесів при нагріванні: а – повільний процес («екзотермічна хвиля»); б – швидке перетворення; в – автокаталітичний процес, подібний вибуху

Аналогічні термограми виходять і при охолодженні зразків (рис. 3.7).

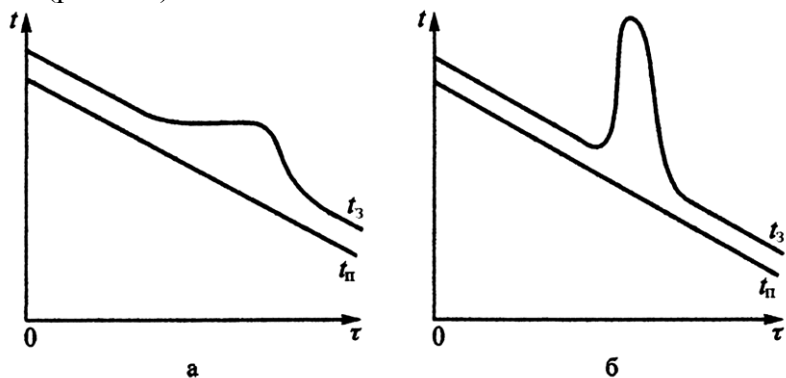


Рисунок 3.7 – Термограми екзотермічних перетворень при охолодженні: а – ізотермічне перетворення; б – швидкоплинний процес

Простий термічний аналіз має невисоку чутливість. При малому питомому тепловому ефекті на одиницю маси або при невеликій кількості перетворювальної фази

перегини на термічних кривих, відповідних перетворенню, стають ледь помітними і такі перетворення можуть бути не виявлені. Набагато більшу чутливість має диференціальний термічний аналіз (ДТА).

3.5.1.2. Диференціальний термічний аналіз

Під час проведення ДТА записують температуру зразка і різницю температур між зразком та еталонем, які не мають фазових перетворень. До початку перетворення зразок і еталон рівномірно нагріваються і при правильно вибраному еталоні різниця температур між ними $\Delta t = t_3 - t_e$ близька до нуля (рис. 3.8).

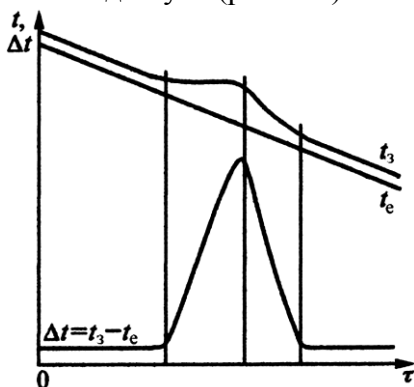


Рисунок 3.8 – Диференціальна термограма ізотермічного перетворення, що проходить при охолодженні з виділенням теплоти

Під час перетворення швидкість нагрівання або охолодження зразка змінюється (наприклад, у випадку ізотермічного процесу температура зразка залишається сталою, а еталон продовжує нагріватись або охолоджуватися (рис. 3.8). Тому різниця температур зразка та еталону зростає і досягає максимуму до моменту кінця перетворення. Надалі Δt швидко зменшується до значення, близького до нуля. Таким чином, на диференціальній кривій з'являється екстремум, що відповідає кінцю перетворення.

Установка для диференціального термічного аналізу з автоматичним записом температури зразка і різниці температур зразка та еталону була створена Н. С. Курнаковим ще в 1903 році і надалі отримала назву пірометра Курнакова. Проста і диференціальна термопари приєднані до дзеркальних гальванометрів (рис. 3.9). Принципова схема пірометра Н. С. Курнакова виявилася настільки вдалою, що збереглася дотепер. Змінювалася лише конструкція окремих вузлів і установки в цілому. Для вимірювання різниці температур між зразком і еталонем використовують диференціальну термопару, що складається з двох простих термопар, увімкнених поступово шляхом з'єднання однойменних дротів. Один із гарячих спаїв диференціальної термопари поміщають у центр зразка, а інший у центр еталона (рис. 3.9).

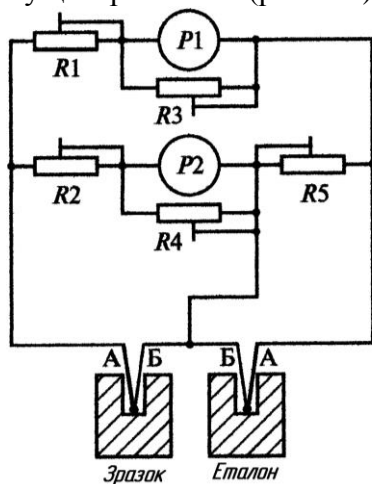


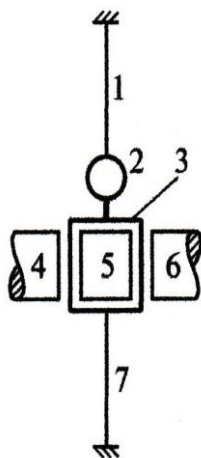
Рисунок 3.9 – Принципова електрична схема пірометра Н. С. Курнакова: А, Б – різновиди термопарних дротів, P1 і P2 – гальванометри, R1-R5 – резистори

Термоелектрорушійна сила такої термопари пропорційна різниці температур робочих (гарячих) спаїв. Диференціальну термопару з'єднують із гальванометром так, щоб вершина піку відповідного екзотермічного процесу була спрямована вгору, а при ендотермічному перетворенні – вниз. Показання гальванометра P_1 пропорційні

різниці температур зразка та еталона. Гілку диференціальної термопари, що знаходиться у зразку, можна використовувати для вимірювання його температури, підключивши до неї гальванометр P_2 (рис. 3.9). Це дозволяє відмовитися від застосування окремої термопари для вимірювання температури зразка. Резистори R_1 і R_2 служать для регулювання чутливості гальванометрів, R_3 і R_4 – для установки режиму критичного заспокоєння їх.

Для проведення диференціального термічного аналізу використовують високочутливі дзеркальні гальванометри (рис. 3.10).

Рисунок 3.10 – Схема пристрою дзеркального гальванометра



На тонких пружних стрічках із бериллової бронзи 1 і 7 підвішена рухлива система, що складається із дзеркальця 2 і котушки (рамки) 3, що містить велику кількість витків тонкого ізольованого мідного дроту. Вимірюваний струм підводиться до рамки через нитки підвісу 1, 7. Рамка розташована в кільцевому зазорі між полюсними наконечниками 4, 6 постійного магніту і залізним сердечником 5. Струм, що проходить через рамку, взаємодіючи з магнітним полем, створює крутний момент.

Печі й регульовальна апаратура для термічного аналізу повинні забезпечувати плавну зміну температури, регулювання швидкості нагрівання та охолодження в широких межах, багаторазове відтворення одного і того самого режиму роботи. У більшості випадків швидкість нагрівання чи охолодження повинна бути сталою.

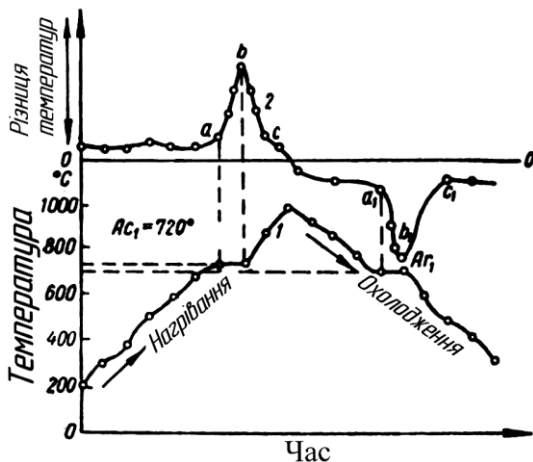


Рисунок 3.11 – Криві охолодження евтектоїдних сталей: 1 – простий і 2 – диференціальний записи

На рис. 3.11 наведено приклад таких експериментально отриманих кривих для евтектоїдних сталей. Як при нагріванні, так і при охолодженні є лише одна критична точка (Ac_1 і Ar_1). При нагріванні вона знаходиться вище, ніж при охолодженні. На температурній кривій у цих точках є зупинка внаслідок поглинання теплоти при нагріванні і виділення її при охолодженні. Звідси випливає, що при нагріванні в точці Ac_1 еталон мав більш високу температуру, ніж зразок, а при охолодженні, навпаки, в точці Ar_1 зразок, зважаючи на виділення теплоти, має більш високу температуру, ніж еталон. Тому, якщо в точці Ac_1 зайчик дзеркального гальванометра зі з'єднаних із диференціальної термопари, відхиляється вправо від нуля, то в точці Ar_1 він іде вліво, і тому пік abc (різниця температур еталона і зразка) відкладений угору від нульової лінії OO , а пік $a_1b_1c_1$ – вниз. Різниця температур зразка та еталона не дорівнює нулю упродовж експерименту навіть тоді, коли в зразка немає ні поглинання, ні виділення прихованої теплоти. Це пояснюється відсутністю ідеально рівномірного нагрівання зразка та еталона, що, однак, не викликає ніяких труднощів для термічного аналізу, то-

му що в критичних точках тепловий ефект різко виділяється.

3.5.2. Калориметричний аналіз

Калориметрія – це методи вимірювання теплових ефектів або теплоємності. Прилади, призначені для цієї мети, називають **калориметрами**. Найбільш чутливі методи калориметричного аналізу дозволяють вимірювати навіть найменші теплові ефекти.

Для визначення тепловмісту (теплоємності) металу при температурі T зразок нагрівають до цієї температури, витримують при ній і потім переносять у калориметр, наповнений водою або іншою рідиною. Теплоємність c обчислюється за формулою

$$Q = m \cdot c(T - T_k), \quad (3.13)$$

де Q – теплота, що перейшла від зразка до калориметра; m – маса зразка в м; T – його температура перед зануренням; T_k – кінцева температура в калориметрі.

Цей метод, що застосовується сьогодні здебільшого для високих температур, називається прямим (або адіабатичним) калориметричним методом.

3.5.2.1. Пряма калориметрія

Пряма калориметрія полягає в охолодженні зразка, нагрітого до певної температури t , яка перевищує температуру перетворення у зразку t_{np} . Нагрітий зразок, укладений у тонкостінну оболонку, вносять у калориметр – спеціальну посудину, що містить рідину (зазвичай воду). При охолодженні зразка в калориметрі відбувається передача тепла від зразка до калориметра і температура останнього підвищується. Величина теплового ефекту перетворення q може бути знайдена з рівняння теплового балансу

$$m[\overline{C}_1(t-t_{np})+q+\overline{C}_2(t_{np}-t_k)]+m_0\overline{C}_0(t-t_k)=\overline{C}_k(t_k-t_H)+Q, \quad (3.14)$$

де m – маса зразка; \overline{C}_1 , \overline{C}_2 – середня теплоємність зразка при температурах вище і нижче точки перетворення; t_k і t_H – кінцева і початкова температури калориметра; \overline{C}_K – повна середня теплоємність калориметра; Q – теплові втрати калориметра в навколишнє середовище (знаходяться за спеціальними таблицями).

Можливості розглянутого методу обмежені, оскільки режим охолодження в калориметрі цілком визначений і може бути змінений лише шляхом заміни рідини. Для запобігання випаровуванню калориметричної рідини застосовують «крижані» калориметри, що утримують воду з льодом. Кількість розплавленого льоду визначають за зменшенням об'єму суміші.

Пряма калориметрія не застосовується для вивчення перетворень у твердих металах і сплавах, що характеризуються малими тепловими ефектами. Для цієї мети розроблені інші описані нижче методи, що мають більшу чутливість і точність.

3.5.2.2. Методи зворотної калориметрії

Метод зворотної калориметрії полягає в тому, що холодний зразок переноситься в середовище з більш високою температурою, де він нагрівається. Цей метод застосовується для дослідження відпуску загартованої сталі, в якій при нагріванні в калориметрі виділяється прихована теплота гартування і враховується при підрахунку. Цей метод можна з успіхом застосовувати під час дослідження незворотних процесів (відпуск загартованої сталі, рекристалізація наклепаного металу і т. д.).

Перетворення, які відбуваються при нагріванні в інтервалі температур, супроводжуються зростанням теплоємності Q і швидким зростанням похідної dQ/dt , а відповід-

но, і теплоємності $C_p = (dQ/dt) \cdot (1/m)$ (рис. 3.12 а). Оскільки зростання dQ/dt відбувається до кінцевих значень, то тепловий ефект може бути знайдений інтегруванням кривої dQ/dt в інтервалі температур перетворення від t_1 до t_2 .

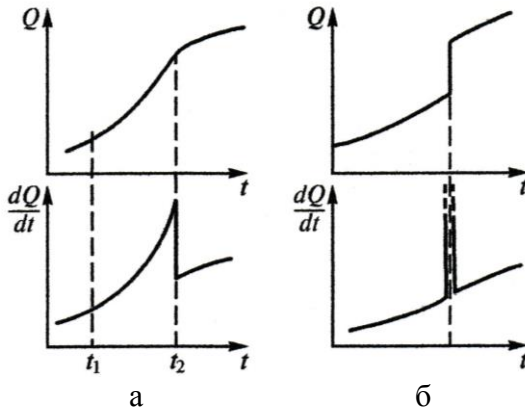


Рисунок 3.12 –
Зміна тепло-
вмісту (Q) і по-
хідної dQ/dt при пе-
ретвореннях
другого (а) та
першого (б) ро-
дів

Ізотермічний процес супроводжується стрибкоподібним зростанням тепловмісту при температурі перетворення, чому відповідає розрив похідної dQ/dt і, отже, розрив температурної залежності теплоємності (рис. 3.12 б). У такому випадку визначення теплового ефекту здійснюють іншими методами.

Одним з калориметричних методів визначення теплоємності при низьких і середніх температурах є метод електричного нагрівання. Зразок поміщається у спіраль опором R (Ом), що обігрівается електричним струмом I (А) протягом τ с. Зразок масою m і питомою теплоємністю c_p нагрівається від T_1 до T_2 . У разі, якщо не враховувати теплових втрат у навколишній простір, теплоємність визначається за формулою

$$c_p = \frac{0,24I^2R\tau}{m(T_2 - T_1)} \quad (3.15)$$

Величина C_p в цьому випадку є середньою питомою теплоємністю. Цей метод дозволяє з достатньою точністю

наблизитися до істинної теплоємності, якщо кількість теплоти, переданої тілу, і підвищення його температури порівняно малі [див. формулу (3.3)].

3.5.2.3. Метод Сайкса

Метод Сайкса відрізняється тим, що нагрівання здійснюється як зовнішнім, так і внутрішнім джерелом теплоти. Це дозволяє проводити вимірювання в умовах, близьких до адіабатичних, і, отже, за відсутності теплообміну зразка з навколишнім середовищем (блоком), уся потужність внутрішнього нагрівача витрачається на нагрівання зразка. Пустотілий зразок, у якому знаходиться електричний нагрівач, розміщений у масивному металевому блоці (рис. 3.13). Блок із зразком установлений в печі і поволі нагрівається від неї зі сталою швидкістю. Якщо внутрішній нагрівач не ввімкнений, то температура зразка нижча за температуру блока t_0 .

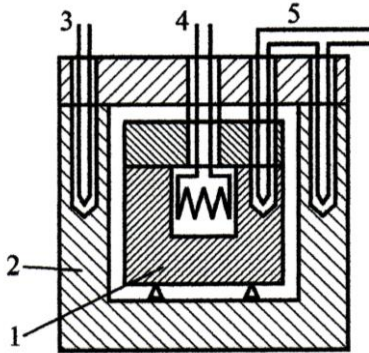


Рисунок 3.13 – Спрощена схема установки для визначення теплоємності методом Сайкса: 1 – зразок; 2 – масивний блок, 3 – термопара блоку; 4 – виводи внутрішнього нагрівача зразка; 5 – диференціальна термопара для вимірювання різниці температур між зразком і блоком

Періодично вмикаючи і вимикаючи внутрішній нагрівач, домагаються коливання температури зразка відносно температури блока (рис. 3.14).

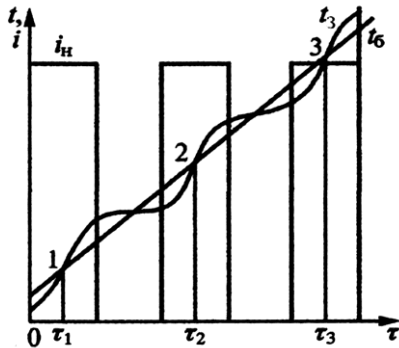


Рисунок 3.14 – Термограми нагрівання блока (t_6) і зразка (t_3) при визначенні теплоємності методом Сайкса: i_H – струм внутрішнього нагрівача зразка

У моменти часу τ_1 , τ_2 , τ_3 при ввімкненому внутрішньому нагрівачі $t_3 = t_6$, отже, теплообмін між зразком і блоком не відбувається і вся теплота, виділена внутрішнім нагрівачем, витрачається на підвищення температури зразка.

Результати визначення теплоємності в сталі з 0,74 % С методом Сайкса наведені на рис. 3.15.

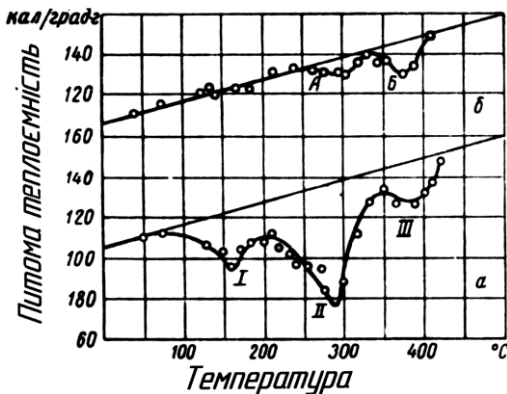


Рисунок 3.15 – Зміна теплоємності сталі з 0,74 % С після гартування (а) і після гартування з відпуском (б)

Наведена на рисунку 3.15 а крива питомої теплоємності, отримана при нагріванні загартованої сталі зі швидкістю 8–10 град/хв. Ефект I обумовлений переходом мартенситу гартування в мартенсит відпуску; при цьому тетрагональність ґратки мартенситу зменшується і з розчину виділяється карбід невстановленого складу Fe_xC .

Ефект II обумовлений розпадом залишкового аустеніту, тобто його переходом у мартенсит відпуску і виділення Fe_xC . Ефект III обумовлений «дорозпадом» мартенситу і карбідним перетворенням $Fe_xC \rightarrow Fe_3C$.

Наведена на рис. 3.15 б крива, отримана при нагріванні після попереднього відпуску протягом двох годин при $250^\circ C$. При такому відпуску залишковий аустеніт розпадається і сталь складається з мартенситу відпуску і Fe_3C . Ефект А обумовлений подальшим розпадом мартенситу і переходом його в суміш фериту і Fe_xC . Ефект Б відповідає реакції $Fe_xC \rightarrow Fe_3C$.

Схема установки для визначення теплоємності при високих температурах за методом Сайкса показана на рис. 3.16.

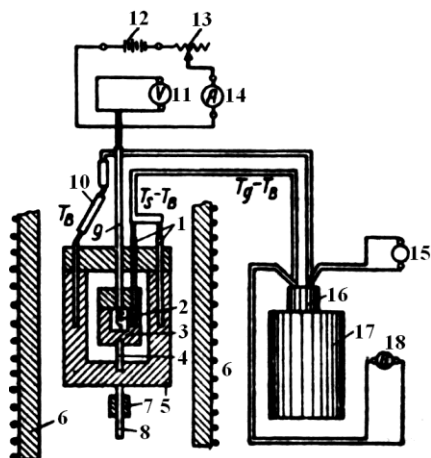


Рисунок 3.16 – Схема установки для визначення теплоємності: 1 – диференціальна термопара; 2 – спіраль; 3 – зразок; 4 – кварцева підставка; 5 – блок; 6 – піч; 7 – сполучна муфта; 8 – тримач зразка і блока; 9 – трубка для ізоляції дротів спіралі; 10 – термопара для вимірювання температури блока; 11 – вольтметр; 12 – акумулятор, 13 – опір для регулювання струму в ланцюзі спіралі; 14 – амперметр; 15 – мілівольтметр; 16 – пробірка з маслом для кінців термопари; 17 – термос; 18 – дзеркальний гальванометр

Основними частинами її є: зразок 3, блок 5, спіраль 2, піч 6, термопара 10 для вимірювання температури блока і диференціальна термопара 1 для вимірювання різниці температур між зразком і блоком.

3.5.2.4. Метод Сміта

Метод, що базується на використанні сталості теплового потоку через стінку при незмінній різниці температур у ній, дозволяє визначати середню в інтервалі температур теплоємність сплаву і теплові ефекти перетворень. Керамічний стаканчик із зразком (рис. 3.17) нагрівається в печі так, що різниця температур між зовнішньою і внутрішньою стінками стаканчика підтримується сталою.

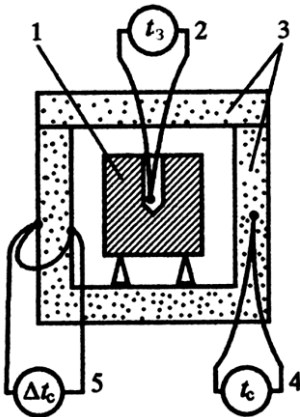


Рисунок 3.17 – Схема, що ілюструє метод Сміта: 1 – зразок; 2 – прилад, що вимірює температуру зразка; 3 – керамічний стаканчик з кришкою; 4, 5 – прилади, що вимірюють середню температуру стаканчика і різницю температур у його стінці відповідно

Це досягається за допомогою автоматичної регулювальної апаратури. У дійсності теплопровідність стаканчика залежить від температури, тому для калібрування калориметра застосовують речовину з відомою залежністю теплоємності.

Калориметричні вимірювання дозволяють повніше вивчити сутність багатьох процесів, що проходять у металевих сплавах при їх термічній обробці. Для дослідження перетворень у твердому стані зі сплаву зазвичай виготовляють циліндричні зразки із центральним отвором, у який

поміщається спай термопари. Зразок поміщають у піч, де він рівномірно нагрівається. У процесі нагрівання або охолодження ресструються дві величини: час і температура. Залежність температури від часу зображується графічно у вигляді кривої (рис. 3.18).

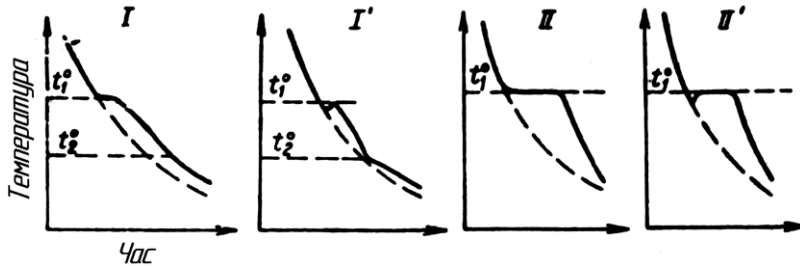


Рисунок 3.18 – Криві охолодження «температура–час»

Крива I відповідає випадку, коли перетворення проходить у деякому інтервалі температур (t_1-t_2); якщо ж перетворення йде при сталій температурі t_1 , то утворюється крива II. Наприклад, кривою I зобразиться затвердіння рідкого сплаву, що кристалізується у вигляді твердого розчину, кривою II – затвердіння чистого металу, евтектичного сплаву і т. д. Зазвичай перетворення супроводжується переохолодженням, унаслідок чого криві I та II набувають вигляду I' і II'. Поряд із цими кривими нанесені пунктирні плавні лінії, які відповідають охолодженню (у тих самих умовах) тіла, в якому немає внутрішніх перетворень. У разі II або II' різниця температур зразка та еталона в процесі температурної зупинки буде зростати (суцільна та пунктирні криві розходяться), досягне найбільшого значення в кінці зупинки і після цього спадатиме – зразок і еталон будуть порівнюватися за своєю температурою.

3.6. Теплопровідність. Основні визначення і залежності

Висока теплопровідність, як і електропровідність, є характерною ознакою металів. Метали з низькою валентні-

стю, що мають більш виражений металевий характер, мають відносно велику теплопровідність.

Величина теплопровідності характеризує можливість тіла передавати теплову енергію від однієї його точки до іншої, якщо між ними виникає різниця температур. Виділимо у твердому тілі (рис. 3.19) дві паралельні площини на відстані l і візьмемо на них два перетини площею S .

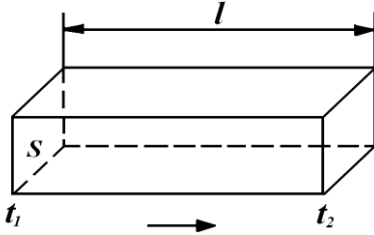


Рисунок 3.19 – Зразок при різниці температур $t_1 - t_2$

Якщо в одному з перерізів підтримується температура t_1 , а в іншому t_2 , причому $t_1 > t_2$, то потік тепла переміщується у напрямку, вказаному стрілкою. Протягом проміжку часу τ пройде тим більша кількість теплоти Q , чим менше l , чим більша площа S , чим більша різниця температур $t_1 - t_2$ і чим більший проміжок часу τ :

$$Q = \lambda S \frac{t_1 - t_2}{l} \tau. \quad (3.16)$$

У формулі (3.16) коефіцієнт λ є константою, що залежить від природи матеріалу. Прирівнюючи в правій частині формули (3.16) S , l , τ і $t_1 - t_2$ одиниці, можна зазначити, що λ вимірюється кількістю теплоти, наприклад у калоріях, яка проходить у тілі через переріз 1 см^2 , на довжині 1 см , при різниці температур в $1 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 1 секунди . Ця величина λ називається **внутрішньою теплопровідністю**, **питомою теплопровідністю** або, найчастіше, просто **теплопровідністю**.

Теплопровідність λ залежить від температури. Оскільки певна λ належить до середньої величини в інтервалі температур $t_1 - t_2$, дійсна теплопровідність при цій температу-

рі λ_t повинна бути виражена диференціальними формулами, виходячи з тих умов, різниця температур стає нескінченно малою (dt), на нескінченно малій довжині (dl):

$$Q = \lambda_t S_\tau \frac{dt}{dl}, \quad (3.17)$$

$$\lambda_t = Q \frac{dl}{dt} \cdot \frac{1}{S} \cdot \frac{1}{\tau}. \quad (3.18)$$

Теплопровідність можна виміряти в кал/(см \cdot С \cdot с) або у Вт/(см \cdot К). При переході від одних одиниць вимірювання теплопровідності до інших потрібно вводити коефіцієнт 0,24. Наприклад, для хімічно чистого заліза при 0 $^{\circ}$ С теплопровідність дорівнює 0,94 Вт/(см \cdot К), або $0,94 \cdot 0,24 = 0,226$ кал/(см \cdot С \cdot с).

У загальному вигляді зміну теплопровідності при нагріванні можна виразити формулою

$$\lambda_t = \lambda_0(1 + \alpha t), \quad (3.19)$$

де α – **температурний коефіцієнт теплопровідності**; ця величина в багатьох випадках має від’ємний знак, тому що при нагріванні теплопровідність знижується.

У техніці істотне значення має величина коефіцієнта **температуропровідності** a , що виражається таким чином (3.20):

$$a = \frac{\lambda}{\rho c}, \quad (3.20)$$

де λ – теплопровідність; ρ – густина; c – теплоємність.

Коефіцієнт температуропровідності в теплових процесах характеризує швидкість зміни температури.

Із фізичної точки зору явище теплопровідності є перенесенням кінетичної енергії. У металевих кристалах перенесення теплової енергії в загальному випадку здійснюється двома типами носіїв: електронами провідності та коливаннями кристалічної ґратки (фононами). Відповідно розрізняють електронну ($\lambda_{ел}$) і ґраткову ($\lambda_{ґрат}$) складові теплопровідності. Переважаючим механізмом теплопровідності

металів і сплавів є перенесення тепла електронами провідності, граткова теплопровідність чистих металів звичайно мала (приблизно в 30 разів менша) порівняно з електронною. Саме у зв'язку з цим висока теплопровідність, як і електропровідність, є характерною ознакою металевого стану. Теплопровідність неметалічних твердих тіл (іонних і ковалентних кристалів) обумовлена поширенням коливань кристалічної ґратки і на 1–2 порядки нижча за теплопровідність металів.

На рис. 3.20 а наведено температурні залежності теплопровідності для деяких технічно важливих металів при низьких температурах до кімнатної, а на рис. 3.20 б - температурні залежності λ тугоплавких металів при високих температурах.

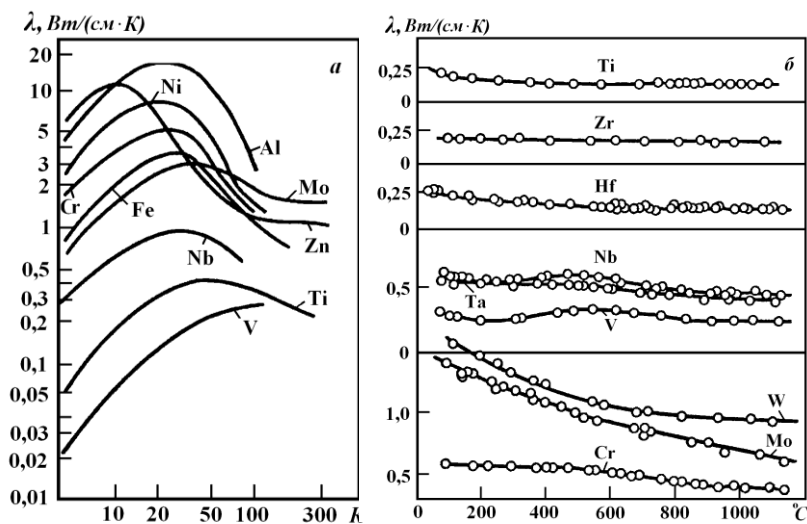


Рисунок 3.20 – Теплопровідність при низьких (а) і високих (б) температурах для різних металів

Аналіз високотемпературної теплопровідності тугоплавких металів, що містить поділ λ на ґраткову та електронну складові, дозволяє зробити висновок про значний внесок теплопровідності ґратки в повну теплопровідність тугоплавких металів при високих температурах до температури плавлення. При цьому ґраткова теплопровідність змінюється (зменшується), як і теплопровідність діелектриків, пропорційно T^{-1} .

3.7. Методи вимірювання теплопровідності

Серед методів вимірювання теплопровідності найбільшого поширення набули стаціонарні методи. Їх принципова сутність полягає в тому, що температура в окремих точках вимірюваного стрижня не змінюється в процесі експерименту. Таким чином, температура будь-якої точки залежить лише від її координат, але не від часу. Отримуємо встановлений тепловий потік. Стаціонарні методи діляться на абсолютні, відносні та непрямі.

При низьких (нижче нуля) і середніх температурах можна застосувати метод, у якому одному кінцю випробованого стрижня надається при електричному нагріванні певна кількість енергії (потужність, P , Вт), в той час як температура іншого кінця стрижня залишається сталою. При досить гарній теплоізоляції можна вважати, що через будь-який переріз S бруска передається вся енергія P . Сталу різницю температур $T_1 - T_2$ між двома перерізами, що знаходяться на відстані l , можна виміряти за допомогою диференціальної або двох звичайних термопар. Теплопровідність визначається за формулою

$$\lambda = \frac{Pl}{s(T_1 - T_2)} \quad (3.21)$$

і належить до середньої температури $(T_1 + T_2)/2$.

Для визначення теплопровідності металів при середніх температурах випробовуваний стрижень поміщають між

нагрівальною банею і водяним калориметром, який служить холодильником. За нагріванням води в холодильнику роблять висновки про кількість теплоти Q , що пройшла за визначений проміжок часу τ по випробовуваному стрижню. Вимірюючи сталу різницю температур термopарами між точками, що лежать на відомій відстані l , і знаючи переріз стрижня S , за формулою (3.21) можна розрахувати теплопровідність зразка.

Для визначення λ при низьких і середніх температурах застосовують також відносні методи, за допомогою яких абсолютна величина теплопровідності не визначається безпосередньо, а порівнюється з величиною теплопровідності заздалегідь вивченого еталона і потім обчислюється з відповідного рівняння.

Якщо ряд однакових за перерізом стрижнів, що виготовлені з різних металів, покритих шаром воску, вставити в горизонтальному положенні в бічну стінку посудини з киплячою водою, то на них почнеться танення воску з кінців, найближчих до цієї посудини. При цьому чим вища теплопровідність стрижня, тим на більшій довжині, рахуючи від стінки посудини, оплавляється віск. При досить довгих стрижнях можна вважати, що теплопровідність прямо пропорційна квадрату довжини (3.22), на якій відбулося розплавлення:

$$\frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \frac{x_1^2}{x_2^2}. \quad (3.22)$$

Якщо теплопровідність одного зі стрижнів відома, то, вимірюючи довжини оплавлення x_1 і x_2 , можна обчислити теплопровідність іншого стрижня λ_2 .

Схема приладу для вимірювання відносної теплопровідності наведена на рис. 3.21. Зразок 1 та еталон 2 угвинчуються в мідний циліндр 3, в якому циркулюють пари води (стала температура 100 °С), що виходять із кип'ятильника 4 і які повертаються в нього через холодиль-

ник (праворуч) у вигляді конденсованої води. Кип'ятіння води в холодильнику здійснюється електронагрівом спіралі 5. Зразок та еталон покриті шаром ртутно-срібного йодиду ($\text{HgJ}_2 \cdot \text{AgJ}$), який змінює своє жовте забарвлення на оранжеве при 45°C . Після встановлення стаціонарного стану теплового потоку вимірюють x_2 і x_1 – відстань від нагрівального циліндра до кордону зміни кольору, і по них з формули (3.16) обчислюють необхідну теплопровідність.

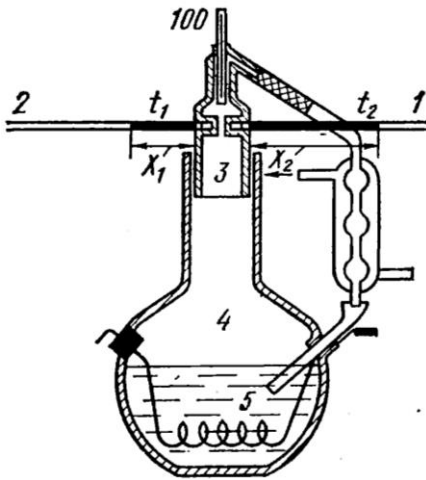


Рисунок 3.21 – Схема приладу для відносного визначення теплопровідності: 1 – зразок, 2 – еталон, 3 – мідний циліндр, 4 – кип'ятильник, 5 – спіраль електронагрівача

Точність цього приладу 10 %, що можна вважати прийнятним для низки практичних випадків.

Прилади для визначення теплопровідності при високих температурах, як правило, забезпечені захисною трубою, що обігривається, яка оберігає випробовуваний стрижень від охолодження. У цих приладах підведення тепла з одного кінця стрижня здійснюється електричним обігрівом, а інший кінець охолоджується водою або теж знаходиться в електроні з більш низькою, але також сталою температурою. Ці прилади можуть бути лише абсолютні: відносні методи для високих температур непридатні.

На рис. 3.22 зображено прилад для визначення теплопровідності при високих температурах. Випробовуваний стрижень 1 угвинчується знизу в мідний блок 2, навколо якого розташована спіраль для електричного нагрівання. Верхня частина стрижня 1 щільно входить у мідну головку 3, що охолоджується циркулюючою водою. Температура вхідної води вимірюється термометром 4, а вихідної – термометром 5. Знаючи витрату води і різницю температур при її виході та вході, можна підрахувати кількість теплоти, що проходить за одиницю часу через переріз зразка 1, якщо прийняти, що вся теплота проходить без жодних втрат і переноситься охолоджувальною головкою 3. Розподіл температур по довжині стрижня визначається трьома термопарами 6, 7 і 8, поставленими на певних, точно фіксованих відстанях. Знаючи переріз зразка, кількість теплоти, яка відноситься водою за одиницю часу, і перепад температур на певній довжині зразка (між будь-якими двома термопарами), можна за формулою (3.16) підрахувати теплопровідність випробовуваного стрижня.

Для зменшення теплових витрат у стрижні навколо нього є захисний металевий екран у вигляді труби 9, загальне падіння температури по довжині екрана таке саме, як і для випробуваного стрижня. Це забезпечується тим, що внизу екран 9 щільно насаджений на мідний блок 2, а вгорі охолоджується водою до тієї ж температури, що й зразок; витрата води в охолоджувальній системі підбирається таким чином, щоб термометр 10 показував ту саму температуру, що й термометр 5.

Для вимірювання теплопровідності при більш високих температурах замість водяного холодильника можна застосувати другу електричну піч, нагріту до більш низької температури, ніж нижня піч, яка є джерелом теплового струму при стаціонарному стані зразка.

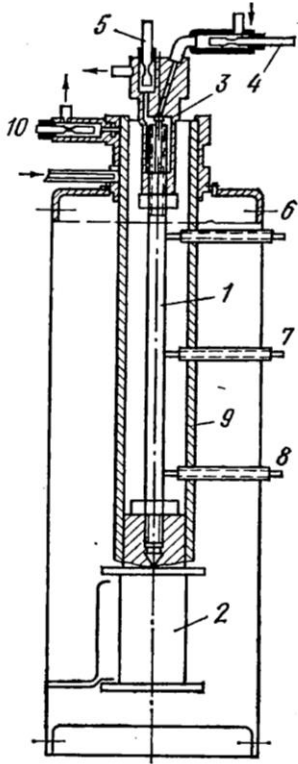


Рисунок 3.22 – Схема приладу для визначення теплопровідності при високих температурах:

- 1 – зразок-стрижень;
- 2 – мідний блок із спіраллю нагрівання;
- 3 – мідна головка з охолодженням;
- 4, 5 – термометри контролю входу і виходу води;
- 6, 7, 8 – термопари;
- 9 – захисний екран для зменшення теплових втрат;
- 10 – термометр, пов'язаний з термометром 5 для вирівнювання температури води, що витрачається і захисного екрана

Цей метод має всі переваги порівняно з вимірюванням кількості теплоти, що переноситься водою, яка витікає з боку холодильника. Для точного обліку електроенергії, що витрачається, елемент опору (нагрівач) потрібно помістити не зовні зразка, а всередині нього, внаслідок чого значно скоротяться теплові втрати, що не враховуються. Прикладом може бути прилад, зображений на рис. 3.23, в якому піч 1 поміщена у висвердленій головці зразка 2 і закрита зверху шайбою з випробовуваного матеріалу.

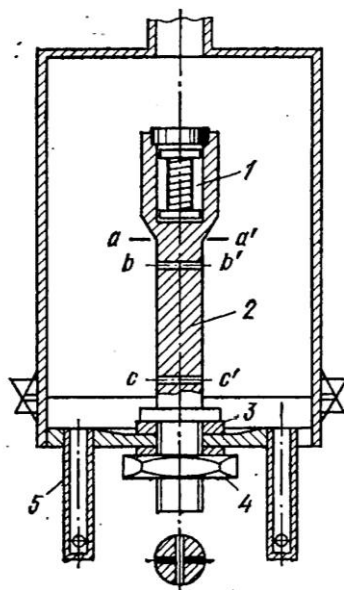


Рисунок 3.23 – Схема приладу з нагрівачем, розташованим усередині зразка:

1 – піч в тілі зразка; 2 – зразок; 3 – ізолювальні прокладки; 4 – гайка; 5 – пустотілі ніжки для встановлення приладу у ванну охолодження зі сталою температурою;

aa' – площа перерізу зразка;
 bb' , cc' – перерізи для установки термопар

Зразок на різьбленні проходить крізь днище приладу, будучи ущільненим з обох боків теплоізолювальними прокладками 3 та затягнутий гайкою 4. Зразок охолоджується знизу шляхом поміщення всієї нижньої частини приладу у ванну сталі температури (прилад ставиться на пустотілу ніжку 5). У перерізах bb' і cc' встановлюються термопари для визначення різниці температур. Знаючи цю різницю температур, відстань між зазначеними перерізами, площу поперечного перерізу зразка aa' і потужність, що витрачається, в печі 1, можна підрахувати теплопровідність. Недоліком цього приладу є теплові втрати, врахувати які можна лише попереднім градувальним експериментом.

На рис. 3.24 зображена схема установки для вимірювання теплопровідності при низьких температурах.

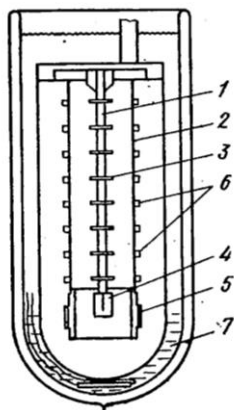


Рисунок 3.24 – Схема установки для вимірювання теплопровідності при низьких температурах. Точність визначення теплопровідності 0,7–2,5% (залежно від температури)

Температура зразка 1 вимірюється у восьми точках по довжині за допомогою термопар, закріплених у ножових тримачах 3. Розподіл температури по довжині захисної труби 2 регулюється за допомогою основного 5 і допоміжних нагрівачів 6. Різниці температур між захисною трубою і зразком контролюються за допомогою диференціальних термопар, спаї цих термопар розташовані поблизу кріплення нагрівачів. Знизу зразка розташований нагрівач 4, вся система поміщена в посудину з охолоджувальною рідиною 7.

3.8. Термічне розширення металів

Звичайна властивість твердих тіл – їх розширення при нагріванні. Розширення – це збільшення міжатомної відстані в ґратці. Якщо розглянути два атоми (рис. 3.25), лівий із яких закріплений у точці a , а правий коливається відносно точки b , то амплітуда коливання, як показано штриховою лінією (1 і 2), зростає з підвищенням температури від T_1 до T_2 . При видаленні коливного атома від нерухомого (1) виникає сила притягання K_1 , при наближенні – сила відштовхування K_2 . K_2 завжди більше K_1 . Оскільки $K_2 > K_1$, то при збільшенні амплітуди коливання зі зростанням температури (рис. 3.25 б) відстань ρ зростає ($p''_o > p'_o$).

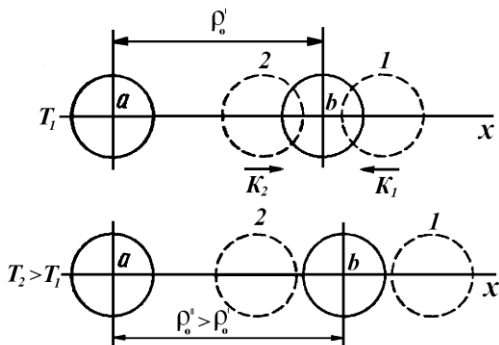


Рисунок 3.25 –
 Модель із двох
 атомів, що ілю-
 струє теплове
 розширення

Якщо розглянути найпростішу модель перенести на тривимірне тіло (ґратку), то отримуємо явище теплового розширення.

Середній коефіцієнт лінійного розширення може бути обчислений за формулою

$$l_2 = l_1[l + \alpha(T_2 - T_1)], \quad (3.23)$$

де l_2 і l_1 – довжини стрижня при температурах T_2 і T_1 ; α – середній коефіцієнт розширення.

Звідси

$$\alpha' = \frac{l_2 - l_1}{T_2 - T_1} \cdot \frac{1}{l_1}. \quad (3.24)$$

При переході до дійсного коефіцієнта розширення різниці температур $T_2 - T_1$ і довжин $l_2 - l_1$ прямують до нуля, а довжина l_1 до l_m (довжина при температурі T).

Дійсний коефіцієнт лінійного розширення

$$\alpha_T = \frac{dl}{dT} \cdot \frac{1}{l_T}. \quad (3.25)$$

За наявності кривої $l = \varphi(T)$ для даного матеріалу значення α_T можна отримати для будь-якої температури. Для цього з кривої беруть l_T і першу похідну в цій точці.

Об'ємний коефіцієнт розширення $\beta \sim 3\alpha$.

Розширення твердого металу або сплаву при нагріванні зводиться, як впливає з даних рентгеноструктурного

аналізу, до збільшення відстані ρ між кожною парою сусідніх атомів. При збільшенні ρ за (3.26) сила взаємодії сусідніх атомів F здійснює зовнішню роботу $Fd\rho$ і потенціальна енергія тіла W зменшується:

$$F d\rho = - dW. \quad (3.26)$$

Якщо ρ дуже велике, то силу міжатомної взаємодії $F = 0$ і потенціальну енергію системи можна вважати величинами сталими, не залежними від ρ і такими, що дорівнюють нулю. При достатньому зближенні атомів між ними виникає сила притягання. Відповідно до цього W і F набувають від'ємної величини. При відстані ρ_0 , відповідній рівноважному періоду ґратки, W має мінімальне значення і знову $F = 0$. Якщо здійснювати подальше зближення атомів, то між ними виникне відштовхування, що відповідає збільшенню W і додатному знаку величини F .

Із кривих залежності W і F від ρ бачимо (рис. 3.26), що обидві криві асимптотично по горизонталі наближаються до нуля, а по вертикалі – до нескінченності.

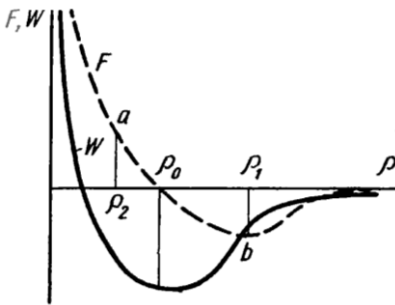


Рисунок 3.26 – Зміна потенціальної енергії і сил міжатомної взаємодії залежно від відстані між атомами

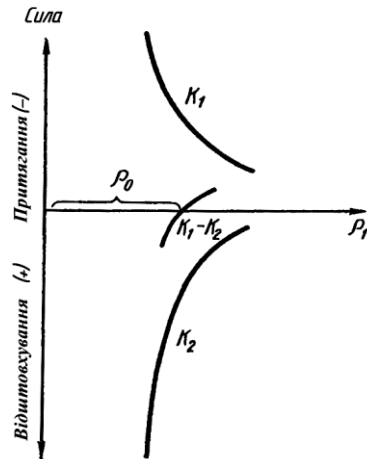


Рисунок 3.27 – Схема залежності міжатомних сил від відстані між атомами

На рис. 3.27 показана схематична залежність для між-атомних сил від відстані між атомами; K_2 відповідає відштовхуванню, K_1 – притяганню. Результируюча сила зображується кривою F ($F = K_1 - K_2$), яка за своєю формою нагадує криву K_2 , оскільки сили відштовхування змінюються при збільшенні міжатомної відстані більшою мірою, ніж сили притягання.

3.9. Сутність дилатометричного методу та використовуване обладнання

Внутрішні перетворення в металах і сплавах характеризуються зміною величини лінійних розмірів і коефіцієнта розширення. На вивченні цих змін базується дилатометричний метод.

3.9.1. Різновиди дилатометрів

Дилатометрами називають прилади, призначені для реєстрації та вимірювання теплового розширення матеріалів і об'ємних (лінійних) ефектів фазових перетворень. Для вирішення різних наукових і практичних завдань розроблено безліч конструкцій дилатометрів, як простих, так і дуже складних.

Механічні дилатометри можуть бути двох типів. В одних дилатометрах зміна довжини зразка перетворюється в поворот стрілки або в переміщення пера на папері за допомогою системи важеля (ці прилади застарілі та на цей час майже не застосовуються). В інших – зміна довжини зразка безпосередньо вимірюється за допомогою механічного індикатора годинникового типу. Чутливість механічних дилатометрів зазвичай не перевищує 10^{-3} мм.

Оптичні дилатометри надзвичайно різні за конструкцією і принципом дії. У найпростішому випадку зміна довжини зразка визначається шляхом спостереження за зміщенням його торця через мікроскопічні або телескопічні пристрої. Такі дилатометри називають також компараторними. В інтерференційних дилатометрах зміна довжини зразка перетворюється у зсув інтерференційної картини,

що спостерігається за допомогою мікроскопа. Чутливість цих дилатометрів досягає 10^{-6} мм при використанні звичайних джерел світла і підвищується ще на порядок шляхом застосування лазерного випромінювання, яке має чітку монохроматичність.

Фотоелектричні дилатометри іноді класифікують як оптичні. У них зміна довжини зразка за допомогою різних проміжних пристроїв трансформується у зміну освітленості фотоелемента або фотоопору. Зміна сили струму в цих елементах може бути посилена і записана тим чи іншим способом. Максимальна чутливість фотоелектричних дилатометрів становить 10^{-7} мм.

Ємнісні дилатометри істотно різняться за конструкціями та електричними схемами, однак всі вони відрізняються перетворенням зміни довжини зразка у зміну ємності конденсатора. Остання, у свою чергу, перетворюється у зміну частоти змінного струму, вимірюваного радіотехнічними засобами. Чутливість ємнісних дилатометрів може бути дуже високою і обмежується лише нестабільністю елементів вимірювальної схеми. Відомі конструкції ємнісних дилатометрів із коефіцієнтом збільшення до 10^6 .

Індукційні дилатометри відрізняються тим, що зміна довжини сприймається індуктивним датчиком переміщень, сполученим із вимірювальною схемою. Чутливість індукційних дилатометрів може бути дуже високою.

У *тензометричних дилатометрів* зміна довжини передається пружному елементу із наклеєними на нього тензометричними датчиками. Біля пружної області зміна електроопору датчика прямо пропорційно його деформації. Чутливість дилатометрів визначається коефіцієнтом посилення вимірювальної апаратури.

3.9.2. Дилатометричний датчик

У технічних дилатометрах і в багатьох приладах, призначених для наукових досліджень, зразок поміщають у кварцову трубку із запаяним кінцем, закріпленим у корпусі приладу (рис. 3.28).

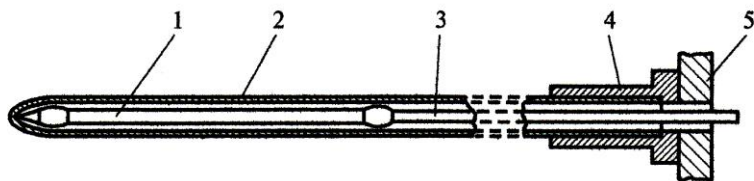


Рисунок 3.28 – Дилатометричний датчик: 1 – зразок; 2, 3 – кварцові трубка і стрижень; 4 – сполучна муфта; 5 – корпус дилатометра

Зміна довжини зразка через кварцовий стрижень передається вимірювальній головці. Вибір кварцу для деталей дилатометричного датчика обумовлений його малим коефіцієнтом лінійного розширення: в інтервалі від нуля до $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\alpha_k \approx 0,55 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$. При $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ у кварці відбувається поліморфне перетворення, внаслідок чого α_k зростає до $7 \cdot 10^{-6}$, що виключає застосування кварцу при температурах вище $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Крім того, при високих температурах кварц розм'якшується, а при $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ плавиться. Переміщення правого торця стрижня 3 (рис. 3.28), як це впливає із пристрою датчика, дорівнює різниці розширень зразка та кварцової трубки на довжині зразка. Оскільки трубка і стрижень виготовлені з одного і того самого матеріалу, то їх розширення при нагріванні за межами довжини зразка взаємно компенсуються. При вимірах на диференціальній схемі застосовують еталон, з яким порівнюється зміна довжини. Еталон виготовляють з матеріалу, що не має фазових перетворень, з відомою залежністю коефіцієнта лінійного розширення, близькою до такої для досліджуваних зразків (наприклад, пірос – 82 % Ni, 7 % Cr, 5 % W, 3 % Mn і 3 % Fe). Крім того, еталон повинен зберігати свої властивості при багаторазовому застосуванні, бути жаростійким, стійким проти окислювання при високих температурах.

Устаткування диференціального дилатометра Шевенара схематично зображене на рис. 3.29. Прилад складається з головки (власне дилатометра) і реєструвального

апарата. У головці є дві кварцові трубки 1 і 2, які одним кінцем упаяні в шайбу 3. Ця шайба прикріплена гвинтами 4 та 5 до металевої підставки. У верхній трубці 1 поміщається еталон 6, а в трубці 2 – випробовуваний зразок 7. Еталон і зразок виготовлені у вигляді циліндричних стрижнів однакових розмірів із загостреними кінцями.

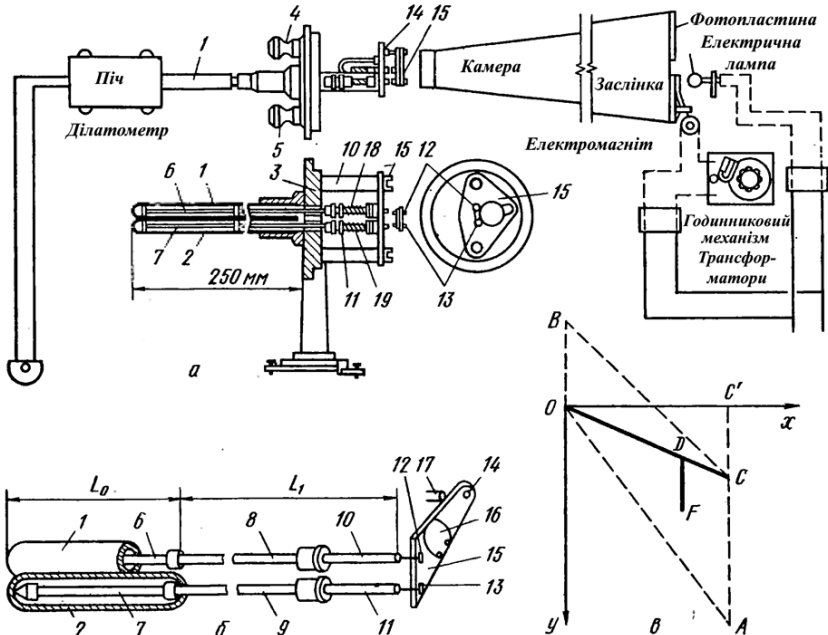


Рисунок 3.29 – Диференціальний дилатометр Шевенара: а – схема приладу; б – схема головки дилатометра; в – схема запису. 1, 2 – кварцові трубки; 3 – шайба, 4, 5 – кріпильні гвинти; 6 – еталон (поміщається в 1); 7 – випробовуваний зразок (поміщається в 2); 8, 9 – кварцові стрижні; 10, 11 – сталеві стрижні; 12–14 – нерухомі опори; 15 – оптичний важіль; 16 – дзеркальце, 17 – нерухома опора; 18, 19 – пружини

Своїми вістрями зразок і еталон з одного боку впираються у заварені кінці кварцових трубок, а з іншого – в торці кварцових стрижнів 8 і 9. Подовження зразка та ета-

лона за посередництвом кварцових стрижнів 8 і 9, сталевих стрижнів 10 і 17 передаються рухомим опорам 12 і 13 оптичного важеля 15, до якого прикріплене дзеркальце 16.

Оптичний важіль виконаний у вигляді металевої пластинки з трьома гострими виступами 12, 13 і 14, розташованими по вершинах прямокутного трикутника. Вістря 12 (вершина прямого кута) впирається у поглиблення на торці стрижня 10, вістря 13 – в гладкий торець стрижня і вістря 14 – в нерухому опору 17. При розширенні зразка або еталона оптичний важіль 15 під їх натиском відходить від свого початкового положення. У тому разі, коли зразок і еталон скорочуються, важіль 15 переміщається в зворотному напрямку під дією пружини. Сталеві стрижні 10 і 11 також відходять вліво (рис. 3.29 а) під дією пружин 18 і 19, які при подовженні випробовуваних стрижнів були стиснені. Перед початком досліду до головки дилатометра, з боку дзеркальця 16, присувається камера, в протилежному кінці якої є касета (для фотозапису) і лампочка. Пучок світла від цієї лампочки крізь лінзу потрапляє на дзеркальце 16 і, відбившись від нього у вигляді світлової точки, падає на фотопластинку. При переміщенні дзеркальця 16 (разом із важелем 15) переміщається також і світлова точка, яка наносить на фотопластинці криву. На трубки 7, 2 насувається електрична трубчаста піч для нагрівання зразків.

Розглянемо переміщення світлової точки на фотопластинці при дилатометричному дослідженні сталі. Припустимо, що розширюється лише еталон 6, а стрижень 7 не змінює своїх розмірів. У цьому разі дзеркальце 16 буде повертатися навколо нерухомої нахиленої осі 13–14 і світлова точка O (рис. 3.29 в) на фотопластинці переміститься вниз, праворуч, по пунктирній лінії OA . Якщо припустити, що розширюється лише зразок 7 при нерухомому еталоні, то важіль 15 разом із дзеркальцем 16 буде повертатися навколо горизонтальної осі 12–14 (рис. 3.29 б) і світлова точка на пластинці піде вертикально вгору, по пунктирній

лінії *OB*. У дійсності при одночасному нагріванні й розширенні зразка та еталону світлова точка піде по рівнодіючій зазначених траєкторій (на рис. 3.29 в – суцільна лінія *OC*). Ця лінія *OC* буде дещо нахилена направо вниз, оскільки коефіцієнт розширення у піросу більшиц, ніж у сталі (винятком є, як побачимо далі, аустенітна сталь). Якщо б при будь-якій температурі в точці сталося стискання сталі, то оптичний важіль повернувся б назад навколо осі 12–14 і точка, що світиться, пішла б вниз у напрямку *DF*, наближаючись до лінії піросу *OA*.

Приклад отриманої діаграми наведено на рис. 3.30.

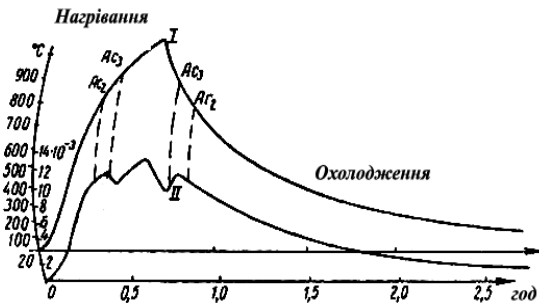


Рисунок 3.30 – Криві, отримані на дилатометрі Шевенара. Крива I відповідає еталону, крива II – зразку

Оскільки розширення ніхрому або піросу залежно від температури наперед відоме, тоді для будь-якої точки кривої I можна визначити відповідну їй температуру. На кривій II виявляються критичні точки, температури яких можна отримати за кривою I шляхом проведення пунктирних ліній паралельно осі ординат, оскільки зразок та еталон у процесі експерименту знаходяться в одних і тих самих температурних умовах. Ордината є криволінійною, оскільки перо переміщується не паралельно осі барабана, а по дузі кола. Зазвичай на папері, який одягається на барабан, по осі ординат попередньо наносяться не подовження еталона, а відповідні їм температури. Для обчислення коефіцієнта розширення за кривими I і II потрібно побудувати нову криву, яка давала б залежність – подов-

ження зразка у функції температури, і за нею обчислити величину α .

Для вивчення фазових перетворень при швидкому нагріванні електрострумом використовується дротяний дилатометр з оптичним записом, який має мінімальну інерцію (рис. 3.31). Зразок 1, закріплений одним кінцем, жорстко пов'язаний з важелем 2. При нагріванні зразка електричним струмом він подовжується і важіль 2 під дією власної ваги опускається, повертаючи важіль 3 (притиснутий до важеля 2 пружиною 5), на якому закріплене дзеркальце 4. Промінь світла, відбитий від дзеркальця 4, записує подовження (при збільшенні в 100 разів) на фотоплівці барабана.

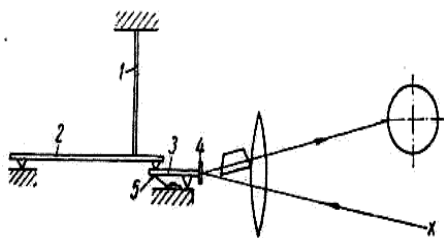


Рисунок 3.31 – Схема дротяного малоінерційного дилатометра:

1 – зразок; 2 – важіль основний; 3 – важіль поворотний; 4 – дзеркальце, 5 – притиска пружина

Температура фіксується малоінерційним дзеркальним гальванометром і записується на тій самій плівці, що й розширення зразка. Похибка вимірювання при досягненні максимального відліку за 3,5 с, тобто швидкості нагрівання 200 град/с, не перевищує 1 %, при швидкості нагрівання 1000 град/с похибка становить 6 %.

Конструкція оптичного дилатометра Кантора використовується для вивчення фазових перетворень у сплавах. Ця установка складається з власне дилатометра та нагрівального пристрою (піч, термостат, пульт керування) (рис. 3.32). Дилатометр складається з таких частин: стрічково-протяжного механізму 7 і фотострічки 2 для реєстрації зміни довжини зразка, приводного механізму, що складається з електродвигуна 3 і трансформатора 4, перемика-

ча швидкості фотострічки 5, відмітчика температури 6, екрана 7 для візуального спостереження, пульта керування 8, нагрівальних пристроїв 9, кварцової системи для диференціального методу 10, печі 17, еталона 12, випробовуваного зразка 13, охолоджувального пристрою 14, кварцової системи для простого методу 15 і термостата 16.

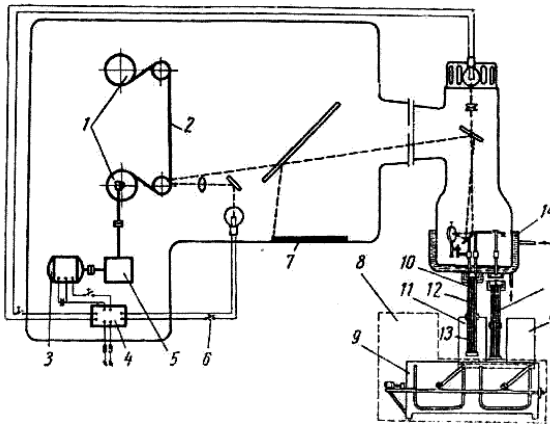


Рисунок 3.21 – Принципова схема дилатометра Кантора

На рис. 3.32 а для прикладу наведена проста крива переохолодження сталі У8 від 900 до 335 °С, а на рис. 3.32 б – диференціальна крива нагрівання і охолодження на повітрі тієї самої сталі.

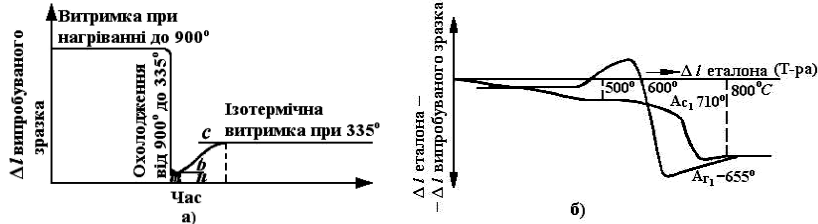


Рисунок 3.32 – Дилатограми, отримані на дилатометрі Кантора: а – крива для сталі У8; масштаб часу; 1мм – 5 секунд (швидкість руху фотострічки – 0,2 мм/с); переохолодження від 900 °С до 335 °С; б – диференціальна крива нагрівання й охолодження для сталі У8; охолодження від 900 °С на повітрі

Загальним недоліком дилатометричного методу для вивчення внутрішніх перетворень є те, що кількісний розрахунок кривих, що отримуємо, не може бути проведений з достатньою достовірністю, оскільки майже неможливо кількісно відокремити об'ємний ефект перетворення від чисто термічного розширення або стиснення. Щодо кількісної оцінки ступеня розпаду аустеніту найкращим є магнітний метод, якому в цьому сенсі значно поступається як електричний, так і дилатометричний метод.

Питання для самоперевірки

1. Визначення тепловмісту та ентальпії.
2. Що таке питома теплоємність? Назвіть одиниці вимірювання.
3. Залежність теплоємності від температури.
4. Закон Дюлонга та Пті.
5. Квантова теорія теплоємності, розроблена Ейнштейном.
6. Квантова теорія теплоємності Дебая.
7. Температура Дебая. Закон Дебая.
8. Теплоємність реальних металів.
9. Теплоємність сплавів і сполук.
10. Правило Неймана-Коппа.
11. Температурні залежності теплоємності при фазових перетвореннях I і II родів .
12. Залежність теплоємності від температури.
13. Поясніть результати визначення теплоємності в сталі, що містить 0,74 % С.
14. Що таке термічний аналіз?
15. Простий термічний аналіз і його термограми.
16. Диференціальний термічний аналіз (ДТА) і його термограми.
17. Установки для ДТА.
18. Калориметрія як один із методів термічного аналізу.

19. Пряма і зворотня калориметрія.
20. Метод Сміта для термічного аналізу.
21. Метод Сайкса для термічного аналізу.
22. Різновиди залежностей температури від часу при термічному аналізі та їх особливості.
23. Поняття теплопровідності.
24. Визначення питомої теплопровідності.
25. Температуропровідність і її характеристики.
26. Методи вимірювання теплопровідності.
27. Схема приладу для відносного вимірювання теплопровідності.
28. Схема приладу для визначення теплопровідності при високих температурах.
29. Схема приладу з нагрівачем, поміщеним усередину зразка.
30. Схема установки для вимірювання теплопровідності при низьких температурах.
31. Термічне розширення металів.
32. Що таке коефіцієнт лінійного розширення?
33. Зміна потенціальної енергії і сил міжатомної взаємодії при нагріванні.
34. Що таке дилатометри?
35. Назвіть різновиди дилатометрів.
36. Схема диференціального дилатометра Шевенара.
37. Схема дилатометра Кантора.
38. Схема дротяного малоінерційного дилатометра.

РОЗДІЛ 4

ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МАТЕРІАЛІВ І МЕТОДИ ЇХ ДОСЛІДЖЕННЯ

4.1. Основні визначення

Основою вивчення електричних властивостей металів і їх сплавів є закон Ома, що пов'язує прямою пропорційністю різницю потенціалів на кінцях провідника (U) і силу струму (I), що по ньому проходить. U та I пов'язані коефіцієнтом пропорційності – опором провідника (R). Фізичною константою, що характеризує електричні властивості металу, є його питомий опір r . Ця величина визначається природою об'єкта і не залежить від його форми та розмірів. Як відомо, r може бути отримане виміром опору R на зразку довжиною l і перерізом S ; обчислюється r за формулою

$$R = r \cdot (l/S). \quad (4.1)$$

Дуже часто для металевих провідників R виражається в омах, l – в м і S – в мм². Користуючись цими позначеннями, за формулою (4.1) отримуємо r , виражене в Ом·мм²/м.

Для технічно чистого заліза $r = 0,10$ Ом·мм²/м, або 10 мкОм·см. Іншими словами, опір 1 см³ заліза дорівнює 10 мкОм.

Питома електропровідність σ є величиною, оберненою питомому опору, і обчислюється за формулою

$$\sigma = 1: r \quad (4.2)$$

Відповідно до цього σ вимірюється м/Ом·мм², або мкОм⁻¹·см⁻¹, або Ом⁻¹ см⁻¹.

Питомий опір (і провідність) сплавів, так само як і металів, залежить від температури. Як правило, електроопір тим більший, чим вища температура металу. Якщо позначити через r_0 і r_t питомі опори провідника при температурах 0 °С і t °С, то залежність від температури можна виразити такою формулою:

$$r_t = r_0(1 + \alpha t + \beta t^2 + \gamma t^3 + \dots). \quad (4.3)$$

При високих температурах (вище 20 °С) для більшості металів і сплавів справедлива лінійна залежність (β , γ і т. д. відносно малі):

$$r_t = r_0(1 + \alpha t). \quad (4.4)$$

З рівняння (4.4) можна отримати вираз (4.5) для температурного коефіцієнта

$$\alpha = (r_t - r_0)/r_0 t \quad (4.5)$$

Цей вираз дає середній коефіцієнт α в температурному інтервалі $0 - t$ °С. При зменшенні цього інтервалу (у межі) до 0 виходить справжнє значення температурного коефіцієнта (4.6) при температурі t :

$$\alpha_t = \frac{d\rho}{dt} \cdot \frac{1}{\rho_t}. \quad (4.6)$$

При визначенні температурного коефіцієнта питомого опору α_r необхідно враховувати термічне розширення зразка. Тоді за (4.7)

$$\alpha_r = \alpha_R + \beta(1 + \Delta t \cdot \alpha_R), \quad (4.7)$$

де α_R – температурний коефіцієнт загального опору зразка; Δt – температурний інтервал, в якому визначається α_r ; β – коефіцієнт лінійного розширення.

Залежність питомого електроопору від температури наведена на рис. 4.1.

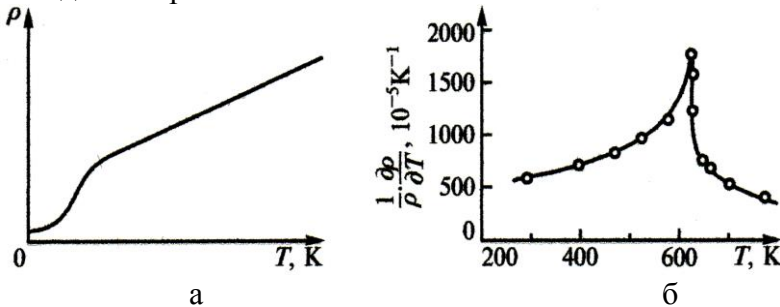


Рисунок 4.1 – Схема температурної залежності питомого електричного опору (а) і залежність температурного коефіцієнта опору нікелю від температури (б)

4.2. Розподіл матеріалів залежно від питомої електропровідності

Питомий електричний опір від розмірів зразка не залежить, а визначається його хімічним складом і структурою всіх рівнів – від атомно-кристалічної до макроструктури. Залежно від величини питомої електропровідності тверді тіла ділять на три групи: діелектрики, напівпровідники і метали (рис. 4.2).

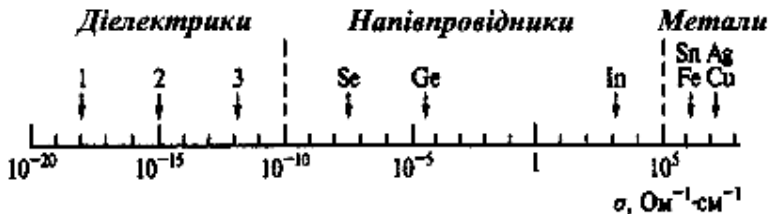


Рисунок 4.2 – Електропровідність твердих тіл при 20 °С: 1 – алмаз, 2 – слюда, 3 – поліетилен

4.2.1. Провідники (метали)

У деяких речовин валентні електрони вільно переміщуються між атомами. Якщо подати на таку речовину електричну напругу (наприклад, підключити до двох її кінців полюса акумуляторної батареї), електрони почнуть безперешкодний упорядкований рух у напрямку південного полюса різниці потенціалів, створюючи, таким чином, електричний струм. Струмopровідні речовини подібного роду прийнято називати **провідниками**. Найпоширеніші в техніці провідники – це, звичайно ж, метали, насамперед мідь і алюміній, які мають мінімальний електричний опір і досить поширені в земній природі.

4.2.2. Діелектрики

У багатьох інших речовин (зокрема у склі, порцеляні, пластмасах, кераміці) електрони міцно прив'язані до

атомів або молекул і не здатні до вільного переміщення під впливом прикладеної ззовні електричної напруги. Такі матеріали називаються *ізоляторами*, або *діелектриками*.

4.2.3. Напівпровідники

Є нечисленна категорія хімічних елементів, що займають проміжне положення між металами та ізоляторами (найвідоміші з них – кремній і германій). При температурі вище абсолютного нуля вони все-таки мають певну електропровідність під впливом зовнішньої напруги. Коефіцієнт провідності в них досить низький (той самий кремній проводить електричний струм у мільйони разів гірше міді), але деякий струм, хай і незначний, вони все-таки проводять. Такі речовини називають *напівпровідниками*. Як з'ясувалося в результаті досліджень, електрична провідність у напівпровідниках обумовлена не лише рухом вільних електронів (так званою *n-провідністю* за рахунок спрямованого руху негативно заряджених частинок), а й іншим типом провідності (так звана *діркова*, або *p-провідність*), обумовлена звичайно ж також рухом негативно заряджених електронів, проте, з точки зору макроскопічних властивостей речовини, що представляється спрямованим струмом позитивно заряджених дірок до негативного полюса.

4.3. Методи вимірювання електричного опору

Експериментально визначають величину повного або загального електричного опору зразка R , а величину питомого електроопору r знаходять із співвідношення (4.1). У більшості випадків у металофізичних дослідженнях доводиться вимірювати дуже малі електричні опори – порядку 10^{-1} – 10^{-3} Ом, а іноді й менші, що обумовлено розмірами зразків. Залежно від реальних можливостей зразки виготовляють у вигляді дроту, стрічки або виточують на токарному верстаті. Довжина зразків зазвичай не перевищує 50–100 мм, а поперечний переріз знаходиться в межах від час-

ток мм^2 до 15–20 мм^2 . У зв'язку з цим до методів вимірювання електричного опору ставляються підвищені вимоги за чутливістю і точністю.

4.3.1. Метод вольтметра-амперметра

Цей метод найбільш простий і легко може бути пристосований для запису швидких змін електричного опору. В одному із двох варіантів методу зразок опором R_x вмикається послідовно з амперметром, а вольтметр вимірює падіння напруги на них (рис. 4.3 а).

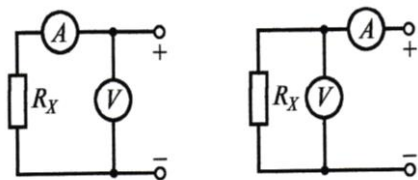


Рисунок 4.3 – Принципові схеми з'єднань зразка і вимірювальних приладів при вимірюванні опору методом вольтметра-амперметра

Якщо I_a і U_B – показання амперметра і вольтметра, то опір зразка

$$R'_x = U_B / I_a. \quad (4.8)$$

В іншому варіанті методу (рис. 4.3 б) вольтметр вимірює падіння напруги на зразку, а амперметр показує силу сумарного струму, що проходить через паралельно з'єднані зразок і вольтметр. У цьому разі опір також визначається співвідношенням (4.8). Звідси знаходимо дійсний опір зразка за формулою

$$R_x = (R'_x \cdot R_B) / (R_B - R'_x). \quad (4.9)$$

Отже, R'_x , що визначається за формулою (4.8), тим ближче до дійсного значення опору зразка R_x , чим більше опір вольтметра перевищує опір зразка.

4.3.2. Мостові методи вимірювання електроопору

Мостові методи широко застосовують для вимірювання як малих, так і великих опорів, що різняться на кілька

порядків. Розрізняють простий, або одинарний, і подвійний електричні мости. Перший дозволяє з достатньою точністю вимірювати високоомні опори, але при вимірюванні малих опорів похибка зростає. Подвійний міст дає можливість з прийнятною похибкою вимірювати навіть дуже малі опори.

Простий міст. При вимірюванні опору зразка R_x методом простого моста (рис. 4.4) зразковий, або еталонний, опір R_0 обирають того самого порядку, що й R_x .

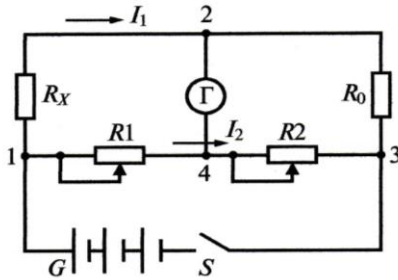


Рисунок 4.4 – Спрощена принципова схема простого електричного моста: G – джерело постійного струму, S – вимикач

Змінні резистори R_1 і R_2 можуть бути значно більші за опором. Їх величину в ході вимірювання R_x підбирають так, щоб струм через нуль-гальванометр Γ був відсутнім (рівновага моста). Це означає, що потенціали точок 2 і 4 однакові, тобто $U_2 = U_4$, через R_x і R_0 проходить один і той самий струм I_1 , а через R_1 і R_2 – струм I_2 . Падіння напруги на ділянках схеми моста: $U_1 - U_2 = I_1 R_x$, $U_2 - U_3 = I_1 R_0$. Поділив перше рівняння на друге, отримуємо формулу

$$\frac{U_1 - U_2}{U_2 - U_3} = \frac{R_x}{R_0}. \quad (4.10)$$

Аналогічним чином, порівнюючи падіння напруги на резисторах R_1 і R_2 , знайдемо

$$\frac{U_1 - U_4}{U_4 - U_3} = \frac{R_1}{R_2}. \quad (4.11)$$

Якщо в момент рівноваги моста $U_2 = U_4$, то ліві частини рівнянь (4.10) і (4.11) однакові, отже, опір зразка R_x такий:

$$\frac{R_x}{R_0} = \frac{R1}{R2} \quad \text{і} \quad R_x = R_0 \frac{R1}{R2}. \quad (4.12)$$

Застосування простого моста для вимірювання опорів менше 0,1–0,01 Ом призводить до збільшення похибок, оскільки на ділянці 1–2 схеми (рис. 4.4), крім R_x діють опір проводів і перехідний опір контактів, сума яких може виявитися сумірною із R_x . Перехід до схеми подвійного моста дозволяє значно знизити зазначену похибку.

Подвійний міст. Електрична схема подвійного мосту (рис. 4.5) виходить шляхом додавання до схеми простого моста (рис. 4.4) ланцюжка вимірювальних резисторів $R1' - R2'$. Опір резисторів $R1, R1', R2$ і $R2'$ значно більший, ніж R_x і R_0 . Це дозволяє істотно послабити вплив сполучних дротів і перехідних опорів контактів на результат вимірювань. Розрахункова формула для подвійного моста така сама, що й для простого (див. співвідношення (4.12)).

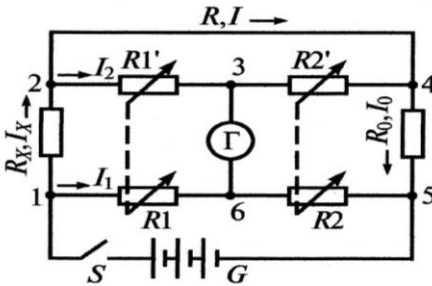


Рисунок 4.5 – Спрощена схема подвійного електричного моста

Однак подвійний міст дозволяє вимірювати значно менші опори, ніж одинарний. При чутливості нуля гальванометра 10^{-8} А на поділ шкали за допомогою подвійного моста можна вимірювати опори до 10^{-5} Ом.

4.3.3. Вимірювання електричного опору безконтактними методами

Метод трансформатора застосовується, якщо не можна виготовити звичайний зразок у вигляді дроту, стрічки або тонкого стрижня і скористатися вищеописаними

методами. У таких випадках зразок 1, що має форму кільця (рис. 4.6), є короткозамкненою вторинною обмоткою трансформатора з рознімним сердечником 2, первинна обмотка якого W , намотана на середній стрижень сердечника, ввімкнена в мережу змінного струму.

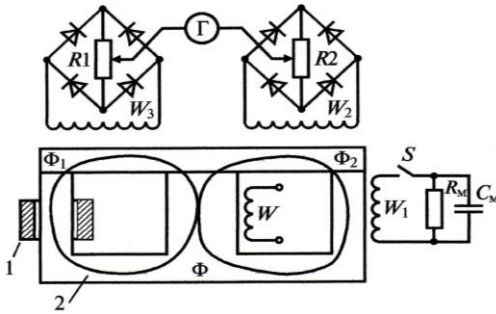


Рисунок 4.6 – Принципова схема установки для вимірювання опору методом трансформатора: 1 – зразок, 2 – сердечник трансформатора

Розподіл магнітного потоку Φ , що виникає в середньому стрижні, між крайніми стрижнями сердечника залежить від величини навантаження вторинних обмоток (зразка 1 і W_1) а, отже, може регулюватися шляхом зміни опору магазину резисторів R_m , підключеного до W_1 . Вимірювання опору зразка зводиться до врівноваження магнітних потоків Φ_1 та Φ_2 у крайніх стрижнях сердечника. Вимірювання потоків здійснюється за допомогою котушок W_2 та W_3 : однакові потоки наводять однакові ЕРС в ідентичних котушках, цьому відповідає нульове показання гальванометра Γ . Для компенсації можливої несиметричності схеми за відсутності зразка і розімкнення ланцюга котушки W_1 нуль-гальванометр підключений до повзуна змінних резисторів $R1$ і $R2$. Опір зразка R_3 знаходиться за формулою

$$R_3 = R_R / W_1^2. \quad (4.13)$$

Порядок вимірювання:

1. Домагаються нульового показання гальванометра за допомогою резисторів R_1 і R_2 без зразка і при розімкненому ланцюга котушки W_1 .

2. Установлюють замість зразка еталон із точно відомим опором еталона R_e , і, замкнувши ланцюг котушки W_1 , домагаються нульового показання гальванометра. Для цієї мети опір магазина R_m встановлюють таким, щоб $R_k + R_m = R_e$, а потім за допомогою магазина ємностей C_m компенсують зсув фаз.

3. Видаливши еталон, установлюють зразок і знову домагаються нульового показання гальванометра, змінюючи лише опір магазина резисторів.

Метод вихрових струмів дозволяє оцінювати питомий електроопір зразків довільної форми і необмежено великих розмірів. За допомогою котушки збудження, з'єднаної з джерелом змінної напруги, у зразку наводиться змінний (вихровий) струм. Величина і розподіл вихрових струмів за перерізом випробовуваного зразка чи іншого об'єкта залежить від його електричної провідності, магнітної проникності, форми, розмірів і від форми котушки. Реєстрація та вимір вихрових струмів можуть проводитися або за допомогою другої котушки, з'єднаної з вимірювальним пристроєм, або за зміною повного електроопору (імпедансу) котушки збудження при наближенні її до досліджуваного об'єкта. Найчастіше використовують плоску накладну котушку. Прилад градуують за зразками з відомим опором. Основні галузі застосування методу – дефектоскопія та сортування сталей і сплавів.

4.4. Електричний опір металевих сплавів

4.4.1. Електроопір твердих розчинів

Однорідні розчини. При утворенні твердих розчинів електричний опір зростає незалежно від того, більшим чи меншим опором володіє розчинний елемент порівняно з

розчинником. Це зумовлено спотворенням кристалічної ґратки, яке відбувається під час утворення твердого розчину, незалежно від співвідношень опорів компонентів. Крім того, зростання електроопору може бути викликане хімічною взаємодією компонентів. У сплавах із безперервним рядом твердих розчинів спостерігається максимум електричного опору при концентрації, близькій до 50 ат. % (рис. 4.7).

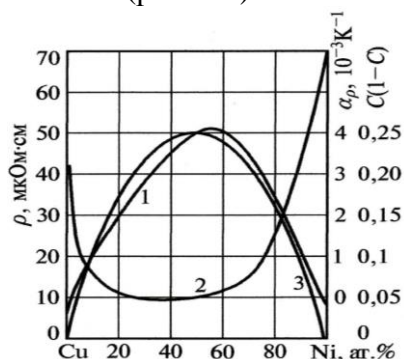


Рисунок 4.7 – Питомий електричний опір сплавів Cu-Ni (1), температурний коефіцієнт електроопору (2) і функція $C(1-C)$ (3), де C – атомна частка нікелю

Максимум електроопору розчинів феромагнетиків і парамагнетиків з високою магнітною сприйнятливістю може спостерігатися при іншій концентрації. Максимальний електричний опір може в кілька разів перевищувати електроопір металів, що сплавляються. Концентраційна залежність електричного опору таких сплавів наближено описується співвідношенням $C(1-C)$, де C – атомна частка одного з компонентів (рис. 4.7).

Упорядковані розчини. Впорядкування твердого розчину супроводжується зменшенням його електричного опору (рис. 4.8). Це обумовлено підвищенням правильності, симетричності електричного поля кристалічної ґратки. Максимальне впорядкування і відповідне йому найбільше зниження питомого електричного опору спостерігаються у сплавах з певним стехіометричним співвідношенням компонентів. У системі Cu-Au це спостерігається при складах Cu_3Au і CuAu . Пластична деформація дуже істот-

но – на десятки відсотків – підвищує електричний опір упорядкованих сплавів. Це обумовлено руйнуванням упорядкованої структури процесами ковзання.

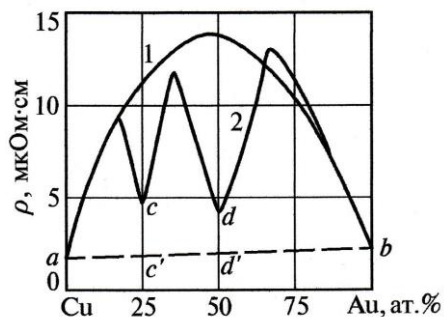


Рисунок 4.8 – Вплив упорядкування на питомий електричний опір сплавів Cu-Au: 1 – загартовані неупорядковані сплави; 2 – відпалені впорядковані сплави

Неоднорідні розчини. Електричний опір деяких однофазних сплавів, що містять перехідні метали, зменшується при пластичній деформації (сплави Mn-Cu, Fe-Al, Ni-Cr, Ni-Cu та інші), а подальший відпал приводить до підвищення опору (рис. 4.9).

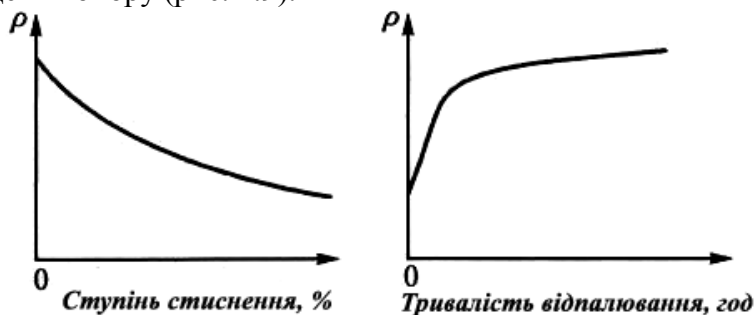


Рисунок 4.9 – Схема зміни питомого електроопору ніхромового сплаву (80 % Ni, 20 % Cr) при пластичній деформації (а) і подальшому відпалюванні (б)

Це пов'язано з існуванням у таких сплавах субмікроскопічних неоднорідностей твердого розчину, що руйнуються пластичною деформацією і відновлюваних відпалом. Така субструктурна неоднорідність отримала назву К-стану.

4.4.2. Електроопір інтерметалічних сполук і проміжних фаз

При утворенні інтерметалічних сполук відбувається зміна характеру міжатомної взаємодії – з'являється ковалентна складова зв'язку, внаслідок чого частка металевого зв'язку зменшується й електричний опір істотно зростає. Трапляються відхилення від цього правила. Наприклад, питомий електроопір фази Al_3Ti удвічі менший (а не більший) опору титану. Для інтерметалідів з вузькою областю гомогенності, що володіють високими значеннями r , характерне різке зменшення електричного опору навіть при невеликому відхиленні хімічного складу від стехіометричного співвідношення. При утворенні інтерметалічних сполук можлива зміна типу електричної провідності. Наприклад, сполука Al_3Mn є електронним напівпровідником. Напівпровідникову провідність мають багато фаз, утворені при взаємодії металів із неметалами. У той же час нітриди, бориди і карбіди, як правило, зберігають металеву провідність.

4.4.3. Електричний опір гетерогенних сплавів

Питомий електричний опір – структурно-чутлива характеристика. Тому електроопір гетерогенних сплавів залежить не лише від їх хімічного складу, об'ємної частки другої фази (або фаз) і питомих опорів фаз, а й від структури. За інших однакових умов електричний опір залежить від величини, форми і характеру розподілу фаз в основному твердому розчині, від розміру зерна, від щільності дефектів кристалічної будови. Електроопір залежить від текстури лише в сплавах, де є текстурована фаза або фази, які не належать до кубічної сингонії. Двофазні сплави, що містять приблизно рівновісні зерна другої фази, можуть мати матричну або статистичну структуру (рис 4.10). Опір пластинчастих структур, наприклад перліту, залежить від

орієнтації пластин. Питомий електроопір цементиту набагато більший, ніж фериту.

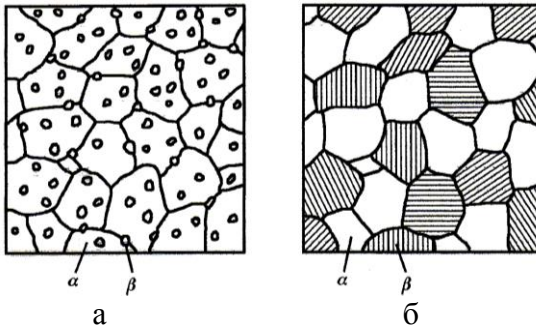


Рисунок 4.10 –
Схеми матричної (а) і статистичної (б) мікроструктур

Тому електричний опір сталі залежить від орієнтації пластин цементиту в перліті й повинен бути найменшим, якщо карбідні пластини розташовані паралельно напрямку струму.

4.5. Залежність електричного опору чистих металів від температури й тиску

При теоретичному визначенні температурної залежності електропровідності електрони провідності абсолютно вільні. Якщо припустити, що теплові коливання окремих атомів незалежні, то електрична провідність повинна падати прямо пропорційно температурі, оскільки величина $1/\tau$ пропорційна середньому квадрату амплітуди коливань атомів x^2 , яка лінійно зростає з температурою. Це припущення про незалежність атомних коливань справедливе для високої температури, значно вищої за характеристичну. Тому при високій температурі опір чистих металів (4.14) збільшується прямо пропорційно температурі:

$$r_t = r_0(1 + \alpha T), \quad (4.14)$$

де r_0 – опір при $0\text{ }^\circ\text{C}$; r_t при $T\text{ }^\circ\text{C}$; α – температурний коефіцієнт електричного опору. Для всіх чистих металів, за винятком перехідних, α дорівнює приблизно $4 \cdot 10^{-3}$. Перехідні метали й особливо феромагнетики мають більш високе

значення (порядку 10^{-2}). При низькій температурі опір зростає пропорційно T^5 , що повинно бути наслідком зміни середньої довжини вільного пробігу пропорційно T^5 .

При температурі плавлення електричний опір рідкого металу приблизно в 1,5–2 рази більший, ніж твердого, що можна пояснити порушенням суворого порядку атомів при плавленні, а також деякою зміною міжатомного зв'язку, що призводить і до зміни об'єму при переході металу в рідкий стан. Винятком є Hg, опір якого при плавленні збільшується в 4 рази. Нагрівання рідкого металу також призводить до підвищення електричного опору. Деякі метали як при плавленні, так і в рідкому стані характеризуються аномальною зміною електричного опору.

Одновалентні метали першої групи (Li, Na, K, Rb, Cs, а також Cu, Ag, Au) мають явно виражену металеву провідність. При нагріванні їх електроопір зростає. Для просторових ґрат цих металів характерне велике координаційне число, яке мало змінюється при плавленні.

Аномально змінюється при підвищенні температури електроопір феромагнетиків, що зумовлено їх спонтанною намагніченістю. При її зникненні, вище точки Кюрі, електроопір змінюється нормальним чином, як у парамагнітних металів.

На рис. 4.11 наведено відносну зміну електричного опору нікелю і паладію з температурою, причому для порівняння масштаб підібраний відповідним чином. У точці Кюрі r/r_0 прийнято таким, що дорівнює одиниці. З рис. 4.11 випливає, що при зниженні температури нижче θ_{Ni} опір феромагнетика падає швидше, ніж парамагнітного металу, що зумовлено взаємодією s - і d -електронів, відповідальних за спонтанну намагніченість. Бачимо також, що температурний коефіцієнт електроопору при нагріванні нікелю зростає до точки Кюрі й потім різко падає.

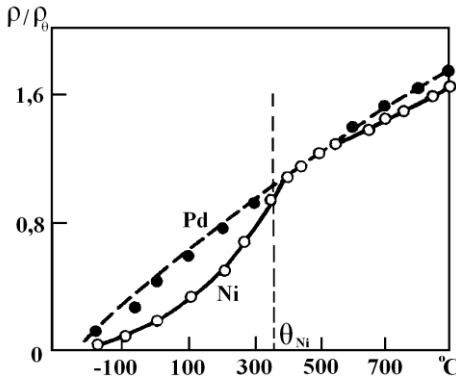


Рисунок 4.11 – Температурна залежність r/r_0 нікелю і паладію; питомий опір обох металів у точці Кюрі нікелю прийнято таким, що дорівнює одиниці

Те саме стосується й інших феромагнетиків, зокрема заліза. Температурний коефіцієнт опору феромагнетиків вище точки Кюрі, коли вони стають парамагнітними, все ж таки більший, ніж у простих металів.

Серед чотири-, п'яти- і шестивалентного елементів з послідовно заповненими електронними оболонками є неметали та прості метали. У ряді елементів четвертої групи таблиці Менделєєва при збільшенні атомної ваги (C, Si, Ge, Sn, Pb) неметалічний характер елементів змінюється металевим, зростають іонні радіуси і змінюється характер зв'язку між атомами. Зручно порівняти перші чотири елементи, тому що всі вони, включаючи сіре олово, мають ґратку алмазу. Ковалентний зв'язок, яскраво виражений у алмазі, в більшій своїй частині замінюється металевим у германію і сірого олова. У зв'язку з цим і електричні властивості змінюються так, що алмаз – ізолятор, кремній, германій і сіре олово – напівпровідники. Біле олово і свинець за своєю структурою і провідністю – метали. Аналогічна зміна спостерігається серед елементів п'ятої (P, As, Sb, Bi) і шостої (S, SE, Ti, Po) груп.

У більшості металів при всебічному стисканні (під тиском до 12000 атм.) електричний опір зменшується. Питомий опір під тиском

$$r_p = r_0(1 + \varphi p), \quad (4.15)$$

де r_0 – питомий опір у вакуумі, p – тиск у $\text{кг}/\text{см}^2$; φ – від’ємний коефіцієнт тиску порядку 10^{-5} – 10^{-6} .

Опір деяких металів (Li, Ca, Sr, Sb, Bi) під тиском підвищується, що потрібно розглядати як аномалію. При всебічному стисканні зменшується також і об’єм тіла. Тому потрібно розрізняти коефіцієнт тиску для загального опору φ_R і коефіцієнт тиску для питомого опору φ_r .

При пружному розтягуванні або крученні збільшуються міжатомні відстані й електричний опір металів зростає. Вплив пружного розтягування за умови пропускання струму вздовж діючої сили обчислюється за формулою

$$R = R_0(1 + \alpha_R \sigma), \quad (4.16)$$

де R_0 – опір без навантаження; σ – напруження в $\text{кг}/\text{мм}^2$; α_R – коефіцієнт напруги.

4.6. Вплив наклепу та відпалювання металів на електричний опір

Питомий електричний опір чистих металів (Al, Cu, Ag, Fe та інші), виміряний при кімнатній температурі, навіть при значному наклепі зростає усього лише на кілька відсотків (приблизно на 2–6 %). Серед вивчених металів винятком є вольфрам, електричний опір якого, дуже обтисненого, зростає на десятки відсотків. Збільшення електричного опору металів можна пояснити насамперед тим, що при наклепі спотворюється просторова ґратка кристалів.

Вплив наклепу і подальшого відпалу на електричний опір сплавів, що мають гетерогенну структуру, визначається не лише виникненням або усуненням спотворень просторової ґратки, а й зміною взаємного розташування структурних складових. З рис. 4.12 бачимо, що під впливом наклепу електричний опір дроту зі сталі з вмістом 0,58 % С, який попередньо патентований у свинці, не лише не зростає, а й відчутно (на 5,5 %) зменшується. Приблизно те са-

ме виходить із цієї сталю, якщо вона була попередньо нормалізованою.

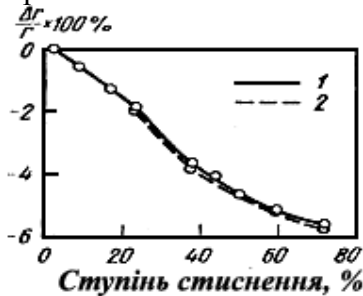


Рисунок 4.12 – Залежність зміни електричного опору холодноотягнутої сталі ($\Delta r/r-100\%$) від ступеня обтиснення: 1 – після деформації; 2 – після деформації і відпуску при 200 °С

Пояснюється це тим, що пластинчастий перліт під впливом деформації орієнтується своїми пластинками вздовж дроту, виходить так звана «фіброва» структура. Зменшення електричного опору в результаті утворення орієнтованої структури переважає над його збільшенням, що пояснюється отриманням внаслідок наклепу фериту.

Усунення наклепу при відпалюванні до 650 °С викликає додаткове зменшення електричного опору (рис. 4.13).

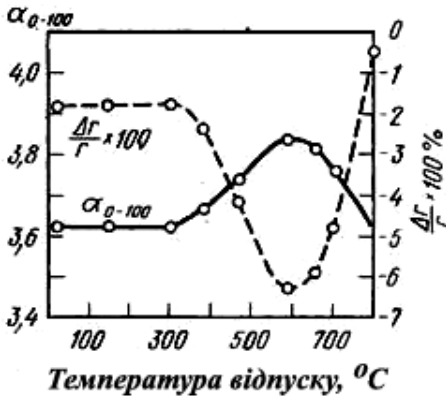


Рисунок 4.13 – Зміна електричного опору ($\Delta r/r$) і температурного коефіцієнта α_{0-100} сталі з 0,58 % С залежно від температури відпалювання після обтиснення на 73,5 %

При подальшому підвищенні температури відпалювання електричний опір зростає, що пояснюється порушенням орієнтування цементитних пластинок. Температу-

рний коефіцієнт електричного опору до температури відпалювання 600 °С зростає, а потім падає, тобто змінюється протилежно $\Delta r/r$, що пов'язано зі зміною складу фаз або спотвореннями просторової ґратки, тобто виникненням залишкового опору. Вплив наклепу і відпалу зменшується при потовщенні цементитних пластинок.

4.7. Застосування методів електричного аналізу в матеріалознавстві

Залежність електричних властивостей від фазового та структурного стану гомогенних і гетерогенних сплавів дозволяє вирішувати ряд наукових і практичних завдань металознавства експериментальним шляхом. Нижче наводяться деякі випадки таких рішень.

У відпаленому металі, що містить домішки, електроопір при прямуванні температури до абсолютного нуля визначається головним чином залишковим опором, обумовленим наявністю домішок, а опір металу-розчинника прямує до нуля. На цій обставині базується один із сучасних методів контролю чистоти металу, особливо ефективний при малих вмістах домішок. Як показник чистоти використовують відношення залишкових опорів зразка при 300 і 4,2 К ($R_{300}/R_{4,2}$). З підвищенням чистоти металу величина цього відношення збільшується. На рис. 4.14 показано збільшення відношення $R_{300}/R_{4,2}$ при рафінуванні заліза – видаленні домішок вуглецю, кисню та азоту.

Контроль чистоти металу. Відповідно до класифікації при аналізі чистоти металів за величиною відносного залишкового опору їх можна умовно розділити на три групи:

1) $R_{300}/R_{4,2} < 100$ – для цих металів технічної чистоти вимір питомого опору при кімнатній температур можна застосовувати;

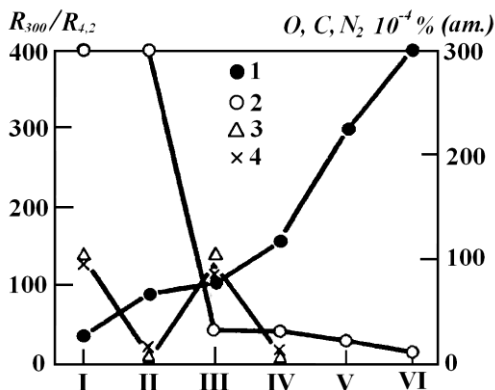


Рисунок 4.14 – Залежність відношення $R_{300}/R_{4,2}$ і вмісту домішок С (2), О (3), N (4) від обробки: I – відпал при $890\text{ }^{\circ}\text{C}$ (вихідний матеріал); II – зона очищення в сухому водні; III – відпал 770/200 год. у вологому водні; IV – додаткова зона очищення в сухому водні; V – дворазова зона очищення в сухому водні; VI – дев'ятикратна зона очищення (2 проходи у вологому водні, 5 проходів у вакуумі, 2 проходи в сухому водні)

2) $50 < R_{300}/R_{4,2} < 1000$ – для визначення чистоти таких металів за методом електроопору необхідне використання інших методів;

3) $R_{300}/R_{4,2} > 1000$ – для цієї групи металів контроль чистоти за відносним залишковим опором найбільш доцільний.

За допомогою цього методу контролюють зонне рафінування металу по довжині злитку, вимірюючи відносний залишковий опір зразків, вирізаних із різних ділянок злитка.

Залишковий опір відпаленого металу визначається переважно вмістом домішок. Тому, вимірюючи електричний опір при кімнатній температурі й поблизу нуля, можна оцінити ступінь чистоти матеріалу по відношенню повно-

го і залишкового електричних опорів. Вимірювання відношення $R_{300}/R_{4,2}$ різко залежить від вмісту домішок в області малих концентрацій (рис. 4.15).

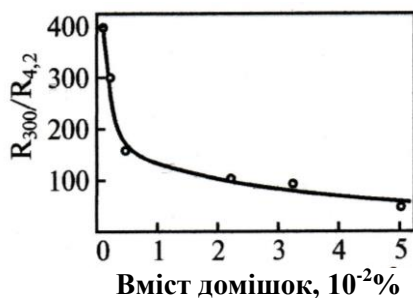


Рисунок 4.15 – Вплив сумарного вмісту домішок проникнення вуглецю, азоту і кисню в залізі на відношення $2R_{300}/R_{4,2}$

Величина вищезазначеного відношення змінюється в широких межах для різних металів та домішок і при малому вмісті останніх може досягати 10^5 .

4.8. Ефект Холла

Електричний струм у металі здійснюється електронами, що знаходяться на зовнішніх електронних оболонках атома; ці електрони до певної міри можуть бути визнані вільними. Струм створюється електронами, що рухаються між іонами, утворюючи кристалічну ґратку металу. Довказом того, що носіями електричного струму є електрони, служить ефект Холла.

У пластинці товщиною d і шириною b (рис. 4.16) при пропущенні струму I уздовж осі X і ввімкненні поля H у напрямку Z виникає (вздовж осі y) різниця потенціалів E між точками A і B . Найпростіше пояснення цього явища полягає в тому, що магнітне поле, спрямоване перпендикулярно до руху електронів, повинне відхиляти їх, наближаючи до однієї зі сторін пластинки.

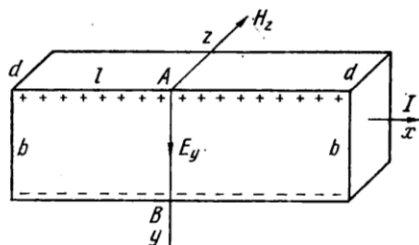


Рисунок 4.16 – Схема експериментального виявлення ефекту Холла

У результаті ця сторона заряджається негативно, а протилежна – позитивно, і між ними виникає різниця потенціалів.

Експериментально встановлено (4.17–4.18), що

$$E = \chi \frac{HI}{d} \quad (4.17)$$

або
$$E = \chi \cdot H \cdot j \cdot b \quad (4.18)$$

де j – густина струму, а χ – стала Холла, яка не залежить від H і I в металах з нормальним ефектом Холла і має звичайно від’ємний знак.

Із цих даних випливає, що електричний опір металу при поміщенні його в магнітне поле повинний змінюватися. Вперше для феромагнетиків такий гальваномагнітний ефект був виявлений Томсоном ще в 1856 р. Експериментально було показано, що для неферомагнітних металів (за винятком телуру) зміна електричного опору $\Delta r/r$ завжди позитивна, незалежно від того, чи є накладене поле поздовжнім або поперечним по відношенню до напрямку струму. Величина $\Delta r/r$ зростає пропорційно H^2 , де H – напруженість магнітного поля. У дуже сильних полях (порядку 10^4 – 10^5 Ерстед) $\Delta r/r$ зростає прямо пропорційно H . Згідно з висловленими припущеннями $\Delta r/r$ ідеальних металів, абсолютно чистих і знеміцнених, має лінійно залежати від H навіть у найбільш слабких полях. Зміна електричного опору в магнітному полі спостерігається також і для рідких металів та сплавів, зокрема для сплавів натрій-калій.

Для феромагнетиків, зважаючи на їх магнітну анізотропію, в полях технічного намагнічення (при намагнічу-

ванні до технічного насичення I_s) $\Delta r/r > 0$, якщо поле і струм паралельні, і $\Delta r/r < 0$, якщо вони взаємно перпендикулярні.

4.9. П'єзоелектричний ефект

П'єзоелектричний ефект (п'єзоєфект) – ефект виникнення поляризації діелектрика під дією механічних напруг (прямий п'єзоелектричний ефект). Був відкритий у 1880 році братами Кюрі. Існує і зворотний п'єзоелектричний ефект – виникнення механічних деформацій під дією електричного поля (був передвіщений Ліппманом у 1881 році й у тому самому році експериментально підтверджений братами Кюрі). П'єзоелектричний ефект існує в цілому ряді напівпровідників – CdS, ZnO, GaAs, InSb, Te й ін.

П'єзоєфект полягає в тому, що при механічних деформаціях деяких кристалів у визначених напрямках на їх гранях з'являються електричні заряди протилежних знаків. П'єзоєфект спостерігається у кварці, турмаліні, сегнетовій солі, титанаті барію, цинковій обманці та інших речовинах. Зворотний п'єзоелектричний ефект полягає у зміні лінійних розмірів деяких кристалів під дією електричного поля. Зміна напрямку електричного поля викликає зміну характеру деформацій на протилежний. Цей ефект має велике значення для отримання ультразвуку.

Розглянемо основні особливості п'єзоелектричного ефекту на прикладі кварцу. Кристали кварцу SiO_2 існують в різних кристалографічних модифікаціях. Цікавлять нас кристали (α -кварц), які належать до так званої тригональної кристалографічної системи і зазвичай мають форму, показану на рис. 4.17 а, б. Вони нагадують шестигранну призму, обмежену двома пірамідами, проте мають ще ряд додаткових граней. Розглянемо пластинку кварцу, вирізану перпендикулярно до однієї з п'єзоелектричних осей X. Вісь, перпендикулярну до Z і X, позначимо через Y (рис. 4.17 в). Виявляється, що при розтягуванні пластинки

вздовж осі X на перпендикулярних до неї гранях $ABCD$ і $EFGH$ з'являються різнойменні поляризаційні заряди. Такий п'єзоелектричний ефект називається поздовжнім. Якщо змінити знак деформації, тобто перейти від розтягування до стиснення, то й знаки поляризаційних зарядів зміняться на протилежні.

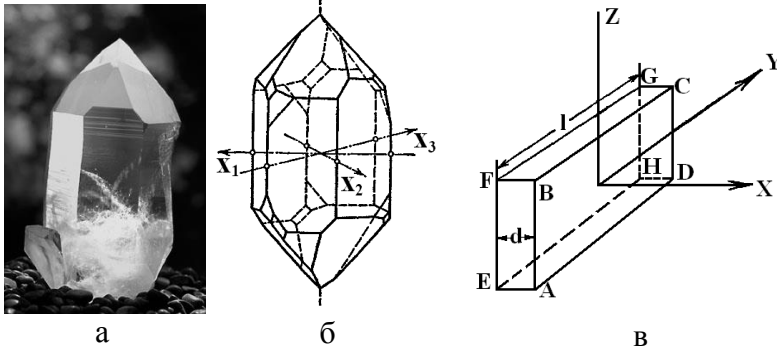


Рисунок 4.17 – Фото (а) і схема (б) кристала кварцу; кварцова пластинка, вирізана перпендикулярно до п'єзоелектричної осі (в)

Поряд із поздовжнім п'єзоелектричним ефектом існує також поперечний п'єзоелектричний ефект. Він полягає в тому, що при стискуванні або розтягуванні уздовж осі Y виникає поляризація вздовж осі X і на тих самих гранях $ABCD$ і $EFGH$ з'являються поляризаційні заряди. При цьому виявляється, що знаки зарядів на кожній грані при стисненні вздовж Y (на поперечному ефекті) такі самі, як при розтягуванні уздовж X (у поздовжньому ефекті).

П'єзоелектричний ефект пояснюється таким чином: у іонних кристалах внаслідок незбіжності центрів позитивних і негативних іонів є електричний момент і за відсутності зовнішнього електричного поля. Однак ця поляризація зазвичай не проявляється, оскільки вона компенсується зарядами на поверхні. При деформації кристала позитивні й негативні іони ґратки зміщуються один відносно одного,

і тому змінюється електричний момент кристала. Ця зміна електричного моменту і проявляється у п'єзоелектричному ефекті.

Рис. 4.18 якісно пояснює виникнення п'єзоелектричного ефекту в кварці. Тут схематично показані проєкції позитивних іонів Si (заштриховані кола) і негативних іонів O (світлі кола) у площині, перпендикулярній до оптичної осі Z. Цей рисунок не відповідає фактичній конфігурації іонів в елементарній комірці кварцу, проте правильно передає симетрію взаємного розташування іонів, що вже достатньо для якісного пояснення.

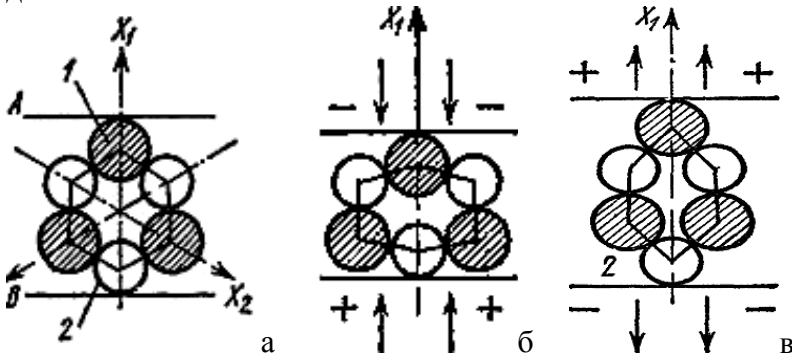


Рисунок 4.18 – До пояснення п'єзоелектричного ефекту

Рис. 4.18 а відповідає недеформованому кристалу. На межі A, перпендикулярній до осі X_1 , є виступні позитивні заряди, а на паралельній їй межі B – виступні негативні заряди. При стисненні вздовж осі X_1 (рис. 4.18 б) елементарна комірка деформується. При цьому позитивний іон 1 і негативний іон 2 «вдавлюються» всередину елемента, відтак виступні заряди (позитивний на площині A і негативний на площині B) зменшуються, що еквівалентно появи негативного заряду на площині A і позитивного заряду на площині B. При розтягуванні вздовж осі X_1 спостерігається протилежне (рис. 4.18 в): іони 1 і 2 «виштовхуються» з ко-

мірки. Тому на межі A виникає додатковий позитивний заряд, а на межі B – негативний заряд.

Прямий п'єзоефект використовується: у п'єзозапальниках, для отримання високої напруги на розряднику; в датчиках як чутливий до сили елемент (чим більша сила, тим вища напруга на контактах); як чутливий елемент у мікрофонах; у контактному п'єзоелектричному детонаторі.

Зворотний п'єзоелектричний ефект використовується: у п'єзовипромінювачах (ефективні на високих частотах та мають невеликі габарити; такі, наприклад, установлюються в музичних листівках); ультразвукових випромінювачах; у системах надточного позиціонування, наприклад у системі позиціонування голки в сканувальному тунельному мікроскопі або позиціонер переміщення головки жорсткого диска; для подачі чорнила в широкоформатних принтерах, що друкують на сольвентних чорнилах і чорнилах з ультрафіолетовим затвердінням; у п'єзоелектричних двигунах.

Прямий і зворотний ефекти використовуються у кварцових резонаторах, що застосовуються як еталон частоти; в п'єзотрансформаторах для зміни напруги високої частоти.

Особливо важливе застосування мають п'єзоелектричні коливання кварцу. Якщо помістити кварцову пластинку між пластинами конденсатора і створити між пластинами змінну напругу, то при частоті електричних коливань, що збігається з однією із власних механічних частот пластинки, настає механічний резонанс і в пластинці виникають дуже сильні механічні коливання. Така кварцова пластинка є потужним випромінювачем хвиль надзвукової частоти (кварцові випромінювачі), що використовуються у техніці, біології та медицині, а також у численних фізичних та фізико-хімічних дослідженнях.

Питання для самоперевірки

1. Питомий електричний опір.
2. Питома електрична провідність.
3. Залежність питомого електричного опору від температури.
4. Температурний коефіцієнт електричного опору.
5. Провідники і їх характеристики.
6. Напівпровідники і їх характеристики.
7. Діелектрики і їх характеристики.
8. П'єзоелектричний ефект. П'єзоелектрики та їх застосування.
9. Метод вольтметра-амперметра для вимірювання електричного опору.
10. Мостовий метод вимірювання електроопору: простий міст.
11. Мостовий метод вимірювання електроопору: подвійний міст.
12. Метод трансформатора для вимірювання електроопору.
13. Ефект Холла.
14. Електроопір твердих розчинів: однорідних, неоднорідних і впорядкованих.
15. Електричний опір гетерогенних сплавів.
16. Залежність електроопору від температури і тиску.
17. Вплив наклепу на електроопір сплавів.
18. Контроль чистоти металу за величиною відносного залишкового електроопору.

РОЗДІЛ 5 МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ МАТЕРІАЛІВ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

5.1. Класифікація матеріалів за магнітними властивостями

5.1.1. Основні магнітні параметри

Якщо при накладенні на ізотропне тіло об'ємом V однорідного магнітного поля напруженістю H та індукцією B між тілом і полем виникають сили взаємодії, то говорять, що тіло намагнітилося. Навколо нього створюється магнітне поле, а саме тіло має два магнітних полюси: північний і південний. Полюси взаємодіють один з одним. Сила взаємодії полюсів пропорційна їх зарядам і обернено пропорційна квадрату відстані між ними. Магнітне поле в кожній точці простору характеризується особливою величиною H , що має назву *напруженість магнітного поля*. За одиницю напруженості магнітного поля (Ерстед) беруть напруженість поля одиничного магнітного заряду на відстані 1 см. У системі СІ напруженість магнітного поля має розмірність – ампер на метр (А/м).

Для опису магнітних властивостей тіла вводиться характеристика, що має назву *намагніченість* (5.1), під якою розуміють границю відношення магнітного моменту деякого об'єму тіла V до цього об'єму, коли останній прямує до нуля:

$$J = \lim (M/V) V \rightarrow 0. \quad (5.1)$$

При рівномірній намагніченості матеріалу

$$J = M/V, \quad (5.2)$$

де M – магнітний момент тіла ($A \cdot m^2$), V – об'єм тіла (m^3); J – намагніченість (А/м).

Фарадеєм було введено поняття про замкнені лінії індукції. Напрямок та концентрація лінії індукції дозволяє визначати напрям і величину магнітного потоку. Згідно з

теоремою Гауса повне число лінії індукції, що проходять нормально через деякий переріз, називається магнітним потоком у цьому перерізі. Щільність магнітного потоку, або *магнітна індукція* (5.3), дорівнює потоку через елемент поверхні, площа якого дорівнює одиниці:

$$B = \psi/S, \quad (5.3)$$

де B – магнітна індукція; ψ – магнітний потік (вольтів за секунду, або вебер – Вб); S – площа поверхні (м^2).

У системі СІ за одиницю магнітної індукції прийнята тесла ($1\text{Тл} = 1\text{Вб}/\text{м}^2 = 1\text{В}\cdot\text{с}/\text{м}^2$), в системі CGSM за одиницю магнітної індукції прийнятий гаус.

Магнітна індукція, напруженість і намагніченість пов'язані між собою таким виразом

$$B = H + 4\pi J. \quad (5.4)$$

Величина B зростає разом зі збільшенням H . Співвідношення цих величин називається магнітною проникністю і позначається μ :

$$B = \mu H \quad (5.5)$$

Напруженість магнітного поля не є магнітним параметром речовини, але відіграє важливу роль у магнітних явищах. Струм I , що проходить по кільцю радіусом r , створює в центрі його магнітне поле напруженістю $H = I/2r$. При $I = 1\text{А}$, $2r = 1\text{м}$, $H = 1\text{А}/\text{м}$. Таке кільце зі струмом володіє магнітним моментом за формулою

$$M = \mu_0 I S, \quad (5.6)$$

де μ_0 – магнітна стала, що дорівнює $4\pi \cdot 10^{-7}$ Н/А², або Гн/м; S – площа кільця.

Намагніченість речовини (5.7) пропорційна напруженості магнітного поля:

$$J = \chi H \quad (5.7)$$

де χ – *магнітна сприйнятливості речовини*.

У системі СІ χ – безрозмірна величина. Класифікація речовин за магнітними властивостями ґрунтується на зна-

кові, величині χ та її залежності від напруженості магнітного поля і температури.

За Я. Френкелем магнітні явища в речовинах ділять на два великі класи. *Слабomagнітні явища* – діамагнетизм і парамагнетизм – розвиваються лише в зовнішньому магнітному полі (магнітно-невпорядковані речовини). *Сильно-магнітні явища* (кооперативний магнетизм) – феромагнетизм, антиферомагнетизм, феримагнетизм – обумовлені переважно внутрішньою взаємодією електронів у речовині (магнітно-впорядковані речовини).

Магнітна сприйнятливість χ матеріалів першого класу дуже мала (порядку 10^{-5} – 10^{-6}) і є величиною сталою у звичайних умовах, що не залежить від величини прикладеного поля H . Для парамагнітних металів χ є величиною додатною, а для діамагнітних – від’ємною. Тобто намагніченість парамагнітних металів збігається за своїм напрямом із полем, а для діамагнітних – намагніченість спрямована назустріч полю. Елементарні магнітні моменти металів першого класу хаотично розподілені в просторі (рис. 5.1 а), у металах другого класу моменти розташовані впорядковано (рис. 5.1 б і в). Зазначені типи впорядкування є не лише серед чистих металів, а й серед їх сплавів. Бувають і більш складні типи магнітного впорядкування, зокрема серед рідкоземельних металів. У іонних сполуках в ряді випадків спостерігається феримагнетизм (рис. 5.1 г), тобто некомпенсований антиферомагнетизм.

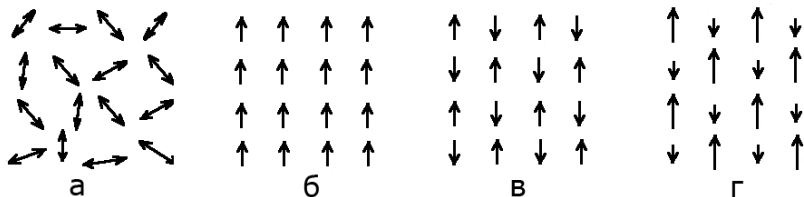


Рисунок 5.1 – Схема впорядкування атомних магнітних моментів: а – парамагнетик, б – феромагнетик, в – антиферомагнетик, г – феримагнетик

У найпростіших випадках антиферомагнетизм і феримагнетизм є магнетизмом двох підґраток. У кожній підґратці магнітні моменти атомів паралельні й створюють сумарний момент підґратки. Сумарні моменти підґраток антипаралельні, і якщо вони однакові, то виходить антиферомагнетизм. Якщо один більший за інший, то виходить феримагнетизм. Здавна відома природна сполука (магнетит) Fe_3O_4 або $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$ – це феримагнетик. Воно має структуру оберненої шпінелі. У ньому іони кисню, істотно більші, ніж іони заліза, утворюють гранецентровані ґратки. Магнітна поведінка антиферомагнетиків у не дуже сильних полях близька до парамагнетиків, феримагнетики за своєю поведінкою близькі до феромагнетиків.

Феромагнітні метали намагнічуються дуже сильно при внесенні їх у магнітне поле порівняно невеликої напруженості та володіють високою магнітною сприйнятливістю.

Кожній групі речовин: діамагнітній, парамагнітній і феромагнітній – відповідає певне значення магнітної сприйнятливості. У діамагнетиків (мідь, срібло, золото тощо) магнітна сприйнятливість негативна і коливається в межах $\chi = (-10^{-6}) - (-10^{-7})$. Так, наприклад, для вісмуту вона дорівнює $\chi = -0,000013$. Діамагнетик виштовхується із зовнішнього поля. У парамагнетиків магнітна сприйнятливість дещо більша за нуль $\chi = 10^{-6} - 10^{-7}$. Більшість металів: лужні, лужно-земельні та перехідні, а також феромагнетики при температурі вище точки Кюрі – належать до парамагнетиків. У феромагнетиків магнітна сприйнятливість досить висока і позитивна $\chi = 10^2 - 10^3$. Із чистих хімічних елементів феромагнітні властивості мають залізо, нікель, кобальт і гадоліній. При дуже низьких температурах до феромагнетиків можна віднести ербій, диспрозій, тулій, гольмій і тербій. Крім чистих металів, феромагнітні властивості мають сплави на основі заліза, нікелю, кобальту, марганцю та хрому. Найважливішою особливістю ферома-

гнітних матеріалів є їх здатність зберігати намагніченість після видалення намагнічуваного поля, внаслідок чого вони самі стають постійними магнітами.

Можна вважати, що магнітні властивості металів та їх сплавів обумовлені магнітним моментом рухомого електрона. Магнітний момент ядра майже в 2000 разів менший від магнітного моменту електрона і ним можна в даному випадку знехтувати. Спектроскопічними дослідженнями було доведено, що спостерігається обертання електрона навколо власної осі, причому механічний момент кількості руху (спін) S паралельний до цієї осі:

$$S = \pm \frac{1}{2} \cdot \frac{h}{2\pi}, \quad (5.8)$$

де $h = 6,627 \cdot 10^{-27} \text{ ерг} \cdot \text{с}$ (стала Планка).

Два знаки у виразі (5.8) вказують на те, що спін може мати лише дві орієнтації щодо зовнішнього магнітного поля. Спіну електрона (5.9) відповідає магнітний момент, так званий *магнетон Бора*

$$\mu_B = \frac{eh}{4\pi mc} = 0,9273 \cdot 10^{-20} \text{ ерг} \cdot \text{с}^{-1}, \quad (5.9)$$

де c – швидкість світла; e і m – заряд і маса нерухомого електрона.

Магнетон Бора беруть за атомну одиницю магнітного моменту.

5.1.2. Діамагнетики

Діамагнетиками називають речовини, що слабо намагнічуються в магнітному полі. Для них $\chi < 0$ і мала за абсолютною величиною ($10^{-6} - 10^{-4}$). Вектор намагніченості діамагнетика завжди протилежний вектору H , тому діамагнетик виштовхується з неоднорідного магнітного поля.

Діамагнетизм мають усі речовини, що не мають власних (за відсутності поля) атомних магнітних моментів.

Тобто діамagnetизм притаманний абсолютно всім речовинам. Усю сукупність діамagnetиків ділять на три групи.

Класичні діамagnetики – благородні гази, деякі метали (Cu, Zn, Ag, Au, Hg та інші), багато органічних сполук. Магнітна сприйнятливість їх має нормальне мале абсолютне значення ($10^{-5} - 10^{-6}$) і практично не залежить від температури.

Типовими діамagnetиками є благородні гази, що складаються з атомів із завершеними електронними оболонками. Магнітні моменти електронів скомпенсовані і тому благородні гази не мають власного магнітного моменту. Будь-який елемент буде діамagnetним, якщо він іонізований настільки, що електронна оболонка його атома стане такою самою, як у атома благородного газу. Наприклад, одновалентний натрій потрібно іонізувати одноразово (до Na^+), двовалентний кальцій – дворазово (до Ca^+), щоб їхні іони стали діамagnetними, хоча металеві – нейтральні, натрій і кальцій – парамагнітні.

З теорії випливає, що електрони провідності мають як парамагнетизм, так і діамagnetизм із переважанням парамагнітної складової. У результаті діамagnetними є ті метали, у яких діамagnetизм іонної основи кристала перевищує парамагнетизм електронів провідності.

Аномальні діамagnetики – Bi, Sb, графіт, γ -фази систем Cu-Zn та інші. Атомна магнітна сприйнятливість їх у 10 – 100 разів більша, ніж у класичних діамagnetиків. Сприйнятливість деяких речовин – періодична функція напруженості поля. Для всіх аномальних діамagnetиків характерна сильна залежність від температури.

Надпровідники. Багато чистих металів при температурах 10 – 1 К переходять у надпровідниковий стан, тобто повністю втрачають електричний опір. Струм, що проходить по поверхні надпровідника, екранує його внутрішні обсяги від впливу зовнішнього магнітного поля. У такому

стані всередині надпровідника $B = H = 0$ і ніякої діамангнітної сприйнятливості не існує. Але із зовнішньої точки зору надпровідники володіють діамангнетизмом, обумовленим макроскопічними поверхневими струмами. Відповідна до цього діамангнітна сприйнятливість має максимальне за абсолютною величиною значення $\chi = -1/4\pi$.

5.1.3. Парамагнетики

Тіло *парамагнітне*, якщо його атоми (іони) мають власні магнітні моменти. За відсутності поля тепловий рух призводить до хаотичної орієнтації елементарних магнітних моментів, унаслідок чого тіло немагнітне. Зовнішнє магнітне поле долає вплив теплового руху й атомні магнітні моменти орієнтуються в одному напрямку. Сприйнятливість парамагнетиків залежить від температури (парамагнетизм ґратки). Парамагнетики мають малу позитивну сприйнятливість, слабо намагнічуються, втягуються в неоднорідне магнітне поле.

Нормальні парамагнетики – це речовини, парамагнетизм яких обумовлений результуючими магнітними моментами атомів. Це гази (O_2 , NO), солі заліза, кобальту, нікелю, металеві Fe, Co, Ni при температурах вище точок Кюрі. Магнітна сприйнятливість газів і деяких сполук записується у вигляді закону Кюрі за формулою

$$\chi = C/T, \quad (5.10)$$

де C – стала Кюрі; T – абсолютна температура.

Велика частина нормальних парамагнетиків підлягає закону Кюрі-Вейса згідно з такою формулою:

$$\chi = C/(T-\Delta), \quad (5.11)$$

де Δ – стала Вейса.

Для парамагнетиків, які при зниженні температури стають феромагнетиками, Δ додатна. Якщо речовина при низьких температурах переходить в антиферомагнітний стан, Δ , як правило, від'ємна. Для нікелю в парамагнітному

стані та ряду сплавів магнітна сприйнятливості визначається співвідношенням

$$\chi = \chi_k + C/(T-A), \quad (5.12)$$

де χ_k – частина сприйнятливості, що не залежить від температури.

У сильних полях і при низьких температурах намагніченість нормальних парамагнетиків наближається до насичення, і спостерігаються кріомагнітні аномалії.

Речовини, парамагнетизм яких обумовлений вільними електронами, характеризуються магнітною сприйнятливостю, що практично не залежить від температури. До цієї групи речовин входять літій, натрій, калій, рубідій і цезій.

Метамангнетики – це речовини, магнітна сприйнятливості яких істотно залежить від напруженості магнітного поля аномально змінюється з температурою. Метамангнетиками є хлориди деяких металів (FeCl_2 , CoCl_2) та інші. При циклічній зміні величини і напрямку магнітного поля спостерігається явище гістерезису, типове для феромагнетиків.

Суперпарамагнетики – це сплави, що складаються з немагнітної парамагнітної чи діамагнітної матриці, у якій розподілені дрібні – менше 10 нм – частинки, або кластери, що мають феромагнітні або феримагнітні властивості, і слабо взаємодіють між собою. Суперпарамагнетики якісно подібні з нормальними парамагнетиками, підлягають закону Кюрі, але їх сприйнятливості і намагніченості можуть бути в багато разів більшими. Суперпарамагнітний стан виникає, зокрема, при розпаді деяких пересичених твердих розчинів, який проходить із виділенням частинок феромагнітних металів: кобальту в сплаві $\text{Cu} + 2\% \text{Co}$, заліза в β -латуні, що містить близько 0,1 % Fe та в інших сплавах. В аустенітних метастабільних сталях стан суперпарамагнети-

зму може виникнути під час утворення невеликої кількості високодисперсного мартенситу деформації.

5.1.4. Вимірювання парамагнітної і діамагнітної сприйнятливості

Найчастіше парамагнітна або діамагнітна сприйнятливості визначається за силою, з якою зразок втягується в неоднорідне магнітне поле або виштовхується з нього відповідно. Таке поле можна отримати, якщо виготовити електромагніт зі скошеними полюсами. Зразок, поміщений у міжполюсний простір електромагніту зі скошеними полюсами (рис. 5.2), втягується (або виштовхується) силою F , величина якої визначається за формулою

$$F = \chi V H \cdot \frac{dH}{dx}, \quad (5.13)$$

де χ – магнітна сприйнятливості зразка; V – об'єм зразка; H – напруженість магнітного поля; dH/dx – градієнт поля вздовж напрямку x .

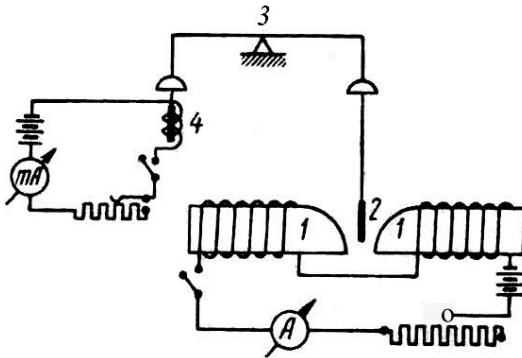


Рисунок 5.2 –
Схема установки
для вимірювання
магнітної сприй-
нятливості:

1 – електромагніт;
2 – зразок, 3 –
опора ваг; 4 –
котушка із сердеч-
ником

До однієї чаші аналітичних ваг підвішений випробовуваний зразок, а до іншої чаші – феромагнітний сердечник, що входить до індукційної котушки. При пропусканні слабкого постійного струму I через котушку сердечник у неї втягується, а зразок витягується з неоднорідного магнітно-

го поля. Домагаючись рівноваги, можна за силою струму I визначити F , а отже, величину χ за формулою (5.13). Такий метод можна використовувати як відносний, причому прилад можна проградувати за металами, сприйнятливості яких відома.

Вимірювання пара- і діамагнітної сприйнятливості базується на вимірюванні сили втягування F . У бінарних сплавах пара- і діамагнітних металів сприйнятливості залежить від типу діаграми стану. У разі гетерогенної суміші спостерігається лінійна залежність; у твердих розчинах сприйнятливості змінюється криволінійно у функції складу; хімічна сполука має сприйнятливості, істотно відмінну від величини сприйнятливості компонентів. Більш складна залежність сприйнятливості від складу спостерігається при утворенні сплавів діамагнітних металів з перехідними металами (хром, марганець, залізо, кобальт, нікель та інші), які є сильними пара- і феромагнетиками.

Пластична деформація змінює величину магнітної сприйнятливості, при рекристалізації магнітна сприйнятливості повертається до початкової.

Знайдені закономірності дозволяють застосовувати метод визначення пара- і діамагнітної сприйнятливості для дослідження фазового стану сплавів, його зміни в результаті термообробки, обробки тиском і т. д.

При визначенні магнітної сприйнятливості хімічно чистих речовин легко можуть бути виявлені незначні домішки феромагнітних металів – таких як залізо, нікель, кобальт та інші, оскільки їх магнітна сприйнятливості на кілька порядків більша і виявляє істотну залежність від величини намагнічувального поля, а також дуже малі кількості феромагнітного фериту або карбідів в аустенітній сталі.

5.1.5. Феромагнетика

Феромагнетика відрізняються великими позитивними значеннями магнітної сприйнятливості χ (до 10^6), неліній-

ною і неоднозначною залежністю сприйнятливості та намагніченості від напруженості магнітного поля (явище магнітного гістерезису). До феромагнетиків належать залізо, кобальт, нікель і гадоліній (останній нижче 18 °С), сплави і сполуки цих металів, сплави і сполуки хрому та марганцю з іншими неферомагнітними елементами, а також деякі рідкоземельні метали при температурах нижче 0 °С. Феромагнетики дуже істотно намагнічуються навіть у слабких полях і сильно втягуються в неоднорідне магнітне поле. Магнітні властивості феромагнетиків пов'язані з існуванням доенної структури.

5.1.5.1. Доенна структура

Під впливом розмагнічувальної дії поверхні (так званого розмагнічувального фактора) намагнічений феромагнетик набуває додаткової енергії. Внаслідок цього в кристалі домени утворюються таким чином, щоб магнітний потік був замкненим. З рис. 5.3 бачимо, як може змінюватися доенна структура: при переході від варіанта а до г дія розмагнічуваного поля зменшується.

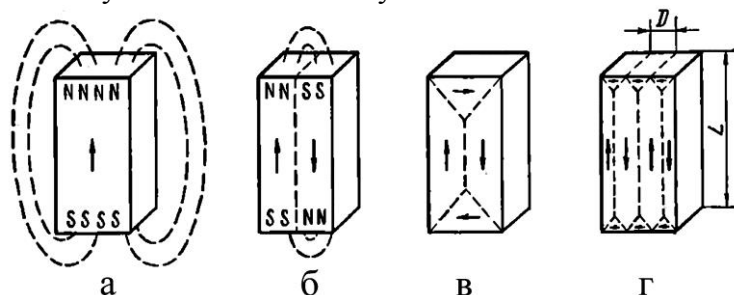


Рисунок 5.3 – Можлива доенна структура в одноосьовому кристалі. Наприклад, у кристалі Со

Якби діяли лише обмінні сили, які орієнтують спіни і тим самим формують домен, то енергетично вигідним був би випадок а. Перехід до випадків б і в (поділ домену) від-

бувається під дією розмагнічувального поля. Однак при цьому на межі розділу двох дрібніших доменів з'являється перехідний граничний шар, у якому виникне додаткова енергія анізотропії та обмінна (випадок г).

Намагнічування феромагнетика, що не володіє результируючою намагніченістю нижче точки Кюрі, відбувається при внесенні його у зовнішнє магнітне поле. Намагнічування полягає у зміні доменної структури. У початковому стані (поле $H = 0$) вектори намагніченості доменів попарно компенсуються (рис. 5.4).

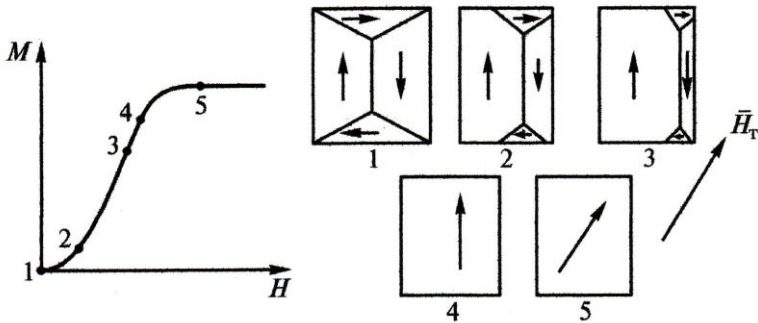
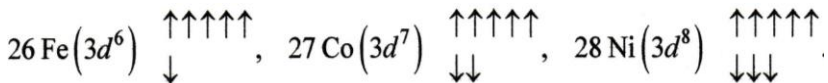


Рисунок 5.4 – Схеми кривої намагнічування феромагнетика і послідовних стадій зміни доменної структури

На початковій ділянці кривої намагнічування 1–2 оборотній зміні намагніченості відповідає оборотний зсув міждоменних меж. Домени, вектор намагніченості яких становить найменший кут з вектором напруженості поля, зростають зі збільшенням поля, а несприятливо орієнтовані домени зменшуються (точка 2 на рис. 5.4). У полях більшої напруженості – на ділянці 2–4 – відбувається необоротний зсув міждоменних кордонів. Сприятливо орієнтовані домени значно виростають (точка 3). Необоротний зсув закінчується в точці 4. Тіло перетворюється в один гігантський домен, але вектор його намагніченості не збігається з вектором поля. Наближення до насичення відбувається

шляхом повороту вектора намагніченості тіла до збігу з вектором поля (процес обертання, ділянка кривої намагнічування 4–5).

Вектори намагніченості доменів орієнтовані так, що в навколишньому просторі їх намагніченість не виявляється під час відсутності зовнішнього магнітного поля. Феромагнетизм виникає в металах з недобудованою внутрішньою d або f електронною оболонкою, радіус якої повинен бути досить малий порівняно з відстанню між атомами кристалічної ґратки. У таких металах спінові магнітні моменти електронів на недобудованих оболонках унаслідок квантовомеханічної взаємодії встановлюються паралельно, що викликає мимовільну намагніченість. Подана схема ілюструє орієнтацію спінових магнітних моментів на $3d$ -оболонці найважливіших феромагнетиків:



Двозначні числа перед символами елементів – їх номери в періодичній системі Д. І. Менделєєва. При нагріванні феромагнетика тепловий рух руйнує мимовільно паралельну орієнтацію атомних магнітних моментів і вище температури Кюрі (Θ) тіло втрачає феромагнітні властивості і стає парамагнетиком.

З металів з особливими фізичними властивостями широкое застосування мають феромагнетики Fe, Ni, Co і їх сплави, до феромагнетика належить більшість сталей і чавунів.

Якщо феромагнітний стрижень намагнітити, помістивши його в магнітне поле, то після видалення джерела намагнічування стрижень збереже деяку залишкову намагніченість.

5.1.5.2. Магнітні параметри петлі гістерезису

Унаслідок незворотності процесів намагнічування залежність індукції від напруженості циклічно змінюваного магнітного поля виявляється неоднозначною і незбійною з основною кривою. Петлею гістерезису називають замкнену криву $B(H)$ або $M(H)$, що виходить при періодичній, повільній зміні намагнічуваного поля в заданих межах, яким відповідають установлені значення індукції або намагніченості. Явища гістерезису не спостерігаються в областях дуже слабких і, навпаки, дуже сильних магнітних полів. Симетрична петля гістерезису отримується при зміні напруженості намагнічуваного поля в межах $\pm H$. Петля називається максимальною, якщо $H_{max} = H_s$ і частковою, якщо $H_{max} < H_s$ (рис. 5.5).

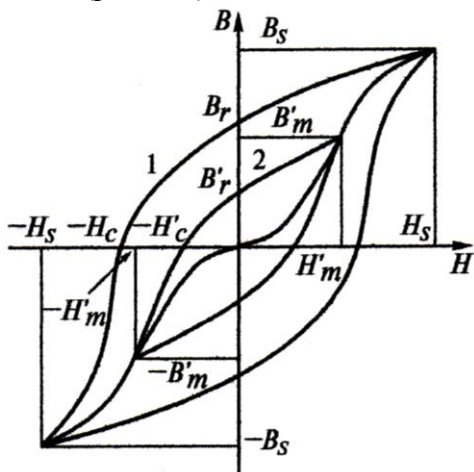


Рисунок 5.5 – Максимальна (1) і часткова (2) петлі гістерезису

Будь-яка часткова петля гістерезису міститься всередині максимальної. Основна крива намагнічування є геометричним місцем вершин часткових петель гістерезису. Основні параметри петлі гістерезису визначаються точками перетину її з осями координат. Залишкова індукція B_r , або реманент – індукція попередньо намагніченого до насичення матеріалу, що зберігається після вимкнення нама-

гнічуваності поля за відсутності інших магнітних полів ($B_r = \mu_0 M$). Коерцитивною силою називають напруженість магнітного поля, в якому намагніченість, або індукція, попередньо намагніченого до насичення зразка перетворюється на нуль. Відповідно до цього розрізняють коерцитивну силу після намагніченості H_c , або H_{cM} , і коерцитивну силу після індукції H_{cB} . Завжди $H_{cM} > H_{cB}$, але для матеріалів з $H_{cM} < 500$ А/см значення коерцитивної сили, визначені за намагніченістю і за індукцією, близькі.

Точки перетину приватної петлі з осями індукції та напруженості поля відповідно називають залишковою індукцією і коерцитивною силою на частковій петлі і позначають B'_r і H'_c . Крива розмагнічування – це ділянка петлі гістерезису від B_r до $-H_c$, що визначає властивості висококоерцитивних матеріалів, застосовуваних для виготовлення постійних магнітів.

5.1.6. Антиферромагнетики

У деяких речовинах взаємодія сусідніх атомів приводить до антипаралельної орієнтації їх магнітних моментів. Такі речовини називаються антиферромагнетиками (Mn, Cr, MnO, FeO, α -Fe₂O₃, CrCl₂ та інші). Будову антиферромагнетика можна представити як взаємне проникнення двох магнітних підґраток з однаковими атомними магнітними моментами, орієнтованими антипаралельно (рис. 5.6 а).

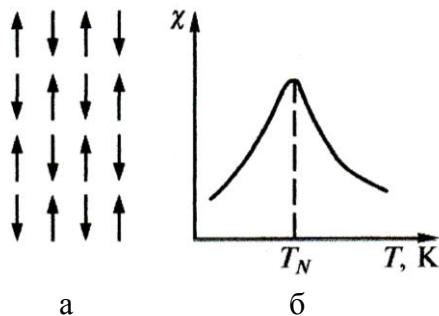


Рисунок 5.6 – Схеми магнітної будови антиферромагнетика (а) і температурної залежності його магнітної сприйнятливості (б)

Намагніченість цих підґраток взаємно компенсується і результуючий магнітний момент дорівнює нулю. Антиферомагнетики виявляють лише слабку намагніченість, що залежить від напруженості магнітного поля. Це обумовлено неповнотою компенсації магнітних моментів підґраток. Магнітна сприйнятливість антиферомагнетиків зростає з підвищенням температури внаслідок поступового руйнування тепловим рухом суворої попарно антипаралельної орієнтації атомних магнітних моментів. При температурі T_N , що має назву точки Нееля, відбувається повне руйнування магнітних підґраток, і тіло перетворюється в парамагнетик, підлягає закону Кюрі-Вейса (рис. 5.6 б). Значення точки Нееля може бути істотно різним, наприклад T_N хрому – 420 К, а T_N VCl_3 – 30 К.

5.1.7. Феримагнетики

Феримагнетики, подібно антиферомагнетикам, мають дві взаємно проникливі магнітні підґратки з антипаралельною орієнтацією елементарних магнітних моментів різної величини (рис. 5.7).

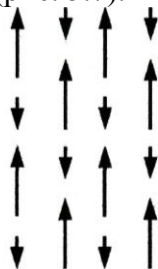


Рисунок 5.7 – Схема магнітної будови феримагнетика

Основні властивості феримагнетиків аналогічні властивостям феромагнетиків, але температурна залежність намагніченості може бути істотно різною. Це визначається залежністю від температури намагніченості підґраток (рис. 5.8). При рівності точок Кюрі підґраток реалізуються залежності типу а і б (див. рис. 5.8). Якщо точки Кюрі різні, то при деякій температурі Θ_k (точка компенсації) нама-

гніченості ґраток рівні і сумарна намагніченість дорівнює нулю, але магнітне впорядкування зберігається (див. рис. 5.8).

Типові феримагнетики $MO \cdot Fe_2O_3$, де M – двовалентний метал (марганець, залізо, кобальт, нікель, мідь та інші). Такі матеріали називають феритами і широко застосовують у радіоелектроніці.

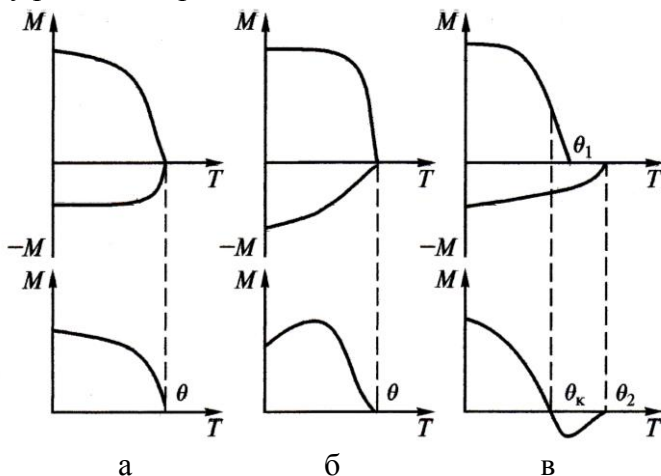


Рисунок 5.8 – Деякі варіанти температурної залежності мимовільної намагніченості феримагнетиків: верхній ряд – намагніченість підґраток, нижній ряд – сумарна намагніченість тіла; Θ – точка Кюрі, Θ_k – температура компенсації

5.2. Експериментальні дані з феромагнітних властивостей

Із металів з особливими фізичними властивостями широко застосування мають феромагнетики Fe, Co, Ni, рідкоземельні метали (РЗМ) і їх сплави. Саме явище феромагнетизму має величезне практичне значення. Розглянемо спочатку основні особливості феромагнетиків, отримані з експерименту.

1. Феромагнетики порівняно з парамагнетиками мають дуже велику магнітну сприйнятливість і можуть бути намагнічені до насичення в порівняно малих полях.

2. Вони володіють залишковою намагніченістю і магнітним гістерезисом. Якщо феромагнітний стрижень намагнітити, помістивши його в магнітне поле, то після видалення джерела намагнічування стрижень збереже деяку залишкову намагніченість.

3. Феромагнетизм у будь-якому феромагнетикі слабшає з підвищенням температури (ступінь спінового або спіно-орбітального упорядкування зменшується) і зникає при температурі Θ_c , що має назву точки Кюрі. Точка Кюрі та намагніченість насичення при 0 К (J_0) різні для різних феромагнетиків. Проте зв'язок відносних значень намагніченості (J_s/J_0) і температури (T/Θ_c) підлягає певній закономірності.

4. Фундаментальною особливістю феромагнетика є те, що при $T < \Theta_c$ він у всіх випадках складається з областей, намагнічених до насичення. Такі області називають доменами, а їх розміри і відносне розташування – доменною структурою. Якщо намагніченість феромагнітного тіла (зокрема кристала); при $T < \Theta_c$ дорівнює нулю, то це означає, що вектори J_s доменів, з яких складається тіло, компенсуються і векторна сума дорівнює нулю. Процес намагнічування в багатодоменному тілі зводиться до поглинання одних доменів іншими під впливом зовнішнього поля. Зв'язок між доменною структурою і намагнічуванням описаний нижче.

5. При переході тіла з парамагнітного стану в феромагнітний у процесі охолодження змінюється його об'єм. Об'єм його може збільшитися ($\Delta V > 0$) і зменшитися ($\Delta V < 0$) залежно від природи тіла. При цьому змінюються лінійні розміри. Відносна зміна лінійних розмірів називається магнітострикцією і позначається $\lambda = \Delta l/l$. Лінійні роз-

міри феромагнітного тіла змінюються також і при його намагнічуванні при сталій $T < \Theta_c$. У цьому разі його об'єм змінюється, як правило, незначно.

6. Розглянуті вище магнітні властивості, як і всі властивості тіл, можуть бути структурно-чутливими і структурно-нечутливими. Структурна чутливість – це залежність властивості від структури тіла (величина зерна, його орієнтування, наявність двійників і дефектів упаковки, величина та розорієнтування блоків, наявність дислокацій і точкових дефектів). У найбільш загальній формі структурну чутливість можна визначити як залежність властивості від дефектів ґратки. Такі властивості, як J_s , Θ_c , – структурно-нечутливі, H_c , μ , χ , – структурно-чутливі. Перші зі згаданих властивостей пов'язані з наявністю або температурною зміною магнітного порядку, другі – з намагнічуванням, тобто зі зміною доменної структури.

Сучасна теорія феромагнетизму в основному ділиться відповідно на два розділи – теорію спонтанного магнетизму (магнітного упорядкування) і теорію технічного намагнічування (крива намагнічування, петля гістерезису). Необхідно зауважити, що як структурно-чутливі, так і структурно-нечутливі властивості залежать від фазового стану твердого тіла (склад і відносний вміст фаз, їх атомне впорядкування).

5.3. Застосування зміни магнітних властивостей у матеріалознавстві

5.3.1. Установка для визначення магнітної сприйнятливості

Магнітна сприйнятливість змінюється залежно від хімічного складу та структури металів і сплавів; плавлення і затвердіння, а також алотропічні перетворення викликають стрибкоподібні зміни магнітної сприйнятливості.

На рис. 5.9 наведена схема установки Московського інституту сталі для визначення магнітної сприйнятливості. Досліджуваний зразок поміщають у чашку A , і при ввімкненні струму в обмотки електромагніта EM він втягується із силою K . Сила K викликає горизонтальне переміщення стрижня D із зразком, протидіє моменту, що виникає при пропусканні струму через обмотки котушок L_1 і L_2 .

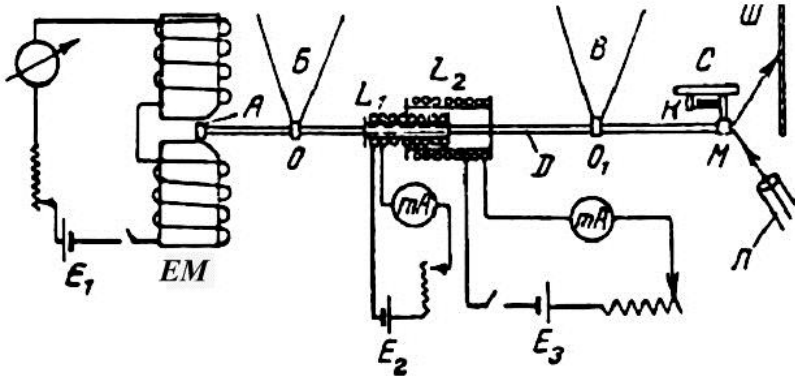


Рисунок 5.9 – Схема установки для визначення магнітної сприйнятливості: EM – електромагніт; A – чашка для зразка; E_1 , E_2 , E_3 – джерела струму; D – стрижень; O , O_1 – диски для кріплення ниток; B і B – нитки підвісу; L_1 – рухома котушка; L_2 – нерухома котушка; K – пружина; M – дзеркальце; $Л$ – освітлювач; $Ш$ – шкала; C – стійка для кріплення оптичної системи

Змінюючи струм i в котушці L_1 , можна силою взаємодії котушок врівноважити величину K . Знаючи силу струму i_{em} , необхідну для того, щоб урівноважити силу, що виникає при втягуванні еталонного зразка, що дорівнює об'єму зі сприйнятливістю χ_{em} , за величиною струму можна визначити сприйнятливість випробуваного зразка χ_{zp} за формулою

$$\chi_{zp} = (\chi_{em} \cdot i_{zp}) / i_{em}. \quad (5.14)$$

5.3.2. Установка для визначення магнітних властивостей балістичним методом

Найбільш поширений балістичний метод базується на явищі індукції і полягає в такому. Припустимо, є феромагнітний зразок A у вигляді кільця (так званого тороїда), на якому по всій його окружності розташована первинна обмотка I і вторинна II – на якійсь його ділянці (рис. 5.10).

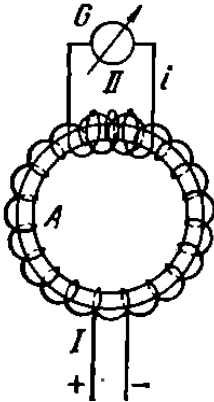


Рисунок 5.10 – Схема балістичного методу

Первинна обмотка приєднана до джерела постійного струму; кінці вторинної обмотки приєднані до балістичного дзеркального гальванометра G . При цьому методі вимірювання потрібно застосовувати гальванометр із великим моментом інерції, тобто з великим періодом коливання (не менше 10–20 с).

Такий гальванометр називається балістичним, так само як і описуваний метод. Необхідність значної інерції гальванометра пояснюється принципом, покладеним в основу методу. Цей принцип полягає в тому, що в обмотку I дається імпульс струму, що намагнічує зразок. При цьому в обмотці II індукується струм, що діє на гальванометр G . Показання гальванометра тим більші, чим інтенсивніше намагнічується зразок у тому магнітному полі, яке створюється первинною обмоткою I , тобто чим більший потік індукції зразка. В обмотці II може виникнути певна електрорушійна сила тільки в тому випадку, якщо в первинній обмотці сила струму зростатиме або зменшуватиметься, зокрема буде змінюватися від нуля до деякого значення або, навпаки, змінюватися від цього значення до нуля. Ця електрорушійна сила, а також і струм i , що проходить у

вторинному ланцюзі, буде змінюватися протягом періоду часу τ , у якому в ланцюзі обмотки I відбувалася зміна сили струму. При балістичному методі вимірювання (5.15) потрібно враховувати не силу струму i в амперах, що пройшов через обмотку II , а всю кількість електрики в кулонах за час τ :

$$Q = \int_0^{\tau} i d\tau . \quad (5.15)$$

Відхилення дзеркальця гальванометра буде пропорційне кількості електрики Q , яка пройшла через рухливу котушку гальванометра за весь час τ , якщо відхилення рухомої системи гальванометра почнеться лише після того, як імпульс закінчився, тобто після того, як у ланцюзі I встановився вже постійний струм певної величини. Це здійснюється збільшенням інерції гальванометра, що досягається, наприклад, навішуванням тягарців (баласту) на рухому систему гальванометра. При цьому

$$Q = c_b \alpha, \quad (5.16)$$

де c_b – сталий коефіцієнт, чисельно дорівнює кількості електрики в кулонах, що минув через балістичний гальванометр при його відхиленні $\alpha = 1$. Цей коефіцієнт називається балістичною сталою.

Від кількості електрики Q можна перейти до індукції B тороїда. При ввімкненні струму I в первинній обмотці виникає поле H , завдяки якому зразок намагнітиться до індукції B . Цей процес пройде в τ с; кількість силових магнітних ліній, що проходять через зразок за час τ , тобто магнітний потік (5.17), зміниться від 0 до Φ :

$$\Phi = BS, \quad (5.17)$$

де S – переріз зразка (тороїда).

На рис. 5.11 показана технічна схема балістичної установки. Вона складається із двох електричних ланцюгів: I первинної, намагнічує зразок (в даному випадку тороїд T), та II вторинної, балістичної, що служить для вимі-

рювання індукції зразка. Намагнічуваний ланцюг складається з таких ланок: джерела постійного струму 6, регулювального реостата 5, амперметра 7, двополюсного рубильника перемикача 2–1–3, намагнічуваної обмотки 1, ключа 8 і регулювального реостата 9. Балістичний ланцюг містить: балістичний гальванометр 10, магазин опору 11, ключ 4 і вторинну обмотку II. Гальванометр 10 є вимірним приладом, магазин опору (прецизійний) призначений для зміни чутливості гальванометра і ключ 4 для замикання вторинного ланцюга.

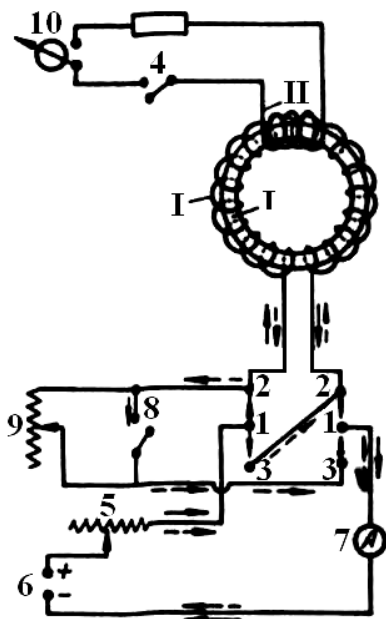


Рисунок 5.11 – Схема балістичної установки. Клеми рубильника 2 і 3 перехресно з'єднані, що дає можливість змінювати напрямок струму в обмотці I. Коли рубильник перекинутий у положення 1–2, струм іде в напрямку, зазначеному суцільними стрілками, а при з'єднанні 1–3 – у напрямку пунктирних стрілок. Щоб отримати в обмотці I одну і ту саму силу струму в обох напрямках потрібно з'єднати клеми (ліву 2 і праву 3) накоротко ключем 8.

За допомогою балістичної установки можна отримати криву намагнічування і петлю гістерезису зразка.

5.3.3. Магнітометричний метод

Особливо точним, хоча рідко використовуваним у лабораторіях металознавства, є магнітометричний метод.

Він базується на взаємодії досліджуваного зразка та магнітної стрілки, за поворотом якої роблять висновки про намагніченість зразка. Спочатку стрілка I встановлюється вздовж меридіана, а зразок L – перпендикулярно до нього. Стрілка разом із дзеркальцем підвішується на кварцевій або шовковій нитці. Дзеркальце служить для оптичного відліку визначення кута повороту стрілки φ . Намагніченість зразка пропорційна тангенсу цього кута: $I = Atg\varphi$. Коефіцієнт A визначається обсягом зразка, довжиною зразка і стрілки, відстанню між ними, а також горизонтальною складовою поля землі в місці вимірювання.

5.3.4. Методи вимірювання в замкненому ланцюзі

Часто поправка поля H на розмагнічувальний фактор є величиною того самого порядку, що й сама вимірювана величина H , що знижує точність експерименту. Крім того, вважаючи H незалежним від матеріалу, ми робимо відому помилку. Внаслідок недостовірності, які вносить облік розмагнічуваного фактора, часто прагнуть створити замкнений магнітний ланцюг для стрижневого зразка і тим самим уникнути розмагнічувану дію його кінців. Це досягається тим, що зразок по кінцях замикається залізним хомутом (рис. 5.12 а) або вводиться в міжполюсний простір електромагніту (рис. 5.12 б).

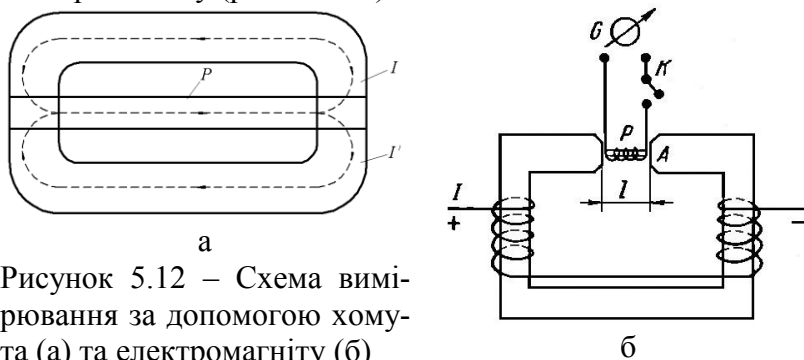


Рисунок 5.12 – Схема вимірювання за допомогою хому-
та (а) та електромагніту (б)

На схемі з використанням хомути I і з зразком P , пунктирними лініями вказано шлях замкнутого магнітного потоку. На зразок надягають первинну і вторинну обмотки (рис. 5.12 а не показані), які відповідним чином вмикаються в балістичну схему (див. рис. 5.11).

У тих випадках, коли потрібно робити магнітні вимірювання коротких зразків, у сильних магнітних полях застосовують електромагніт (рис. 5.12 б). Користуючись ним, можна отримати криву намагнічування і петлю гістерезису. Змінюючи силу струму I , що проходить по обмотці кістяка A електромагніту, будемо змінювати поле H , в якому знаходиться зразок P . При цьому змінюватиметься індукція B зразка, що й відзначить балістичний гальванометр G , до якого приєднана обмотка, навита на зразок. Знаючи сталу c_b гальванометра G , легко обчислити індукцію зразка B (див. формулу 5.17).

Метод Штеблейна дозволяє з допомогою електромагніту вимірювати внутрішню індукцію $4\pi I$. Цей метод полягає в тому, що зразок заштовхується швидким рухом у канал, просвердлений у полюсах електромагніту, як показано стрілкою на рис. 5.13.

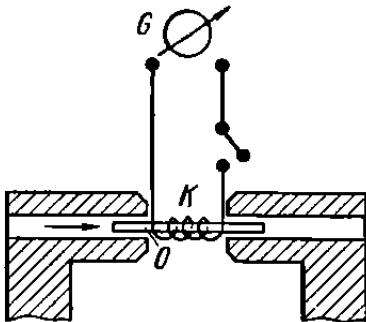


Рисунок 5.13 – Схема вимірювання намагніченості методом Штеблейна

При цьому середина зразка збігається із середньою точкою міжполюсного простору. Перед тим як проштовхнути зразок O , вмикають електромагніт на бажану величину поля H і замикають ланцюг балістичного галь-

ванометра G , до якого підключена котушка K , що залишається нерухомою на весь час вимірювання. При вштовхуванні зразка в магнітне поле напруженістю H він намагнічується і виникають у ньому магнітні силові лінії, перетинаючи витки котушки K , що викликають відхилення дзеркала гальванометра G . Із цього відхилення α обчислюють внутрішню індукцію зразка $4\pi I$, що виходить у поле H .

Особливістю цього методу є те, що вимірюється магнітний потік, обумовлений величиною $4\pi I$, а не B (як в інших методах), яка є сумою $4\pi I + H$. У даному випадку поле H має сталі значення і не впливає на покази гальванометра, оскільки відхилення останнього обумовлені лише зміною магнітного потоку (його зростанням або зменшенням). Змінюється в цьому разі тільки потік, який визначається із внутрішньої індукції зразка від 0 до $4\pi I$.

Метод Штеблейна був пристосований для визначення намагніченості насичення порошкоподібних феромагнетиків при підвищених температурах.

5.4. Вивчення магнітних властивостей металів і металічних фаз

5.4.1 Діамагнітні та парамагнітні властивості металів і сплавів

Тверді розчини. Магнітна сприйнятливість твердих розчинів плавно змінюється по кривій, зверненою опуклістю до осі концентрації. Відхилення від закону адитивності вважається результатом зміни сил зв'язку при утворенні твердих розчинів (рис. 5.14).

Мінімум сприйнятливості зазвичай близький до 50 ат. % концентрації, що пов'язують із найбільшими порушеннями періодичності поля кристалічної ґратки в неупорядкованих твердих розчинах. У сплавах натрій-калій сприйнятливості змінюється за лінійним законом.

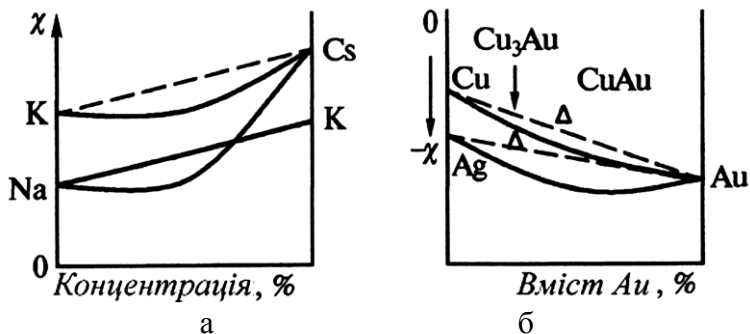


Рисунок 5.14 – Схема зміни парамагнітної (а) і діамагнітної (б) сприйнятливості необмежених твердих розчинів (Δ – впорядкований стан)

Упорядкування може супроводжуватися різними ефектами. Сплав CuAu при упорядкуванні стає менш діамагнітним, а сплав Cu_3Au в упорядкованому стані – більш діамагнітним (рис. 5.15 б).

Найбільш значні зміни сприйнятливості відбуваються при розчиненні в діамагнітних металах феромагнетиків і сильних парамагнетиків. При сплаві міді з парамагнітним паладієм спочатку відбувається посилення діамагнетизму, тобто паладій, розчинений у міді, стає діамагнітним, якщо концентрація його не перевищує приблизно 30 %. Навпаки, марганець різко посилює парамагнетизм і сплави Cu-Mn з високою концентрацією останнього більш парамагнітні, ніж чистий марганець.

Інтерметалічні сполуки і проміжні фази. Утворення названих фаз приводить до появи екстремумів на кривій «склад – магнітна сприйнятливість», але виникнення деяких фаз не викликає змін сприйнятливості. Наприклад, у сплавах мідь-цинк утворюються електронні сполуки: $\beta\text{-CuZn}$, ($c_{el} = 3/2$), $\gamma\text{-Cu}_5\text{Zn}_8$ ($c_{el} = 21/13$), $\varepsilon\text{-CuZn}_3$ ($c_{el} = 7/4$), де c_{el} – електронна концентрація. Різкий, гострий пік діамагнетизму виявляється лише при складі, відповідному

γ -фазі, однак ні β -, ні ϵ -фаза не відображаються на кривій «склад – сприйнятливість» (рис. 5.16).

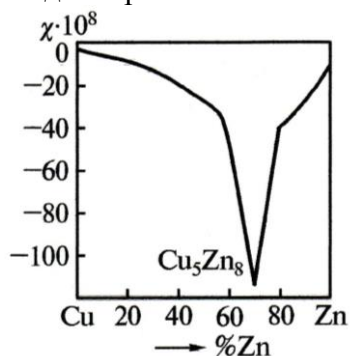


Рисунок 5.16 – Магнітна сприйнятливість сплавів CuZn

Посилення діамagnetизму при утворенні γ -фази в латунях збігається із заповненням першої зони Брілюена.

Гетерогенні сплави. Сприйнятливість гетерогенних сплавів залежно від концентрації змінюється по прямій, що сполучає сприйнятливості фаз, що обмежують двофазну область. Унаслідок цього в системі цинк-олово можна підібрати сплав з нульовою сприйнятливістю (рис. 5.17).

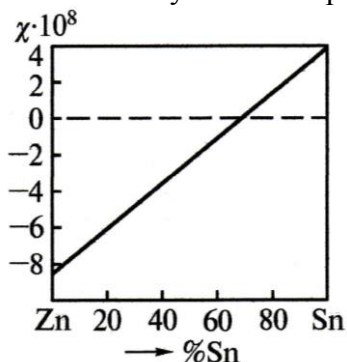


Рисунок 5.17 – Магнітна сприйнятливість сплавів цинк – олово

Магнітна сприйнятливість аустенітних сталей. У більшості випадків аустенітні сталі та сплави парамагнітні. Виняток становлять сплави системи залізо-нікель (усі вони феромагнітні) та деякі антиферомагнітні сплави системи залізо-марганець. Намагніченість парамагнітних фаз ліній-

но зростає зі збільшенням напруженості поля, а феромагнітні фази намагнічуються до насичення у відносно слабких полях.

Поліморфні перетворення зазвичай супроводжуються більш-менш істотними змінами магнітної сприйнятливості. Наприклад, γ -залізо має меншу сприйнятливості, ніж парамагнітні α - і δ -залізо. Різний і ступінь залежності сприйнятливості від температури в α - або δ - і в γ -станах (рис. 5.18).

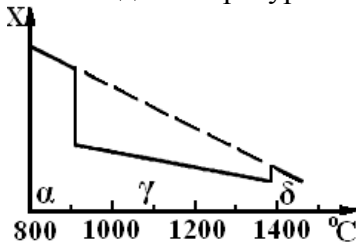


Рисунок 5.18 – Температурна залежність магнітної сприйнятливості заліза (схема)

Іноді при поліморфних перетвореннях змінюється не лише величина, а й знак магнітної сприйнятливості. Зокрема парамагнітне біле олово при перетворенні на сіре стає діамагнітним.

Пластична деформація також може змінювати магнітну сприйнятливості металів і сплавів як за величиною, так і за знаком. Наприклад, деформація зменшує діамагнетизм міді та цинку, а при значній деформації мідь стає парамагнітною. У такому самому напрямку змінюється магнітна сприйнятливості при подрібненні зерна: діамагнетизм вісмуту і сурми зменшується, а селен і телур стають парамагнітними при значному подрібненні зерна.

5.4.2 Дослідження фазових і структурних перетворень феромагнітних сплавів

Зіставлення властивостей відпаленої і загартованої сталі подане на рис. 5.19.

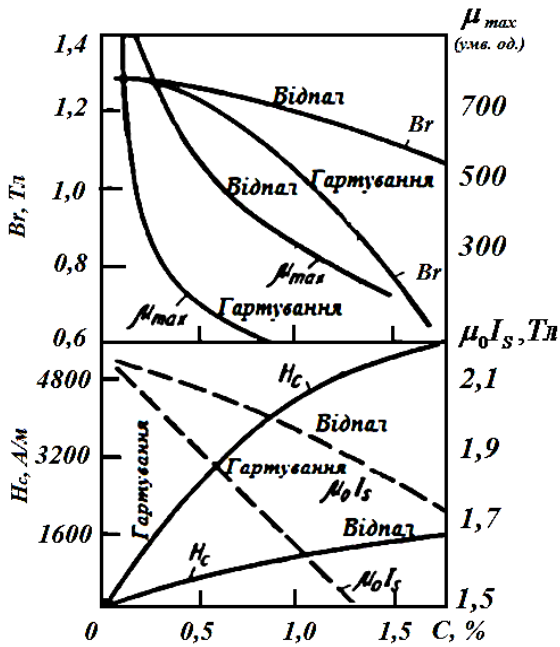


Рисунок 5.19 – Зіставлення магнітних властивостей відпаленої і загартованої сталі

Падіння намагніченості насичення при збільшенні вмісту вуглецю у відпаленій сталі пояснюється тим, що з'являється нова фаза, Fe₃C (цементит), у якій 93,3 % Fe і 6,7 % C. Таким чином, значна кількість заліза зв'язується хімічно і має знижену намагніченість. Fe₃C має намагніченість $J_s = 1,25-1,3$ Тл. Якщо б кількість магнетону Бора на 1 атом заліза в цементиті не зменшувалася, то намагніченість насичення цементиту дорівнювала 1,98 Тл.

Коерцитивна сила залежить не лише від кількості цементу, а й від його форми. Встановлено, що в сталі ШХ15 за наявності тільки зернистого цементиту $H_c = 795,8$ при наявності зернистого цементиту і карбідної сітки – 993,7, а при структурі пластинчастого перліту – 1512 А/м. З експериментальних даних випливає, що у відпаленій сталі ШХ15 зі структурою зернистого цементиту коерцитивна сила зростає прямо пропорційно числу зерен карбиду в

$1 \text{ мм}^3 - n$ і лінійно зв'язана з твердістю за Бринелем. Показано також, що H_c та H_e підвищуються внаслідок подрібнення зерен феритної фази при одній і тій самій дисперсності карбідів.

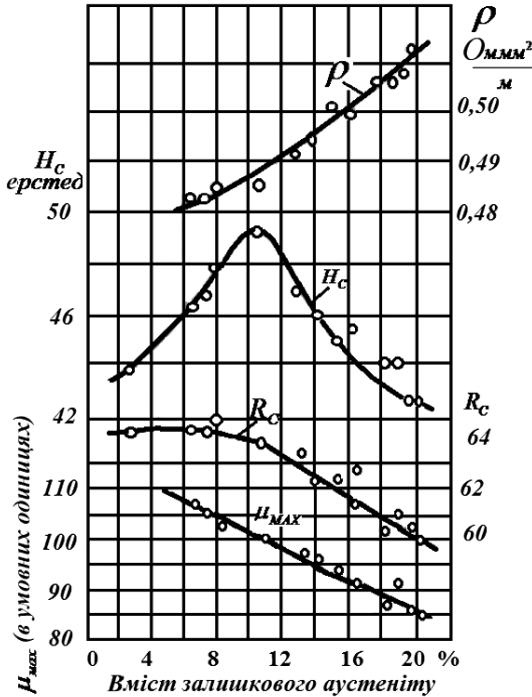


Рисунок 5.20 – Залежність властивостей загартованої сталі ШХ15 від кількості залишкового аустеніту

Гартування дуже сильно підвищує коерцитивну силу і знижує проникність μ_{max} . При цьому криві, що характеризують величину H_c відпаленої і загартованої сталі, розходяться у міру збільшення концентрації вуглецю. Вплив гартування на магнітні властивості тим більший, чим вищий вміст вуглецю. Зменшення величини $4\pi I_s$ у даному випадку вказує на те, що внаслідок гартування з'являється парамагнітний аустеніт і в кількості тим більшій, чим вищий вміст вуглецю у сталі.

Підвищення коерцитивної сили внаслідок гартування сталі обумовлене в основному утворенням мартенситу. Це пояснюється теорією напруг. Криві на рис. 5.20 показують зміну H_c та інших властивостей. Зокрема, μ_{max} не проходить через мінімум, коли H_c має найбільше значення. Додаткове збільшення H_c можна пояснити теорією включень.

Вплив відпуску на магнітні властивості протилежний впливу гартування. Так, коерцитивна сила падає, а залишкова індукція зростає. Збільшуються також проникність і намагніченість насичення. Остання різко зростає при відпуску на 210 – 250 °С у зв'язку з перетворенням залишкового аустеніту в мартенсит. При більш високих температурах відпуску вона дещо зменшується внаслідок утворення Fe_3C .

Для дослідження кінетики відпуску використовувався описаний вище метод Штеблейна, коли вимірювалося магнітне насичення нагрітих зразків. Застосовувалася методика вимірювання $4\pi I_s$, при якій балістична обмотка, не перебуваючи в зоні нагріву, все ж у момент вимірювання поміщається в безпосередній близькості до поверхні досліджуваного нагрітого зразка (рис. 5.21). Основною частиною установки є потужний електромагніт, що переміщається по похилій площині. На полюсних наконечниках розташовані котушки в 2000 витків кожна з 2-х мм мідного дроту. При струмі в 10 А в зазорі 15 мм виходить поле напруженістю $640 \cdot 10^3$ А/м. Між полюсними наконечниками розташована вимірювальна (балістична) котушка і, крім того, на одному з полюсів – компенсаційна котушка, ввімкнена назустріч першій. Полюсні наконечники електромагніту розсвердлені по центру і в отвір вставлена кварцова нерухома трубка, приєднана до вакуумного насоса. У запаяному кінці цієї трубки поміщається зразок, що обігрівається трубчастою платиновою піччю, яка укріплена на кістяку електромагніта. У процесі відпуску електрома-

гніт переміщається під впливом ваги по похилій площині (напрямок на рис. 5.21 показаний стрілкою) та зразок потрапляє в міжполюсний простір.

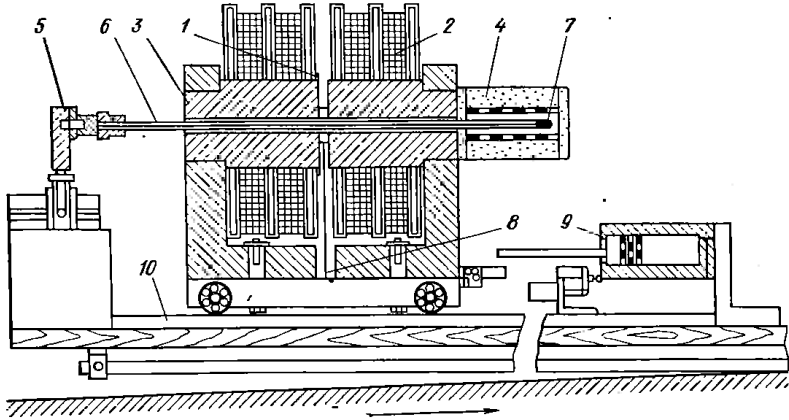


Рисунок 5.21 – Установка для вивчення процесу відпуску:
 1 – компенсаційна котушка; 2 – намагнічувана котушка;
 3 – полюсний наконечник; 4 – піч; 5 – вакуумний насос;
 6 – кварцова трубка, 7 – зразок; 8 – вимірювальна котушка;
 9 – повітряне гальмо; 10 – рейки

Струм, індукований при цьому у вимірювальній котушці, викликає відхилення балістичного гальванометра, приєднаного до котушки. Відхилення пропорційне намагніченості насичення зразка. Переміщення зразка займало близько 2 с, і охолодження зразка, нагрітого до 500 °С, не перевищувало 2 °С. Щоб уникнути удару електромагніту, на станині розміщений гумовий буфер. На рис. 5.22 показана крива зміни $4\pi I_s$, при нагріванні до 800 °С і подальшому охолодженні попередньо загартованого зразка залізоуглецевого сплаву з 0,41 % С. З кривої нагрівання бачимо, що при 250-260 °С підвищується $4\pi I_s$, що зумовлено розпадом залишкового аустеніту. При подальшому нагріванні вище за 400 °С $4\pi I_s$ знижується обернено, під впли-

вом температури і в районі $760\text{ }^{\circ}\text{C}$ падає до нуля в точці Кюрі заліза.

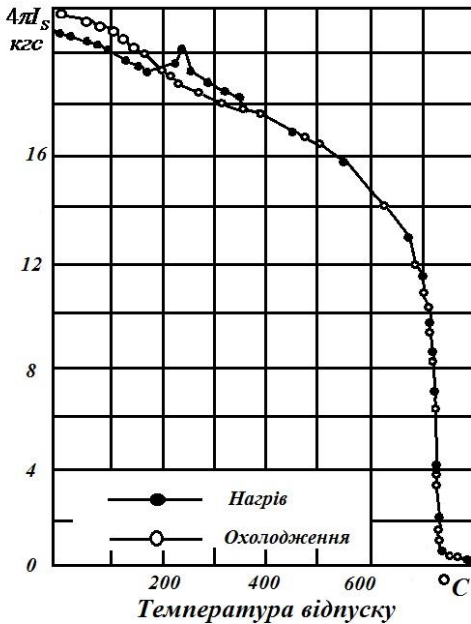


Рисунок 5.22 – Зміна намагніченості насичення загартованої сталі при нагріванні (відпуску) та охолодженні

Той факт, що в районі $400\text{--}800\text{ }^{\circ}\text{C}$ $4\pi I_s$ (однаково як при нагріванні, так і при охолодженні) вказує на відсутність фазових перетворень при відпуску вище за $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ (якщо не вважати коагуляції Fe_3C). Крива охолодження при $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ має перелом і піднімається більш круто. Це більш різке зростання намагніченості насичення від $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ і нижче обумовлена переходом через точку Кюрі цементиту, який випав при нагріванні в процесі відпуску. При охолодженні до $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ Fe_3C парамагнітний, унаслідок чого крива охолодження лежить нижче кривої нагрівання.

На рис. 5.23 схематично зображена залежність намагніченості насичення відпаленої і загартованої вуглецевої сталі від вмісту вуглецю. Більш сильне зменшення $4\pi I_s$

для загартованої сталі вказує на появу внаслідок гартування парамагнітного аустеніту і сильної дії атомів вуглецю на магнітні властивості атомів заліза в α -твердому розчині. Коерцитивна сила, залишкове намагнічування, магнітна проникність і втрати на гістерезис, крім складу і кількості наявних фаз, істотно залежать від розмірів і характеру розподілу цих фаз у сплаві, а також від величини зерна і напруг у кристалічній ґратці.

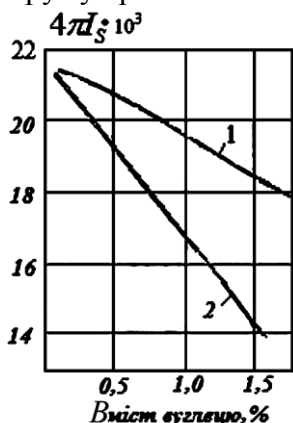


Рисунок 5.23 – Магнітне насичення вуглецевої сталі після відпалу (1) і гартування (2)

На рис. 5.24 наведена коерцитивна сила сплава заліза з вуглецем.

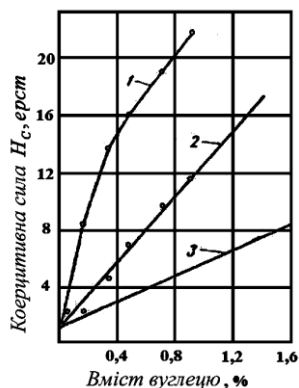
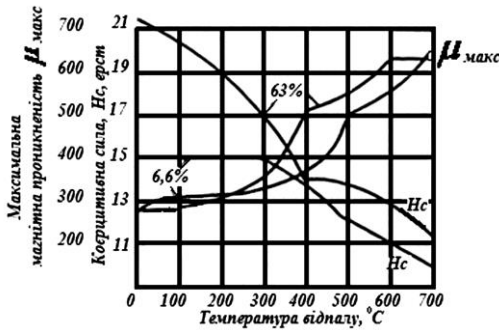


Рисунок 5.24 – Коерцитивна сила пластинчастого і зернистого перліту:
1 – дрібнопластинчатий;
2 – пластинчастий;
3 – зернистий

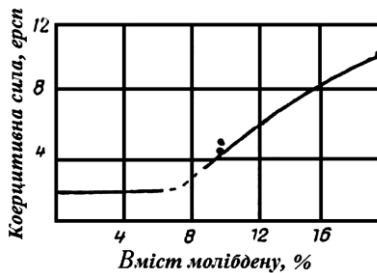
Як бачимо із рис. 5.24, при однаковому вмісті вуглецю у відпаленому сплаві коерцитивна сила залежить від форми виділеного цементиту.

Термічна обробка, що впливає на зміну стану сплавів, багато в чому визначає магнітні властивості, змінюючи деякі з них у десятки, а іноді й сотні разів.

На рис. 5.25 а показана зміна коерцитивної сили і максимальної магнітної проникності сталі з 0,78 % С унаслідок термічної обробки. Коерцитивна сила (H_c) сплаву, що має однорідну структуру твердого розчину, значно менша, ніж сплаву, що має гетерогенну структуру. Ця зміна коерцитивної сили широко використовується під час дослідження меж областей існування твердого розчину, а також під час дослідження процесів розпаду твердого розчину внаслідок термічної обробки або під дією якихось інших чинників.



а



б

Рисунок 5.25 – Зміна магнітних властивостей вуглецевої сталі з 0,78 % С із різним ступенем деформації в результаті термічної обробки (а); залежність H_c від вмісту молібдену в Fe-Mo сплаві (б)

На рис. 5.25 б показана зміна коерцитивної сили у відпалених залізо-молібденових сплавах залежно від вмісту молібдену. При утворенні α -твердого розчину коерцитивна сила сплаву практично не залежить від вмісту молібдену, але при утворенні гетерогенної області $\alpha+\varepsilon$ вона помітно збільшується. Вміст молібдену, при якому починається підвищення коерцитивної сили, дозволяє встановити межу існування однорідної області твердого розчину в цих сплавах.

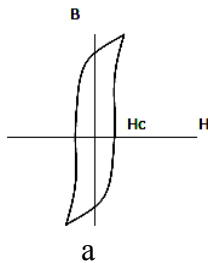
5.5. Магнітні матеріали та їх властивості

Магнітні матеріали за своїми експлуатаційними властивостями дуже різноманітні. Грубо вони можуть бути розділені на дві групи – на магнітно-м'які та магнітно-тверді матеріали. Перші з них призначені для виготовлення магнітопроводів, другі – для постійних магнітів. Іншими словами, магнітно-м'які матеріали проводять магнітний потік, що генерується будь-яким джерелом, магнітно-тверді матеріали самі є джерелом магнітного потоку. Дуже часто поєднання матеріалів обох груп становить магнітну систему (магнітний ланцюг). За своєю металургійною природою (складом і структурою) і своїми властивостями матеріали обох груп протилежні один одному.

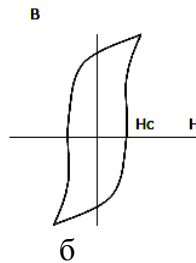
Магнітно-м'які матеріали мають вузьку петлю гістерезису (рис. 5.26 а), вони володіють малим запасом магнітної енергії і легко перемагнічуються, магнітна проникність у слабких і сильних полях велика. З магнітно-м'яких матеріалів виготовляють сердечники дроселів і трансформаторів електронних вузлів.

Магнітно-тверді матеріали мають широку петлю гістерезису (рис. 5.26 б) і великий запас магнітної енергії. Їх використовують для виготовлення постійних магнітів. Вони характеризуються високою коерцитивною силою

($H_c \geq 4 \text{ кА/м}$) і застосовуються для виготовлення постійних магнітів.



Магнітно-м'які
 $H_c < 4 \text{ кА/м}$
 $\uparrow \mu_0, \mu_{\text{max}}$
 Э12, Э31, Э41



Магнітно-тверді
 $H_c \geq 4 \text{ кА/м}$
 $\downarrow \mu_0, \mu_{\text{max}}$
 Е7В6, ЕХ5, ЕВК35

Рисунок 5.26 – Вид петлі гістерезису для магнітно-м'яких (а) і магнітно-твердих (б) матеріалів (схематичний) та основні характеристики (в)

в

До магнітно-твердих матеріалів належать деякі вуглецеві сталі, вольфрамова, хромиста і кобальтова сталі, сплави альні (Al+Ni) (алюміній+нікель), альнісі (Al+Ni+Si) (алюміній+нікель+кремній), альніко (Al+Ni+Co) (алюміній+нікель+кобальт) і магніко (Mn+Ni+Co) (магній+нікель+кобальт), а також ферити кобальту та барію.

Магнітно-м'які матеріали характеризуються високою магнітною проникністю та малими втратами на гістерезис. Їх можна розділити на 3 групи:

- 1) металеві магнітні матеріали (залізо та його сплави) застосовуються здебільшого у звуковому діапазоні частот. Найбільш високочастотний металевий магнітний матеріал – пермалой;
- 2) магнітодіелектрики;
- 3) ферити.

Найважливіша серед магнітно-м'яких матеріалів є **сталь електротехнічна тонколистова**. Вона повинна мати малу коерцитивну силу і велику магнітну проникність, отже, малі гістерезисні втрати і по можливості високу індукцію в полях (порядку 100–3000 А/м). Якщо в

осерді трансформатора, наприклад, індукція висока в слабкому полі, то при заданій силі струму в первинній обмотці можна мати менше витків, тобто зменшити габарити трансформатора. Важливо також, щоб втрати на вихрові струми в осерді трансформатора або в статорі та роторі машини також були малі. Для цього потрібно підвищити електроопір сталі, що досягається її легуванням Si. Щоб зменшити ці втрати, деталі машин і трансформаторів виготовляють з тонких листів товщиною порядку 0,1 мм і ці листи мають електроізоляційне покриття. Їх штампують у вигляді заготовок, які збирають у пакети, і з пакетів виготовляють сердечники трансформаторів і деталі електромашин. Крім втрат на вихрові струми і гістерезис, існують ще додаткові втрати, пов'язані з рухом доменних стінок при циклічному перемагнічуванні у змінному полі. Для зменшення гістерезисних втрат сталь повинна бути чистою, тобто не містити неметалевих включень, і крупнозернистою (0,5–1 мм).

Крім того, в промисловості найбільш поширені сплави з високою проникністю у слабких полях високої частоти (до 10^4 Гц), так звані *пермалої*, на основі сплаву нікель-залізо. Зважаючи на їх різноманітність нижче наведені лише деякі з них, найбільш характерні. Ці сплави однофазні, мають, як нікель, ГЦК-ґратки і склад (70-85 % Ni) їх знаходиться біля Ni_3Fe . У них виникає атомне впорядкування при температурах нижче 550°C . Вони мають високу початкову ($20 - 100 \cdot 10^3$) і максимальну ($100 - 1000 \cdot 10^3$) проницність і малу коерцитивну силу (0,05 – 0,003 А/см). Для підвищення електроопору (зменшення втрат на вихрові струми) ці сплави легують Mo, W, V, Cr та іншими елементами, що входять у твердий розчин на основі Ni-Fe. Їх точка Кюрі коливається від 330 до 450°C .

Сплави з високою індукцією магнітного насичення.
Новим цікавим напрямом є використання рідкоземельних

металів (РЗМ) для сердечників електромагнітів, що працюють при низьких температурах. Робоча температура, зрозуміло, повинна бути нижче точки Кюрі сплаву, з якого виготовлений сердечник, а у РЗМ, що мають високу індукцію насичення, точки Кюрі низькі. Високе значення намагніченості насичення важких РЗМ обумовлене тим, що сумарний спіновий момент цих металів вищий, ніж у заліза, кобальту та нікеля і, крім того, у створенні феромагнетизму РЗМ бере участь також орбітальний момент. Застосування РЗМ у зазначених цілях стримується їх виключно високою анізотропією. Намагніченість насичення у напрямку важкого намагнічування досягається в полях порядку мільйонів ерстедів. Тому в полікристалічних тілах з безладним орієнтуванням зерен отримати магнітне насичення практично неможливо. Створення текстури з віссю легкого намагнічування вздовж напрямку магнітного потоку було б одним із можливих рішень.

Часто буває необхідно для усунення температурної похибки в магнітній системі якого-небудь приладу мати *термомагнітний сплав* з досить високою проникністю, намагніченість якого відчутно змінювалася б із нагріванням у районі кліматичних температур (від - 60 до + 50 °С), тобто сплав, точка Кюрі якого знижена і знаходиться поблизу вказаних температур. Як термомагнітний матеріал застосовують сплав, який містить 70 % Fe і 30 % Ni. Він перестає бути феромагнітним при 100 °С. Для отримання плавного і поступового падіння індукції при нагріванні такі сплави повинні мати нерівномірну за складом структуру, для чого використовується неминуче наявна дендритна ліквіація. Внаслідок цього при нагріванні матеріал стає парамагнітним поступово – від одного кристаліту до іншого. Замість точки Кюрі виходить ніби «інтервал Кюрі». Застосовуються також сплави на базі нікелю, так звані калмалої (30 або 10 % Cu, 2,5 % Fe, решта Ni), а також

сплави на базі заліза із 35 % Ni і 8–13 % Cr, що працюють як компенсатори до 100 °С.

Основна вимога пропонується *до постійного магніту*, – по можливості потужний магнітний потік між полюсами, що залишається після намагнічування магніту. Очевидно, цей потік тим потужніший, чим більші переріз магніту A та його залишкова індукція B'_r . Залишковий потік дорівнює добутку $B'_r \cdot A$. Тут B'_r – не справжня залишкова індукція, а уявна, що залежить не лише від матеріалу магніту, а й від його форми. Це наслідок того, що кожен магніт є розімкненим магнітним ланцюгом з певним розмагнічувальним чинником. Якби магніт був замкненим, наприклад у вигляді тороїда, то його практично не можна було б використовувати. У дійсності постійний магніт розімкнений, і в міжполюсному просторі поміщається робоча система (котушка і т. п.) приладу або апарата. Чим більша відстань між полюсами, наприклад дугового магніту при сталих розмірах сталевих смуги, тим більший розмагнічувальний фактор, тому що при збільшенні міжполюсного зазору відбувається все більший відхід від замкненого стану (тороїд) і наближення до повністю розімкненого стану (прямий стрижень). Для збільшення потоку в зазорі можна збільшувати переріз магніту A , що, однак, підвищує витрати дорогої легувальної сталі або сплаву і не завжди дає відчутний ефект, тому що збільшення перерізу смуги при одній і тій самій довжині, у свою чергу, підвищує розмагнічувальний фактор і знижує B'_r .

Природним виходом є підвищення коерцитивної сили магніту при тій самій його індукції і тому самому розмагнічуваному факторі. При одній і тій самій залишковій індукції матеріалу уявна залишкова індукція буде тим більшою, чим більша коерцитивна сила. Тому сплав для постійних магнітів тим кращий, чим вищі його залишкова індукція і коерцитивна сила.

Питання для самоперевірки

1. Напруженість та індукція магнітного поля.
2. Намагніченість, магнітний момент матеріалів.
3. Магнітна сприйнятливість речовини.
4. Магнітовпорядковані й магнітонеупорядковані матеріали.
5. Діамагнетики та їх характеристики.
6. Парамагнетики та їх характеристики.
7. Магнітна сприйнятливість діамагнетиків, парамагнетиків і ферромагнетиків.
8. Вимірювання магнітної сприйнятливості діа- і парамагнетиків.
9. Ферромагнетики та їх характеристики.
10. Петля гістерезису: залишкова індукція, коерцитивна сила, крива намагнічування і розмагнічування.
11. Ферромагнітні властивості матеріалів.
12. Доменна структура матеріалів і її вплив на магнітні властивості.
13. Антиферромагнетики та їх характеристики.
14. Феримагнетики та їх характеристики.
15. Установка для визначення магнітної сприйнятливості металів і сплавів.
16. Установка для визначення магнітних властивостей балістичним методом.
17. Магнітометричний метод і метод скидання для вимірювання магнітних властивостей.
18. Методи вимірювання в замкненому ланцюзі.
19. Діамагнітні та парамагнітні властивості металів і сплавів.
20. Магнітні властивості відпаленої і загартованої сталі.
21. Установка для вивчення магнітних властивостей у процесі відпуску.

22. Магнітне насичення вуглецевої сталі після відпалу та гартування.
23. Залежність коерцитивної сили від розміру зерна.
24. Зміна магнітних властивостей сталі з 0,78 % С із різним ступенем деформації внаслідок термічної обробки.
25. Класифікація матеріалів залежно від коерцитивної сили.
26. Магнітно-м'які матеріали та їх застосування.
27. Схема розташування атомів і петля гістерезису при термомагнітній обробці.
28. Термомагнітні сплави.
29. Сплави для постійних магнітів.

РОЗДІЛ 6 ПРУЖНІ ВЛАСТИВОСТІ МАТЕРІАЛІВ

Найважливіші положення теорії пружності широко використовуються для проведення розрахунків при конструюванні машин та агрегатів. Для практичних цілей необхідно знати константи пружності, що характеризують той чи інший матеріал. Поряд з цим точне вимірювання цих матеріальних констант дозволяє фізику і металознавцю робити висновки про міжатомні взаємодії і про фазові перетворення речовини. Пружність, так само як й інші фізичні властивості, може бути використана для дослідження металів та сплавів і вирішення завдань матеріалознавства.

6.1. Означення основних величин

Основними величинами, що характеризують пружність, є:

E – модуль нормальної пружності (модуль Юнга);

G – модуль зсуву;

D – модуль всебічного стискання (або об'ємної пружності);

μ – коефіцієнт Пуассона.

Ці чотири величини пов'язані між собою двома співвідношеннями:

$$G = \frac{E}{2(\mu + 1)}, \quad (6.1)$$

$$D \approx \frac{E}{3(1 - 2\mu)}. \quad (6.2)$$

Три зазначені модулі (E , G , D) характеризують пропорційність між напругою і пружною деформацією відповідно при розтягуванні, зсуві та всебічному стисканні. Це є наслідком елементарного закону Гука (6.3) для деформацій у пружній області:

$$S = E; t = Gg \text{ і } p = D(\Delta V/V), \quad (6.3)$$

де $s, t \text{ і } p$ – напруги: нормальна, дотична і всебічного стискання; $\varepsilon, g, (\Delta V/V)$ – відносне розтягування, зрушення, зміни об'єму.

Коефіцієнт Пуассона μ характеризує зміну об'єму тіла при пружній деформації: збільшення при розтягуванні й зменшення при стисканні. Наприклад, при односторонньому розтягуванні збільшення об'єму тіла, внаслідок його подовження, лише частково компенсується поперечним звуженням. Аналогічне явище спостерігається при односторонньому стисканні:

$$\mu = \frac{\Delta a/a}{\Delta l/l}, \quad (6.4)$$

де $\Delta a/a$ і $\Delta l/l$ – відносна зміна поперечних і поздовжніх розмірів тіла призматичної форми. Величина μ однакова при розтягуванні й стисканні – вона набуває значення між 0 і 1/2. Для більшості металів і сплавів μ знаходиться в межах 0,25–0,35; найменше μ знайдене у Be (0,039), найбільше – у Pb (0,44), Tl та In (0,46).

Модулі E, G і D мають розмірність напруги, μ – безрозмірний коефіцієнт.

Пружні властивості монокристалів і полікристалічних зразків визначаються статичними й динамічними методами.

Швидкість поширення звуку, що є швидкістю поширення пружних коливань, у металах дуже велика. Навіть у свинці вона становить 1320, у міді – 3660, в залізі – 5000 м/с і т. д. Ця обставина дозволяє вимірювати модулі пружності динамічними методами. Динамічні випробування можна проводити при дуже малих деформаціях, що дуже важливо для м'яких металів і сплавів, у яких пружна деформація поступається місцем пластичній при порівняно малих напругах. Статичні випробування зводяться до вимірювання деформації та напруги (переважно на сьогодні

практично не застосовуються), а динамічні – власної частоти коливань стрижня із вимірюваного матеріалу. Динамічні методи поділяються на дві основні групи: резонансні, в яких у зразках збуджують поздовжні або поперечні власні коливання, та імпульсні, в яких пружна деформація виникає при проходженні через зразок звукової хвилі.

Модулі пружності характеризують сили взаємодії між сусідніми атомами в кристалічній ґратці й відповідно електронні конфігурації, що впливають на ці сили. Середня енергія міжатомної взаємодії змінюється з температурою, тому модулі пружності також залежать від температури. У теорії теплоємності Дебая кристалічне тіло розглядається як ізотропний пружний континум, який здійснює гармонічні коливання. Тому термічний коефіцієнт модулів пружності e змінюється з температурою так само, як теплоємність c_V .

При збільшенні температури модуль пружності зменшується: $E = E_0 (1 - eT)$. При низьких температурах модуль пружності змінюється пропорційно T^4 , а при високих температурах ($\Theta_D < T < 0,5 T_{Pl}$) – пропорційно T .

Термічні коефіцієнти модулів пружності E та G монокристалів і полікристалічних матеріалів залежать від кристалографічного напрямку: вони максимальні у напрямках, що відповідають мінімуму модулів пружності і, навпаки мінімальні у напрямках, де модулі пружності досягають максимуму.

Модулі пружності, так само як температура Дебая, помітно зростають при збільшенні тиску P . Модуль об'ємної пружності дорівнює величині, що є оберненою до коефіцієнта всебічного стискування:

$$D = 1/\chi. \quad (6.5)$$

Залежність D від тиску може бути подана у вигляді виразу

$$D(P) \approx D_0 (1 + \beta P), \quad (6.6)$$

де баричний коефіцієнт модуля знаходиться за формулою

$$\beta = \frac{\partial D}{D_0 \partial P}. \quad (6.7)$$

Для Fe цей коефіцієнт дорівнює $2,06 \cdot 10^{-11}$, для Cu – $3 \cdot 10^{-11}$, для Ag – $5,1 \cdot 10^{-11} \text{ Па}^{-1}$.

6.2. Пружність металів

З рис. 6.1 випливає, що модуль пружності при звичайній температурі є періодичною функцією атомного номера елемента.

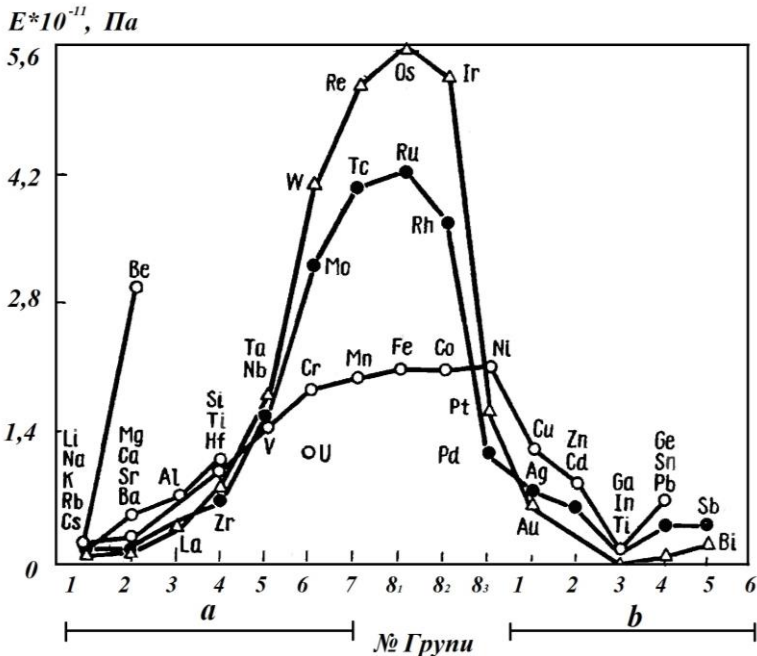


Рисунок 6.1 – Періодична зміна модуля нормальної пружності

Серед елементів третього періоду таблиці Менделєєва Na, Mg, Al і Si, модуль збільшується разом з атомним номером, що пов'язано зі збільшенням числа валентних елек-

тронів і зменшенням атомного радіуса. Серед елементів однієї групи, наприклад Be, Mg, Ca, Sr та Ba, зі збільшенням атомного номера модуль пружності зменшується поряд зі збільшенням атомного радіуса. Можна припустити, що модуль E збільшується зі зменшенням міжатомної відстані a приблизно за таким рівнянням:

$$E = k/a^m, \quad (6.8)$$

де k і m – сталі величини.

Це правило не поширюється на перехідні метали. У перехідних металах однієї групи (наприклад, Os, Ru, Fe або Ir, Rh, Co) модуль пружності зростає разом із атомним радіусом. Модуль пружності перехідних металів відносно високий, що можна пов'язати зі значною силою міжатомного зв'язку, зумовленої d -електронами. Найбільше значення модуля мають елементи з 5-7 d -електронами (Os, Ru, Fe, Mo, Co та ін.)

Модуль пружності є анізотропною властивістю, що залежить від напрямку в кристалі. У пролікрісталічному тілі, що складається з великого числа безладно орієнтованих зерен, модуль пружності не залежить від напрямку, і величина його може бути розрахована шляхом усереднення пружних властивостей монокристала.

При нагріванні модуль пружності зменшується. Температурний коефіцієнт модуля нормальної пружності $\gamma = (dE/dT) \cdot (1/E)$ приблизно пропорційний лінійному коефіцієнту теплового розширення α , що виходить із диференціювання рівняння (6.8) за температурою. Відношення $\alpha \rightarrow \gamma$ приблизно дорівнює $4 \cdot 10^{-2}$.

Температурний коефіцієнт модуля пружності γ , так само як коефіцієнт термічного розширення металів, залежить від температури плавлення $T_{пл}$. Для більшості металів E зменшується майже лінійно із підвищенням температури. $\alpha \rightarrow \gamma$ -перетворення заліза підвищує E у зв'язку зі збі-

льшенням компактності ґратки. При переході заліза з феромагнітного стану в парамагнітний E зменшується.

Під впливом наклепу об'ємно центрованого α -заліза E зменшується. У металів із гранецентрованими кубічними ґратками (Al, Ni і Cu) також спостерігається падіння модуля нормальної пружності при наклепі, яке змінюється, при сильних ступенях наклепу, відповідно збільшенням. Останнє пояснюється текстурою протяжки. У кристалах цих металів величина E вздовж [111] має найбільше значення, вздовж [100] – найменше. Коефіцієнт Пуассона міді та технічного заліза зменшується під впливом наклепу.

6.3. Метод внутрішнього тертя

Цей метод, що базується на здатності металів незворотно розсіювати енергію пружної деформації, дуже поширений у металознавстві та фізиці металів.

Усе викладене вище про пружність металів і сплавів стосується того, коли деформація точно відповідає прикладеній напрузі відповідно до закону Гука. Іншими словами, в цьому законі відсутній фактор часу. Насправді стабільна деформація відповідно до закону Гука виходить лише при дуже повільному навантаженні зразка. Якщо дуже швидко прикласти напругу σ (або τ), то зразок деформується на величину ε' і модуль нормальної пружності, наприклад E_n , дорівнюватиме $\sigma: \varepsilon'$. Якщо потім витримувати під напругою σ зразок до моменту встановлення рівноваги, то вийде додаткова деформація зразка ε'' і модуль E_p набуває значення $\sigma: (\varepsilon' + \varepsilon'')$. Очевидно, $E_n > E_p$. Перший з них називається нерелаксуючим модулем, другий – релаксуючим. На рис. 6.2 показано зміну ε і σ (пунктир) у часі: $\varepsilon_0 = \varepsilon' + \varepsilon''$.

Швидкість релаксації деформації, тобто її збільшення від ε' до ε_0 , при $\sigma = const$ описується рівнянням

$$\varepsilon = 1/\tau_\sigma (\varepsilon_0 - \varepsilon), \quad (6.9)$$

де τ_σ – час релаксації при постійній нарузі.

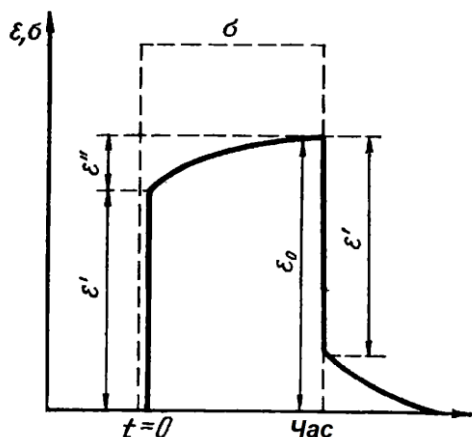


Рисунок 6.2 –
Зміна напруги і
деформації в часі
при релаксації
деформації

Аналогічно можна записати релаксацію напруги при постійній деформації:

$$\sigma = 1/\tau_\varepsilon (\sigma_0 - \sigma). \quad (6.10)$$

З рис. 6.2 бачимо також, що при миттєвому падінні σ до нуля деформація знижується, до $\varepsilon'' = \varepsilon_0 - \varepsilon'$ і потім поступово зменшується до нуля.

Релаксація – це наслідок запізнювання різноманітних процесів у просторовій ґратці зразка. При його деформації переміщуються дефекти (вакансії, дислокації), атоми, розчинені проникненням або заміщенням, межі доменів магнітовпорядкованих металів і т. п. Вимірювання релаксації (внутрішнє тертя) дозволяє вивчати різні процеси.

Для прикладу розглянемо вигин двохопорного стрижня з прямокутним перерізом. При вигині є нейтральна площина. Нехай при вигині частина стрижня вище цієї площини розтягнена, а нижче – стиснена. В умовах миттєвого, адіабатичного навантаження силою F верхня частина стрижня охолідиться, а нижня нагріється. При подальшій витримці під навантаженням вирівнювання температури обох частин призведе до того, що розтягнена частина

стрижня нагріється й, отже, розшириться додатково, а стиснута частина охолоне та відчує додаткове стиснення. Іншими словами, з часом пройде релаксаційний процес, який буде збільшувати стрілу прогину до деякого граничного значення при сталій величині напруги (рис. 6.3).

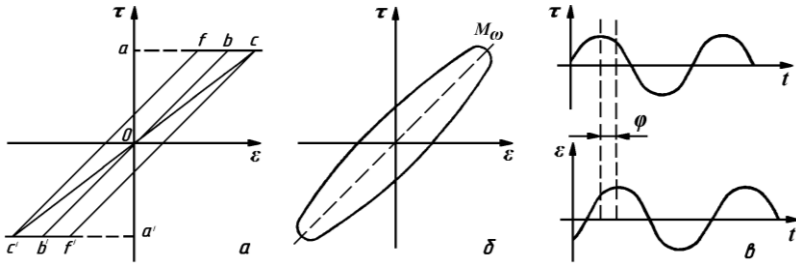


Рисунок 6.3 – Схема петлі гістерезису при переривчастому крученні в координатах τ - ε (а), реальна петля, що виходить при кінцевій швидкості деформації (б) і зсув за фазами τ і ε (в)

Відносні втрати при малому куті φ прийнято позначати Q^{-1} – внутрішнє тертя.

Існують різні механізми релаксаційних явищ у твердих тілах.

1. Релаксація, обумовлена тепловими потоками.

Прикладене навантаження викликає в тілі різну деформацію, обумовлену неоднорідностями або анізотропією кристалічної ґратки. Температура нижніх шарів зростає, а верхніх знизиться, що призведе до нерівномірного розподілу температур, а отже і напружень в цій області, і викличе релаксаційний процес. Вирівнювання температури може відбуватися в цьому разі як між твердим тілом і навколишнім середовищем, так і між окремими частинами тіла.

2. Процеси, пов'язані з анізотропним розподілом атомів в полі напружень. У неврегульованому твердому розчині розподіл атомів розчиненої речовини не пов'язане

з яким-небудь певним кристалографічним напрямком. При накладенні зовнішньої напруги розчинені атоми прагнуть перейти в положення, при яких ґратка кристалу має мінімум вільної енергії. Зміна знака напружень призведе до того, що атоми з великими радіусами виявляться тепер у стислих шарах, що створить у цих місцях внутрішні напруження, які будуть релаксувати з певним часом τ . При певній частоті, коли $\omega\tau = 1$, маємо максимум втрат, що дає на кривій $Q^{-1} - \omega$ пік внутрішнього тертя. Такий самий ефект спостерігається місце у твердих розчинах типу проникнення.

3. Впорядкований розподіл атомів у ґратці. В упорядкованих сплавах після досягнення температури впорядкування встановлюється деякий ступінь порядку. Встановлення нового рівноважного розподілу пов'язано з процесом релаксації з певним часом τ . Якщо частота коливального процесу підібрана так, що $\omega\tau = 1$, отримуємо пік внутрішнього тертя.

4. Смоги ковзання та межі зерен. Внутрішнє тертя може бути обумовлене рухом меж зерна і поверхні розділу двійників. Це рух пов'язаний з необоротними втратами енергії.

5. Магнітопружності. У феромагнетиках виявляється додаткове внутрішнє тертя за рахунок магнітострикційних ефектів. Ці явища тісно пов'язані зі зміною модуля Юнга при намагнічуванні або, інакше, з так званим ΔE -ефектом, величина якого розрахована теоретично.

У твердих розчинах заміщення внутрішнє тертя значно менше, ніж у розчинах проникнення. Воно помітне при утриманні атомів заміщення більше 10 %. Воно пов'язане з утворенням пар домішкових атомів заміщення, що створюють у ґратці тетрагональне спотворення, причому тим більше, чим більше розрізняються атомні діаметри основних і домішкових атомів. Для створення й орієнтування

цих пар уздовж певного кристалографічного напрямку під найменшим кутом до діючої напруги необхідна атомна перебудова, що викликає релаксацію при деформації. Оскільки перехід атомів заміщення здійснюється за допомогою вакансій, концентрація яких порівняно мала, одночасно вибудовується в енергетично найвигіднішому напрямку невелике число пар, що призводить до порівняно малого внутрішнього тертя. З рис. 6.4 бачимо, що пік Q^{-1} тим більший, чим вищий вміст цинку, розчиненого в сріблі, й висота цього піку пропорційна c^2 , де c – атомний вміст цинку.

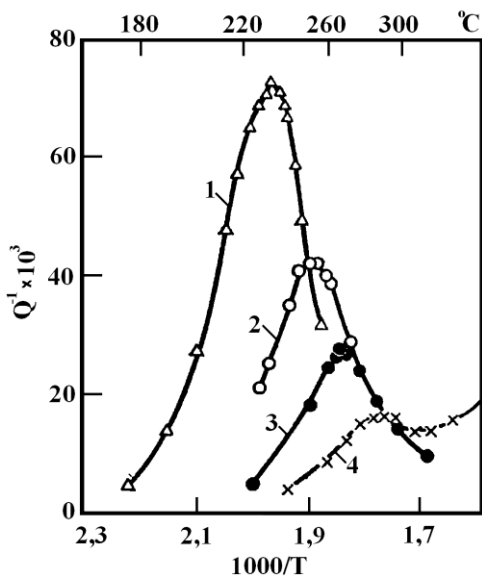


Рисунок 6.4 – Температурна залежність внутрішнього тертя для ряду твердих розчинів Ag-Zn: 1 – 30,2% (ат.) Zn, 2 – 24,2; 3 – 19,3; 4 – 15,8. Частота коливань 0,7 Гц при кімнатній температурі

Вимірюючи Q^{-1} , можна знайти рівняння дифузії, отже, і значення коефіцієнта дифузії D_T . Істотно, що D_T визначається при низьких температурах, при яких звичайний метод пошарового хімічного аналізу не дає відчутних результатів.

6.3.1. Внутрішнє тертя металів

На рис. 6.5 показана температурна залежність внутрішнього тертя для полікристалічного магнію, алюмінію, міді та заліза. Всі криві мають при певній температурі яскраво виражений максимум. Для монокристалічних зразків цих металів таких максимумів не спостерігається, оскільки вони обумовлені в'язким ковзанням уздовж меж зерен.

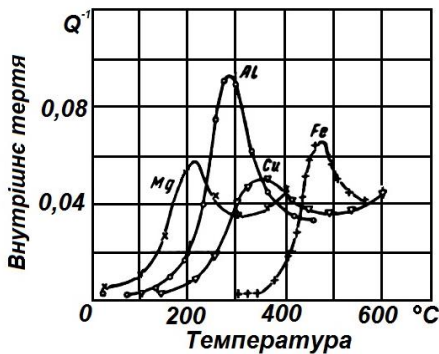


Рисунок 6.5 – Температурна залежність піка внутрішнього тертя, пов'язаного з в'язкою поведінкою меж зерен, в різних металах. Частота коливань близько – 1 Гц при кімнатній температурі

Також бачимо, що максимуми не симетричні. Високотемпературна гілка кривої внутрішнього тертя після максимуму не знижується повністю, як низькотемпературна. Такий хід температурної залежності внутрішнього тертя пояснюється впливом холодної обробки (до і після рекристалізації), зі зростанням ступеня якої зниження кривої після максимуму зменшується, і при великих ступенях обтиснення максимум на кривій може виродитися в точку перегину.

Якщо домішки розташовуються по межах зерен, то максимум внутрішнього тертя на температурній кривій зникає і може зовсім зникнути при достатньо великому вмісті домішок, що пояснюється блокуванням меж зерен. На рис. 6.6 показано вплив вмісту домішок на високотемпературне внутрішнє тертя.

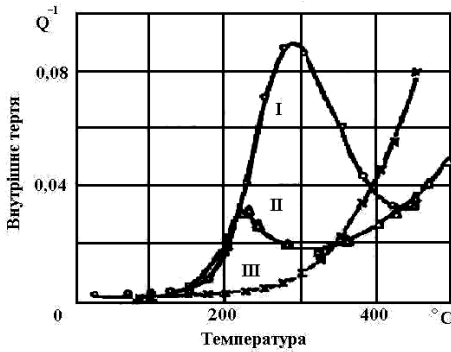


Рисунок 6.6 – Вплив вмісту домішок на високотемпературне внутрішнє тертя алюмінію: I – 99,991 % – алюміній; II – алюміній з 0,14 % Cu; 0,48 % Fe і 0,11 % Si; III – 99,991 % - алюміній, сплавлений із 4 % міді

У разі алотропічних перетворень в чистих металах спостерігається стрибок на кривій внутрішнього тертя від температури. Такий стрибок виявлений для чистого кобальту при температурі близько 4000 (рис. 6.7).

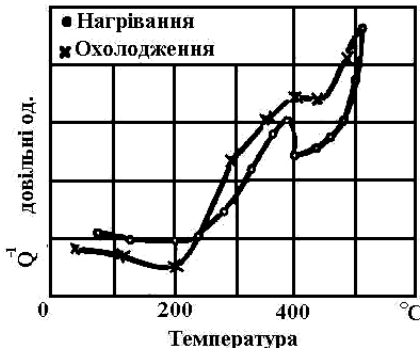


Рисунок 6.7 – Температурна залежність внутрішнього тертя для кобальту. Частота коливань – близько 600 Гц при кімнатній температурі

6.3.2. Внутрішнє тертя сплавів

Внутрішнє тертя сплавів можна детально дослідити за температурними залежностями внутрішнього тертя у твердих розчинах проникнення і заміщення. Піки на кривій температурної залежності внутрішнього тертя зумовлені релаксаційним процесами, пов'язаними з переважним розподілом атомів вуглецю та азоту у вихідному твердому розчині α -заліза. Внутрішнє тертя у твердих розчинах

проникнення, наприклад, у танталі, пов'язане з наявністю вуглецю та кисню. Висота піків внутрішнього тертя лінійно залежить від концентрації твердого розчину (при малих концентраціях), оскільки розсіювана енергія повинна залежати від числа розсіювальних областей, що пропорційні концентрації прониклих атомів. На рис. 6.8 показано вплив кисню, що міститься в танталі на висоту піка внутрішнього тертя.

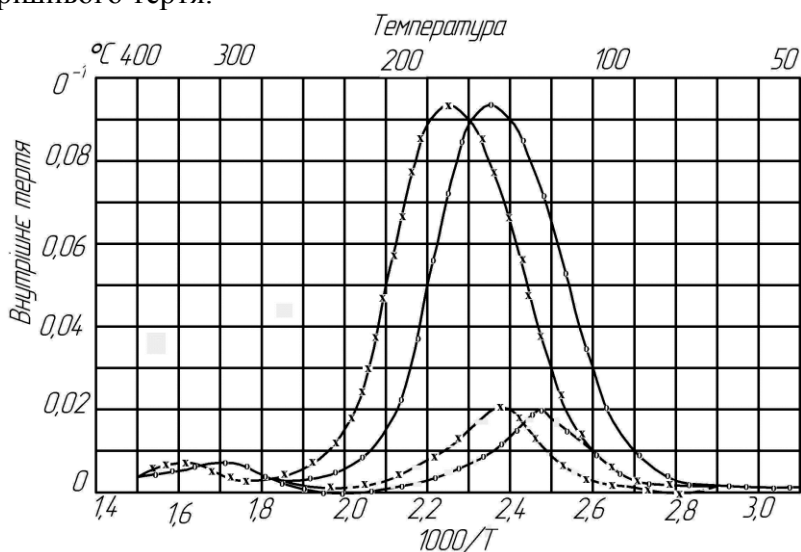


Рисунок 6.8 – Криві внутрішнього тертя для вихідного зразка танталу (пунктирні лінії) і для збагаченого киснем зразка (суцільні лінії). Використовувалися дві частоти коливань: \circ – більш низька частота (близько 0,31 Гц); \times – більш висока частота (близько 1,2 Гц).

Під час дослідження твердих розчинів заміщення вимірювання внутрішнього тертя може бути використане у тому разі, якщо компоненти твердого розчину мають досить велику різницю атомних радіусів і концентрація розчину становить не менше 10 %. Така умова необхідна для появи помітного релаксаційного процесу, тобто появи мак-

симуму на температурній кривій внутрішнього тертя. Ця умова не обов'язково для переохолоджених розчинів заміщення, в яких може утворитися впорядкування або k -стан. Висота піку у твердих розчинах срібло-цинк змінюється наближено пропорційно квадрату концентрації цинку (рис. 6.9), а не лінійно, як це спостерігається у твердих розчинах проникнення.

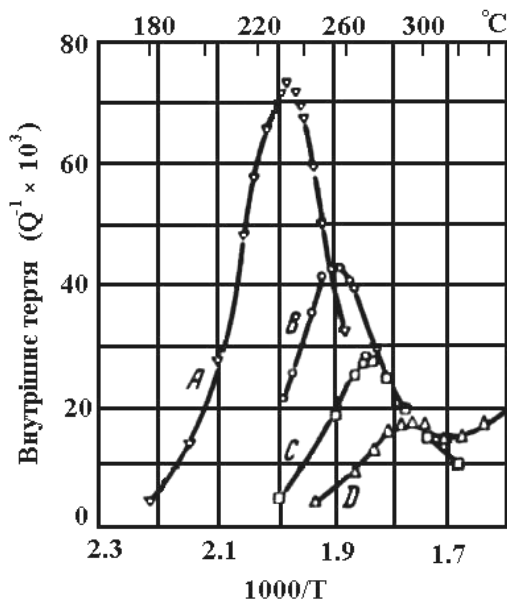


Рисунок 6.9 – Температурна залежність внутрішнього тертя для ряду твердих розчинів Ag – Zn: А – 30,2 ат. % Zn; В – 24,2 ат. % Zn; С – 19,3 ат. % Zn; D – 15,8 ат. % Zn. Частота коливання 0,7 Гц при кімнатній температурі

6.3.3. Вимірювання внутрішнього тертя

З усіх відомих способів вимірювання внутрішнього тертя можна виділити два основні методи: метод вільних і метод вимушених коливань.

У першому методі вимірюється логарифмічний декремент вільних загасальних коливань, створених будь-яким

способом у зразку. Кращі результати зі схем цього методу дає схема вільних крутильних коливань малої амплітуди з частотою, вимірюваною часто візуально (від 0,2 до 2 Гц). Ця схема відома під назвою крутильного маятника (рис. 6.10).

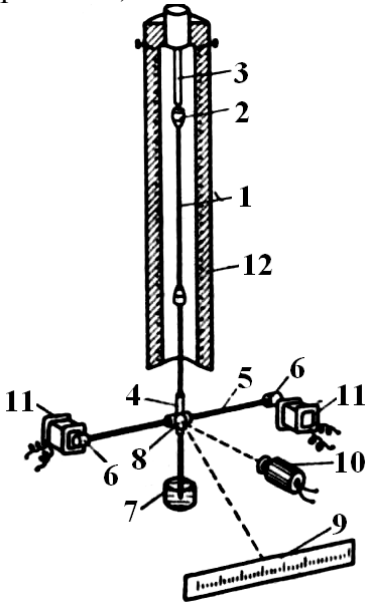


Рисунок 6.10 – Схематичний пристрій приладу для вимірювання внутрішнього тертя методом крутильного маятника

Дротяний зразок 1, зазвичай діаметром 0,7 мм і довжиною 300 мм, прикріплюється за допомогою цангових захоплювачів 2 до верхнього нерухомому стрижня 3 та нижнього рухомого 4, який є інерційною системою з поперечною планкою 5, за якою, якщо необхідно, можуть пересуватися важки 6. Нижній кінець стрижня 4 поміщений у масляний заспокоювач 7 для запобігання радіальним зміщенням зразка. Світловий промінь від освітлювача 10, відбитий від дзеркальця 8, падає на напівпрозору шкалу 9, віддалену від дзеркальця на відстань 3 м. Коливання збуджуються створенням закручувального моменту за допомогою електромагнітів 11, після чого спостерігається за шкалою 9

зменшення амплітуди вільних коливань. Зразок 7 поміщений у піч 12 із захисною атмосферою.

Вимірювання внутрішнього тертя на більш великих зразках можна провадити за тією самою схемою, але частота коливань тут набагато вища і тому прилад потребує додаткового записувального пристрою (фотозапис). Використання великих зразків має той недолік, що вони володіють значною кількістю дефектів, які вносять фон при вимірах внутрішнього тертя.

Цю саму схему можна застосувати і в методі вимушених коливань, досягаючи резонансу зміною частоти поля електромагнітів, що створюють коливання. З кривої резонансу за формулою (6.11) може бути підраховане внутрішнє тертя.

Іншим різновидом методу вільних коливань є схема без додаткового інерційного елемента (рис. 6.11). Схема ця застосовна у разі зразків великого розміру. Зразок 1 у формі прутка підвішується на нитках у місцях вузлів коливань для зменшення втрати енергії. На зразок, якщо він виготовлений з неферомагнітного металу, наклеюються полюсні наконечники 2, проти яких розташовуються котушки 3.

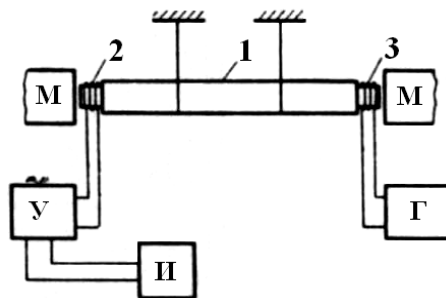


Рисунок 6.11 – Схема приладу для вимірювання внутрішнього тертя методом резонансу

Котушки з полюсними наконечниками, поміщені в полі постійних магнітів M , наводяться за допомогою змінних струмів, створюваних генератором G , вихрові струми, що діють через полюсні наконечники на зразок, збуджуючи в ньому коливання. Ці коливання детектуються в аналогічній котушці на іншому кінці зразка і посилені підсилювачем U подаються на індикаторний прилад I , наприклад, осцилограф. Величина струму, що проходить через індикатор є мірою амплітуди зразка. Застосування цієї схеми обмежене під час дослідження температурної залежності (важко охолоджувати збуджувальні котушки).

Ця сама схема може бути застосована в резонансному методі вимушених коливань. Метод резонансу використовується при великій величині загасання, даючи широкі піки резонансу і дуже короткий час загасання. Схема цього методу аналогічна вищеописаній.

Збудження коливань у схемах із резонансом, крім вищеописаного методу вихрових струмів, може здійснюватися електростатичним, електромагнітним і п'єзоелектричним методами.

6.3.4. Приклади застосування методу внутрішнього тертя до вирішення завдань металознавства

Дослідження природи меж зерен методом внутрішнього тертя останнім часом набуло великого поширення. Збіг значень енергії активації, одержаної для руху меж зерен при вимірюванні внутрішнього тертя для Al , α - Fe , Cu і ряду сплавів, із значенням енергії активації дифузії вказує на схожість цих двох явищ. Це допоможе глибше зрозуміти процеси, що відбуваються на межах зерен, і роль останніх у металі.

Вивчаючи внутрішнє тертя, обумовлене анізотропним розподілом розчинених атомів, можна отримати дані про їх

рухливість і дифузійні процеси, пов'язані з їх перерозподілом.

Застосування методу внутрішнього тертя дозволило вивчити фазові перетворення в карбідоутворювальній аустенітній сталі з 25 % Cr і 20 % Ni. Випадання і розчинення нової фази впливають на величину піку внутрішнього тертя, один з яких (низькотемпературний) зумовлений атомами вуглецю, що знаходяться у твердому розчині, а інший (виськотемпературний) – в'язкою течією по межах зерен (рис. 6.12).

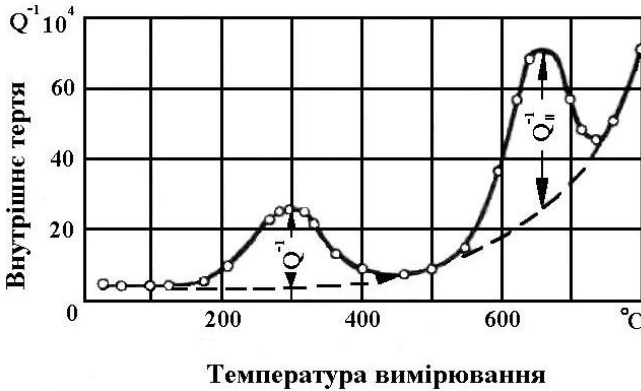


Рисунок 6.12 – Температурна залежність внутрішнього тертя загартованого зразка аустенітної сталі. Частота коливань порядку 1 Гц при 20 °C

Температури, встановлені за поведінкою цих максимумів, що визначають інтервал випадання другої фази з пересиченого твердого розчину і місця її виділення, повністю збіглися з даними рентгеноструктурного та металографічного аналізів (рис. 6.13).

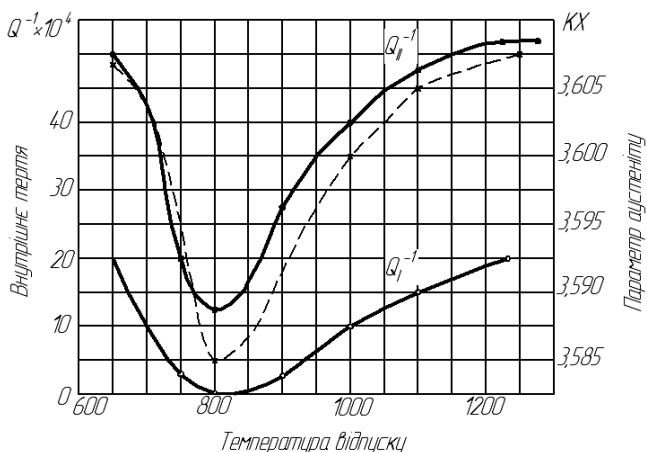


Рисунок 6.13 – Вплив температури відпуску на зміну величини максимумів внутрішнього тертя і величину параметра аустеніту (пунктирна лінія) сталі типу 20 – 25

Внутрішнє тертя дозволяє простежити кінетику фазових перетворень. Відомий ряд робіт з вивчення дисперсійного твердіння (старіння) методом внутрішнього тертя. Досліджено кінетику розпаду пересиченого твердого розчину берилію в міді при відпуску з виділенням γ -фази. Виміряна теплота активації процесу виділення атомів Ве з твердого розчину дорівнює $(16\ 000 \pm 300)$ кал/моль, що збігається з вимірами теплоти активації іншими методами.

Питання для самоперевірки

1. Основні величини, що характеризують пружні властивості.
2. Методи визначення пружних властивостей матеріалів.
3. Залежність модуля пружності від температури і термічний коефіцієнт модуля пружності.
4. Залежність модуля пружності від тиску.

5. Модуль об'ємної пружності.
6. Баричний коефіцієнт модуля пружності.
7. Нерелаксований і релаксований модулі пружності.
8. Зміна напруги і деформації в часі при релаксації деформації.
9. Внутрішнє тертя (релаксація) матеріалів.
10. Діаграма крутіння в координатах ε і τ . Метод крутильного маятника.
11. Внутрішнє тертя у твердих розчинах заміщення та проникнення.
12. Визначення коефіцієнта дифузії методом внутрішнього тертя.

РОЗДІЛ 7

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ МАТЕРІАЛІВ ЗА ДОПОМОГОЮ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛІЗУ

Спектральний аналіз – сукупність методів якісного й кількісного визначення складу об'єкта, що базується на вивченні спектрів взаємодії матеріалу з випромінюванням, включаючи спектри електромагнітного випромінювання, акустичних хвиль, розподілу за масами та енергіями елементарних частинок і тощо. Залежно від мети аналізу та типів спектрів виділяють кілька методів спектрального аналізу. *Атомний* і *молекулярний* спектральний аналізи дозволяють визначати елементний і молекулярний склад речовини. В *емісійному* та *абсорбційному* методах склад визначається за спектрами випускання і поглинання. *Мас-спектрометричний* аналіз здійснюється за спектрами мас атомарних або молекулярних іонів і дозволяє визначати ізотопний склад зразка.

За допомогою спектроскопічних методів отримують відомості про хімічний склад, структуру поверхні та розподіл заповнених і незаповнених енергетичних поверхневих рівнів, ступінь окиснення поверхневих молекул і хімічну активність поверхні або молекул, розміщених на поверхні, про характеристику зв'язків системи тверде тіло – адсорбат. Глибина аналізу звичайно визначається тим сортом частинок, що використовуються в конкретному експерименті, і змінюється від десятих часток нанометра до 10^3 нм. Існує безліч методів, які можна віднести до класу спектроскопічних. Уявлення про це дає схема, подана на рис. 7.1. Стрілки на цій діаграмі, спрямовані до твердого тіла, відповідають первинним частинкам. Стрілки, спрямовані назовні, відповідають вторинним частинкам, за якими можна робити висновки про стан твердого тіла. Кожному

поєднанню падаючої та відбитої частинок відповідає експериментальний метод.

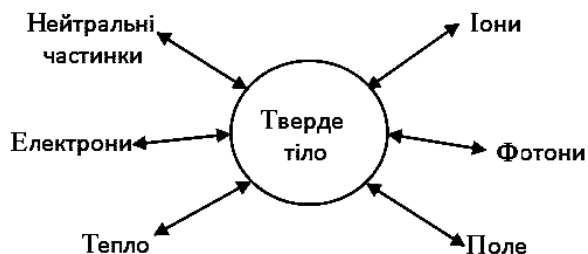


Рисунок 7.1 – Схема, що дає уявлення про існування взаємодії спектроскопічних методів

В електронній спектроскопії реалізуються три основні підходи: 1) застосування рентгенівських променів для порушення електронів внутрішніх оболонок, або метод рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС); 2) використання більш м'якого ультрафіолетового випромінювання, що дозволяє досліджувати валентні рівні, або ультрафіолетова електронна спектроскопія (УФЕС); 3) дослідження оже-електронів, або електронна оже-спектроскопія (ЕОС). Процеси, характерні для електронної спектроскопії, можна проілюструвати за допомогою схем, поданих на рис. 7.2.



Рисунок 7.2 – Процеси, характерні для електронної спектроскопії: а – УФЕС; б – РФЕС; в – рентгенівська флуоресценція; г – оже-процес

При опроміненні поверхні фотонами баланс енергії у спрощеному вигляді може бути записаний таким чином:

$$E_k = h\nu - E_B, \quad (7.1)$$

де E_k – кінетична енергія електронів, що випускаються із молекули під дією фотона з енергією $h\nu$; E_B – енергія зв'язку електрона. Знаючи енергію первинного випромінювання $h\nu$ і визначаючи експериментально кінетичну енергію емітованих електронів E_k , можна знайти енергію зв'язку даного атома або молекули з поверхнею.

Спектроскопічні методи можна умовно розділити на групи: методи дослідження структурних і енергетичних характеристик поверхні, методи аналізу хімічного складу поверхні та методи дослідження кінетики поверхневих реакцій.

7.1 Предмет кількісної та якісної металографії

Якісні методи дослідження структури дозволяють описати насамперед тип, форму, розмір і взаємне розміщення виявлених фаз і структурних складових.

Кількісне дослідження структури поділяється за двома напрямками:

- дослідження певних механічних або фізичних властивостей з кількісним визначенням хімічного складу окремих фаз або структурних складових. Для цієї мети застосовуються, наприклад, такі методи, як вимірювання мікротвердості або електронно-променевої мікроаналіз;

- вивчення кількісних характеристик просторової будови структури шляхом вимірювання чисельних параметрів мікроскопічного зображення. У загальному випадку цей напрямок називається кількісною металографією.

Основні операції кількісної металографії – підрахунок, вимірювання та класифікація елементів, що знаходяться в полі зору. Результатом можуть бути, зокрема, кількісні параметри зерна або об'ємні частинки різних фаз у струк-

турі сплаву. Кількісна металографія використовується як стандартний метод визначення якості продукції в металургійній і в все більшому обсязі в металообробній промисловості.

Дослідження зазвичай виконуються на ретельно підготовлених шліфах непрозорих полікристалічних твердих тіл з використанням мікроскопів, що працюють у відбитому світлі. У разі застосування світлових мікроскопів можна виконати кількісний аналіз фактурних складових величиною не менше 1 мкм через обмежену роздільну здатність. Розміри та форма зразка коливаються в широких межах залежно від поставленого завдання. Величина фактично проконтрольованої поверхні об'єкта також коливається залежно від використовуваного збільшення (від 50 до 1000-кратного) і площі переглянутих полів зору в межах від 0,1 до 100 мм².

7.2. Фотоелектронна спектроскопія

Фотоелектронна спектроскопія (ФЕС або ESCA) є сучасним спектроскопічним методом, що ґрунтується на взаємодії фотонів та електронів у твердому тілі: монохроматичні і в потрібних випадках поляризовані фотони спрямовуються на зразок і внаслідок фотоелектричного ефекту імітуються електрони. Їх кінетична енергія вимірюється потім у відповідному аналізаторі. Оскільки глибина виходу фотоелектронів дуже мала (від 0,5 до 5 нм), забруднення поверхні може істотно спотворювати фотоелектронний спектр. Тому зазвичай вимірювання проводять в умовах надвисокого вакууму, і вони дуже трудомісткі з точки зору процесу підготовки чистої поверхні.

Залежно від типу та енергії джерела збудження розрізняють такі ФЕС: ультрафіолетову фотоелектронну спектроскопію (УФЕС) з енергією збудження до 40 еВ і викликану рентгенівським випромінюванням фотоелектронну

спектроскопію (РФЕС) з типовими енергіями від 1,2 до 1,5 кеВ.

Енергетичний дозвіл промислових електронних спектрометрів становить до 50 меВ для УФЕС і при збудженні монохроматичною лінією $A1 K_{\alpha}$ -випромінювання досягає 0,5 еВ. Можуть бути визначені всі елементи із $Z > 2$. Переважають дослідження матеріалів у твердому стані, однак за допомогою спеціальної техніки можливе проведення вимірювань у рідинах і газах. У реєструвальних пристроях вимірюють інтенсивність імітуючих фотоелектронів, як функцію їх енергії при заданій геометрії.

У разі спектроскопії з кутовим розділенням (ФЕСКР), крім того, реєструються азимутальний і полярний кути виходу електронів.

Традиційно основною областю застосування ФЕС є вивчення електронної структури валентних і внутрішніх рівнів. При цьому припускається, що для енергії збудження > 25 еВ криві енергетичного розподілу відображають енергетичний стан у твердому тілі (при невеликій модуляції відповідного матричного елемента).

7.2.1. Принципи фотоелектронної спектроскопії твердих тіл

При опроміненні поверхні речовини фотонами можуть проходити різні процеси, у тому числі утворення фотоелектронів, розсіювання фотонів, фотодесорбція атомів і молекул з поверхні (рис. 7.3).

Основні принципи всіх способів фотоелектронної спектроскопії схематично подані на рис. 7.4.

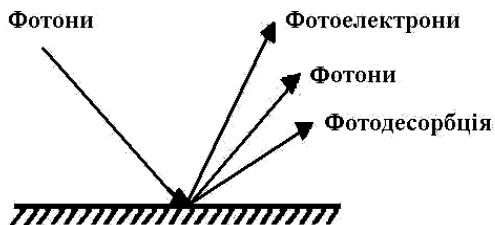


Рисунок 7.3 – Процеси на поверхні при опроміненні її фотонами

Монохроматичні фотони певної енергії $h\nu$ при заданій геометрії проведення експерименту (θ_p, φ_p) взаємодіють із зразком і внаслідок фотоелектричного ефекту імітуються електрони, які мають кінетичну енергію E_k і певну орієнтацію по відношенню до зразка (θ_e, φ_e) .

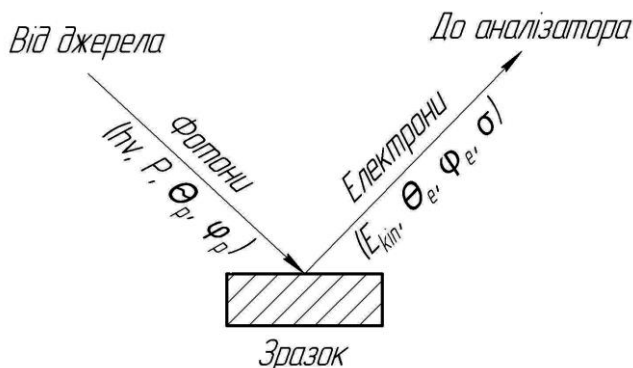


Рисунок 7.4 – Принципова схема методу ФЕС. Змінними є: енергія фотонів $h\nu$, поляризація P , полярний і азимутальний кути падіння (θ_p, φ_p) ; енергія електронів збудливого пучка фотонів E_{kin} , поляризація σ , азимутальний і полярний кути виходу фотоелектронів (θ_e, φ_e)

Ці електрони потрапляють в аналізатор. Збуджене випромінювання може бути поляризованим (P), як, наприклад, у разі використання як джерела випромінювання накопичувального кільця або електронного синхротрона.

Найважливішою величиною, одержуваною методом фотоелектронної спектроскопії, є енергія зв'язку електронів E_B . Її експериментальне визначення здійснюють шляхом вимірювання кінетичної енергії E_{kin} у відповідному енергоаналізаторі. В основі цього способу лежить, як бачимо з рис. 7.5 а, просте співвідношення (7.2):

$$h\nu = E_{kin} + E_B^F + \Phi_{sp} \quad (7.2)$$

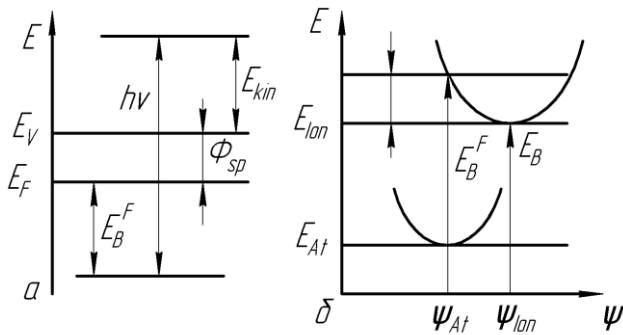


Рисунок 7.5 – Визначення енергії зв'язку електронів у разі металу (а) та визначення вимірюваної енергії зв'язку E_B як різниці енергій основних станів атома та іона, з урахуванням релаксаційного внеску E_R в енергію E_B^F для випадку «заморожених» орбіт (б)

Причому енергія зв'язку належить до ідентичних для металевого стану рівнів Фермі E_F зразка і спектрометра. Величина Φ_{sp} є роботою виходу спектрометра. На практиці величини $h\nu$ і Φ_{sp} об'єднуються в константу спектрометра, так що з вимірюваного значення E_{kin} відразу отримують відповідну енергію зв'язку.

Особливо істотну величину має енергія релаксації. Внаслідок виникнення вакансії в разі релаксації враховується як локальна зміна щільності електронів в атомі через сильне притягання між електронами і ядром (внутрішньо-

атомний внесок), так і екранування сусідніми атомами позитивно зарядженого іона (зовнішня атомарна релаксація). Схематичне зображення впливу релаксації подане на рис. 7.5 б. Після процесу іонізації через реорганізацію орбіталей виникає нова, порівняно з атомним станом ψ_{Ab} крива енергетичного розподілу для іонізованого стану ψ_{Ion} . Величина E_B^F є енергією зв'язку для випадку «замороженої» орбіталі, тобто для сталого значення хвильової функції ψ . При зніманні спектрів через процес фотоемісії енергія зв'язку виражається величиною

$$E_B = E_B^F - E_R. \quad (7.3)$$

«Колишня» енергія зв'язку може бути визначена лише тоді, коли відомий внесок релаксації.

Енергетична діаграма рентгенівського фотоелектронного спектра (РФЕС) при вибиванні електрона з К-оболонки атома подана на рис. 7.6.

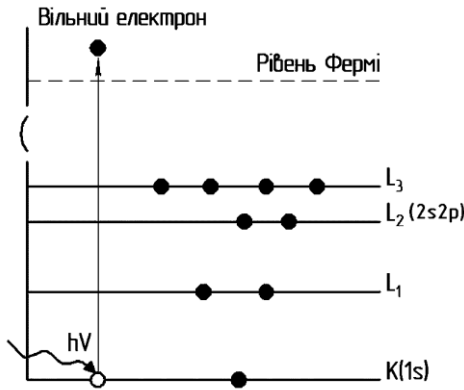


Рисунок 7.6 – Енергетична діаграма РФЕС

7.2.2. Апаратура для отримання ФЕС-спектрів

Фотоелектронний спектрометр складається в основному із чотирьох головних елементів: джерела фотоелектронів, що створює моноенергетичне випромінювання; відповідної вакуумної камери для зразків, у якій можливі їх встановлення та підготовка; енергоаналізатора фотоелектронів; детектора фотоелектронів.

лектронів і системи реєстрації з відповідною електронікою. Ці елементи розташовуються відповідним чином у вакуумній камері навколо зразка. Дуже високі вимоги до вакууму (10^{-7} – 10^{-10} Па) реалізуються сьогодні використанням іонних, Ті-сублімаційних, турбомолекулярних і високопродуктивних дифузійних насосів. На рис. 7.7 наведено пристрій промислового рентгенівського фотоелектронного спектрометра (НР5950А).

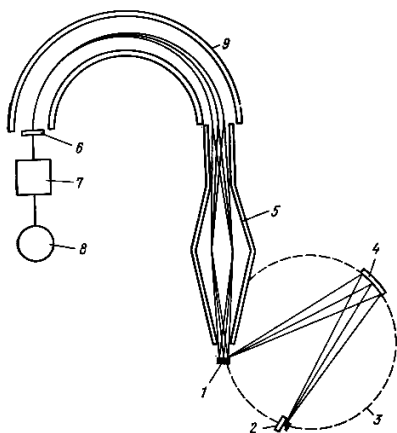


Рисунок 7.7 – Принциповий пристрій промислового фотоелектронного спектрометра (НР 5950А): 1 – зразок; 2 – джерело рентгенівського випромінювання, 3 – коло Роланда; 4 – монохроматор; 5 – лінзи; 6 – детектор; 7 – багатоканальний аналізатор; 8 – висновок результатів вимірювань; 9 – аналізатор електронів

Як джерела фотонів використовують передусім рентгенівські та ультрафіолетові джерела випромінювання, а також усе більше синхротронне випромінювання. Енергія джерела випромінювання визначає діапазон енергій фотоелектронів, що беруть участь у формуванні спектра.

Ультрафіолетовий (UV) випромінювач із дуже високою монохроматичністю (ширина ліній 20 меВ) створює передумови для гарного енергетичного розділення. Для рентгенівського збудження використовується в основному K_{α} -випромінювання алюмінію та магнію, при цьому істотне поліпшення енергетичного розділення може бути дося-

гнуте внаслідок застосування кристалічних монохроматорів.

Після джерела випромінювання енергетичний аналізатор є другим за важливістю апаратурним елементом. Застосовуються, як правило, електростатичні енергетичні аналізатори з циліндричних або сферичних пластин, виготовлених з високою точністю. Електрони, що потрапили через вихідну апертуру і володіють певною кінетичною енергією, рухаються по певній орбіті, форма якої визначається законами електронної оптики, електричним полем між пластинами і геометрією аналізатора.

РФЕС – аналіз дозволяє проводити аналіз хімічних станів на поверхні твердих матеріалів. Здатність аналізу великих зразків дозволяє контролювати гомогенність повнорозмірних напівпровідникових пластин. Система дозволяє проводити неруйнівний аналіз ультратонких покриттів (до 10 нм) з роздільною здатністю 0,1 нм (рис. 7.8).



Рисунок 7.8 – Система для неруйнівного аналізу поверхні Theta 300, поєднує методики РФЕС і РФЕС з кутовим розділенням

Для більш товстих плівок (до 2 мкм) використовується система травлення пучком іонів, що дозволяє проводити пошаровий РФЕС – аналіз для побудови концентраційних профілів на великі глибини.

Модуль електронно-іонної спектроскопії (ЕІС) (рис. 7.9) призначений для аналізу зразків розмірами до $10 \times 10 \times 8$ мм в умовах надвисокого вакууму (до $1,2 \times 10^{-10}$ мБар). Основне завдання модуля – дослідження зразка методами рентгенівської та ультрафіолетової фотоелектронної спектроскопії, оже-спектроскопії, спектроскопії розсіяння іонів.



Рисунок 7.9 –
Модуль електронної спектроскопії
НАНОФАБ 25

Оснoву приладу становить спектрометр характеристичних втрат електронів, що забезпечують реєстрацію відбитих електронів з енергіями до 15 кеВ зс обраної ділянки зразка. Модуль ЕІС може застосовуватися у мікро-, опто- та наноелектроніці, для аналізу наноструктурних матеріалів та запам'ятовувальних середовищ, у хімічній технології, для фізико-хімічних досліджень, у технології матеріалів і т. п.

7.3. Отримання ЕСХА-спектрів

7.3.1. Підготовка зразків

Розрізняють способи отримання нової поверхні та способи обробки для поступового видалення забруднених і змінених шарів. До першої категорії належать скол моно-

кристалічного зразка вздовж площини ґратки з малими індексами. Якщо цей скол проводиться в надвисокому вакуумі, то виходить пласка і чиста поверхня з певною орієнтацією для фотоемісійних вимірювань вищої якості. Звичайно, потрібно враховувати активність свіжої поверхні по відношенню до газів навколишньої атмосфери. Наприклад, Si і CaAs дуже легко абсорбують через незадіяні вільні зв'язки з навколишньою газовою атмосферою і навіть у надвисокому вакуумі порядку 10^{-8} Па відбувається наростання моноатомного шару за відносно короткий час. Іншими методами приготування зразків, такими як осадження або напилення, також отримують нову поверхню. Застосування обох способів обмежується, щоправда, з боку чистоти і стехіометрії. З успіхом застосовується підготовка зразків безпосередньо у вакуумній камері, що полягає в механічному видаленні поверхневих шарів за допомогою алмазної щітки. Недоліком є неминуча в цьому випадку шорсткість.

Найбільш поширена підготовка зразків шляхом іонного травлення (розпилення) за допомогою високоенергетичних іонів благородних газів (наприклад, Ar^+). Майже всі промислові фотоелектронні спектрометри забезпечені гарматами для іонного травлення при підготовці зразків. У процесі розпилення вибиваються атоми з верхніх шарів унаслідок впливу прискорених іонів благородного газу. Це дає можливість, залежно від іонного струму, прискорювальної напруги та матеріалу зразка, видалити з поверхні небажані моноатомні шари за відносно короткий час. У результаті іонного травлення, особливо при високих прискорювальних напругах (від 1 до 10 кВ), поверхня зразків дуже сильно спотворюється (аморфізується). Також спостерігається часто через відмінності в коефіцієнтах розпилення дефіцит однієї з компонент зразка, так що склад поверхні стає не еквівалентним до складу твердого тіла. В окремих

випадках вдається усунути небажані шари, наприклад окисні, шляхом нагрівання зразків.

7.3.2. Фотоемісія металів

Систематичне вивчення валентних зон перехідних металів належить до перших комплексних робіт після того, як в розпорядження дослідників надійшли спектрометри з високою роздільною здатністю. Спектри легких перехідних металів (рис. 7.10) виглядають простими і мають один пік високої інтенсивності на нижньому краї d -зон, викликаний зменшенням величини перерізу іонізації.

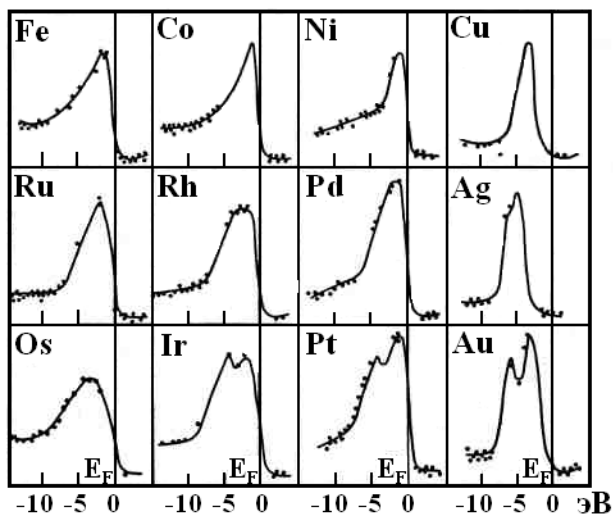


Рисунок 7.10 – Спектри валентної смуги перехідних металів, отримані методом РФЕС

Бачимо, що три метали з найбільш сильним спінорбітальним зв'язком Ir, Pt, Au є також металами, для яких спостерігається дублетна структура валентної зони. Для Au енергетичне розділення компонент становить ~ 3 еВ, значення, яке удвічі більше, ніж відстань між рівнями $d_{3/2} - d_{5/2}$

в атомі. З відповідних рентгенівських спектрів можна встановити відповідність піків компонентів валентної зони індивідуальним значенням J (повний момент).

У міру вдосконалення вакуумних систем і з підвищенням енергетичного дозволу з'явилася можливість ще більш точного вивчення тонкої структури валентної смуги і проводити РФЕС-вимірювання також на металах з високою хімічною активністю, таких як Mg та Al або Cd, Dy, Er. Останні рідкоземельні метали вивчалися, за даними авторів, при вакуумі $6-10^{-10}$ Па. Комплексні спектроскопічні дослідження з успіхом застосовувалися для визначення електронної структури 3 d-перехідних металів (Sc-Zn).

7.3.3. ЕСХА як метод аналізу

Фотоелектронна спектроскопія може дати таку інформацію:

- за кінетичною енергією або енергією зв'язку фотоелектронів можуть бути визначені елементи, що знаходяться на поверхні (якісний аналіз);

- за інтенсивностями або за співвідношенням інтенсивностей можна оцінити концентрації компонентів або кількісні співвідношення (кількісний аналіз);

- крім інформації про поверхню, метод дозволяє робити висновки про розподіл за глибиною елементів і сполук; на глибинах, що дорівнюють глибині виходу фотоелектронів, інформація про розподіл елементів не спотворюється, для аналізу більш товстих шарів необхідне застосування допоміжних методів.

Важливою характеристикою, порівняно з іншими способами, є незначна глибина інформації, що отримується при фотоелектронній спектроскопії. Глибина області, що дає інформацію при електронно-променевому мікроаналізі і рентгенофлуоресцентній спектроскопії становить кілька мікрометрів; під час використання довгохвильових харак-

теристичних рентгенівських ліній область скорочується від 0,1 до 1 мкм.

Як приклад (рис. 7.11) наведений спектр золотої фольги, на якій адсорбована деяка кількість ртуті. За допомогою ЕСХА – спектрометра можна визначити менш ніж 0,1 % моношар Hg на поверхні Au.

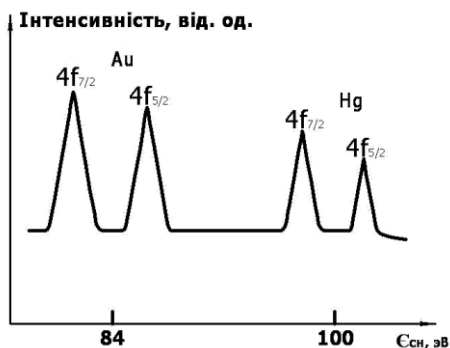


Рисунок 7.11 – Спектр фотоелектронів золотої фольги

7.4. Електронно-зондовий мікроаналіз

Поняття «електронно-зондовий мікроаналіз» (ЕЗМА) містить комбінацію рентгеноспектрального мікроаналізу (РСМА) та растрової електронної мікроскопії (РЕМ). ЕЗМА знаходить застосування там, де потрібно визначити склад зразка в мікрооб'ємах або його топографію. Можуть бути вирішені такі завдання:

- дослідження поверхні зламу і внутрішніх поверхонь, а також поверхні гальванічних і корозійних шарів;
- оцінка поверхні різальних інструментів і зношених деталей;
- якісний і кількісний аналіз хімічного складу для ідентифікації різних фаз і включень;
- аналіз розподілу елементів, включаючи дослідження дифузійних зон;
- визначення товщини шарів і дослідження однорідності об'єкта;

- виявлення феромагнітних і фєроелектричних доменів, а також визначення різниці потенціалів у елементах електронних схем.

У загальному випадку ЕЗМА може бути застосований для аналізу всіх твердих тіл, таких як метали, скло, кераміка, гірська порода, руда, а також біологічні препарати.

7.4.1 Основи електронно-зондового мікроаналізу

ЕЗМА – це спосіб дослідження, при якому тонко сфокусований електронний промінь потрапляє на поверхню досліджуваного зразка, при цьому відбувається взаємодія електронів з зразком і виникають різні сигнали, що містять певну інформацію про зразок (рис. 7.12).

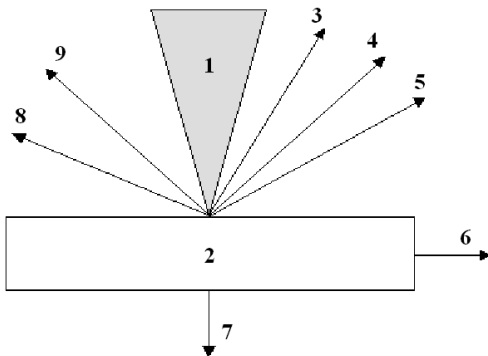


Рисунок 7.12 – Сигнали, що виникають при взаємодії електронів із зразком: 1 – електронний промінь, 2 – об'єкт, 3 – відбиті електрони, 4 – вторинні електрони, 5 – оже-електрони, 6 – струм поглинених електронів, 7 – електрони, що пройшли зразок, 8 – катодолюмінесцентне випромінювання, 9 – характеристичне і гальмівне рентгенівське випромінювання

Усі сигнали тепер використовуються для отримання інформації. У той час як перші шість сигналів звичайно служать у рентгеноспектральних мікроаналізаторах для отримання інформації, деякі новітні прилади, що працю-

ють з ультрависоким вакуумом, дають можливість ідентифікувати й аналізувати оже-електрони.

7.4.2. Будова приладів для електронно-зондового мікроаналізу

Основна ідея методу ЕЗМА полягає в такому. Формується вузький електронний пучок діаметром близько 1 мкм, який використовується для порушення характеристичного рентгенівського випромінювання в досліджуваному зразку. Довжина хвилі лінії рентгенівського спектра (звичайно 0,1 – 1,2 нм) однозначно залежить від атомного номера елемента. Кількісний аналіз базується на вимірюванні відношення інтенсивності однієї і тієї самої лінії у зразку й еталоні. Як еталон використовують чистий елемент або сполука відомого складу. Відносна точність кількісних визначень не гірша за $\pm 2\%$. Межа чутливості при прецизійному аналізі $\sim 0,01\%$, але в окремих сприятливих випадках може досягати $\sim 0,001\%$. Абсолютна локальна чутливість методу становить $\sim 10 - 15$ г. Як зонduючий пучок використовуються електрони з енергією 10 - 30 еВ. При такій енергії електрони проникають у тверде тіло на глибину близько 1 мкм і можуть відхилятися від первісного напрямку також на ~ 1 мкм. Цим визначається найменший аналізований обсяг (~ 1 мкм³).

Принципова схема електронно-зондового мікроаналізатора подана на рис. 7.13. V- подібна вольфрамова нитка нагрівається до температури 2700 К. До нитки прикладається негативний потенціал 10 – 30 кВ. Ефективний діаметр джерела електронів зазвичай становить ~ 100 мкм. Для аналізу рентгенівського випромінювання застосовується «брегівський спектрометр» із кристалом. Кристал використовується як монохроматор, що виділяє одночасно одну довжину хвилі в спектрі. Довжина хвилі є функцією кута падіння променів. Із геометричних умов фокусування

впливає, що детектор випромінювання, в якості якого використовується пропорційний лічильник, повинен знаходитися на такій самій відстані, що й скло від зразка.

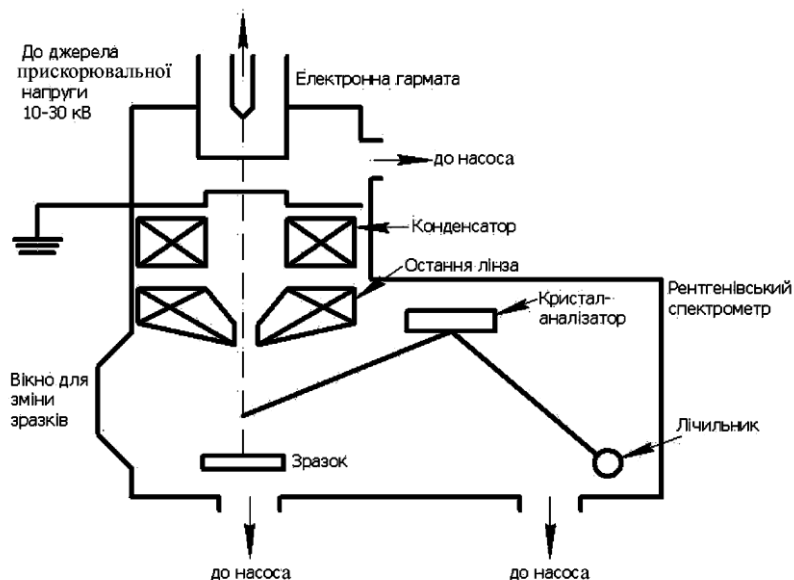


Рисунок 7.13 – Електронно-зондовий мікроаналізатор

При вимірі кута падіння кристал і лічильник повинні мати можливість переміщення. Конструкція столика, як правило, така, що дозволяє монтувати кілька зразків і змінювати аналізований зразок шляхом повороту столика. Зразки для дослідження вимагають спеціальної підготовки шляхом полірування і попереднього очищення. На неполірованих зразках точність аналізу знижується. Поверхня зразків повинна мати електричний контакт із корпусом приладу для забезпечення стікання заряду, принесеного електронами.

Схема отримання растрового зображення об'єкта в електронних і рентгенівських променях зображена на рис. 7.14. Сканування, необхідне для побудови растрового

зображення об'єкта, організовується за рахунок того, що електронний зонд відхиляється з допомогою електромагнітних котушок, що живляться від генератора пилоподібних коливань.

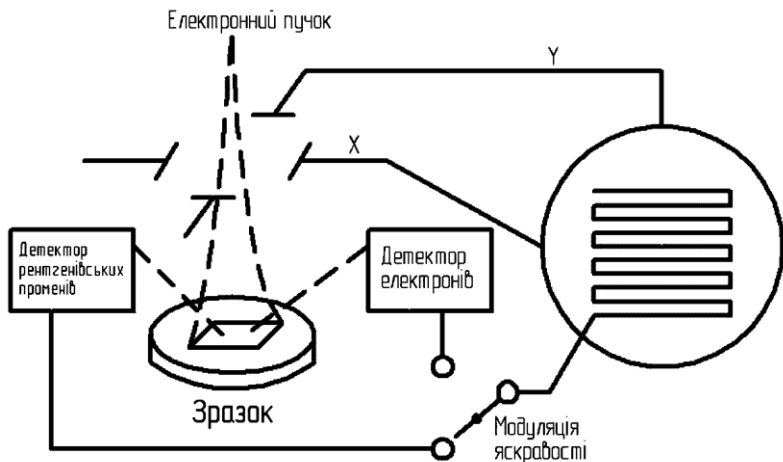


Рисунок 7.14 – Схема побудови растрового зображення

Зображення може бути отримане в рентгенівських променях або в електронах. При цьому на екрані електронно-променевої трубки модулюється яскравість зображення залежно від хімічного складу і характеру рельєфу поверхні.

7.5. Спектрометрія рентгенівського випромінювання

У рентгенівському спектрометрі диспергуючим елементом є кристал. Дифракція відбувається на його атомних площинах. Спектрометр найпростішого типу містить плоский кристал, розташований на шляху пучка рентгенівських променів, і лічильник фотонів, установлений так, щоб збирати промені, відбиті від площин кристала з низькими міллерівськими індексами, відповідно до рівняння Брегга

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (7.4)$$

де d – міжплощинна відстань; n – порядок відображення (ціле число); Θ – кут відбиття рентгенівського випромінювання поверхнею кристала, довжина хвилі випромінювання (рис. 7.15).

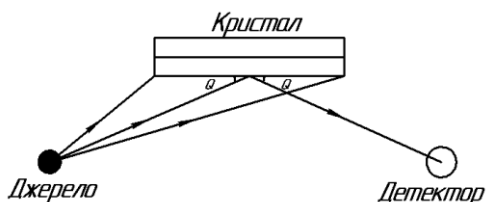


Рисунок 7.15 – Відображення випромінювання під кутом Брегга Θ від центральної ділянки плоского кристала

Повертаючи кристал та лічильник і змінюючи тим самим кут Брегга Θ (лічильник повинен рухатися з удвічі більшою кутовою швидкістю, ніж кристал), можна записати спектральний розподіл рентгенівської емісії. Однак для малого за розмірами джерела рентгенівського випромінювання, що використовується в мікроаналізі, кут падіння буде дорівнювати куту Брегга лише для невеликої ділянки поверхні плоского кристала. Така геометрія, очевидно, неефективна. Тому кристал-аналізатор згинають, щоб збільшити його корисну робочу площу, зберігаючи при цьому сталим кут Брегга. Застосовувана система фокусування повинна забезпечити потрапляння в лічильник більшої частини рентгенівських фотонів, що увійшли до спектрометра і зазнали дифракції на кристалі.

Емітований зразком рентгенівський сигнал реєструється рентгенівськими спектрометрами за інтенсивністю й аналізуються по довжині хвилі або енергії. Якщо спектрометр визначає інтенсивність як функцію λ , то він відноситься до типу спектрометрів хвильової дисперсії, а коли представляє функцію $I = f(E)$, то є енергетичним дисперсійним спектрометром.

7.5.1. Спектрометр хвильової дисперсії

Спектрометр хвильової дисперсії (СХД) складається з власне рентгенівського спектрометра, рентгенівського детектора, а також електроніки для реєстрації та обробки сигналів (рис. 7.16).

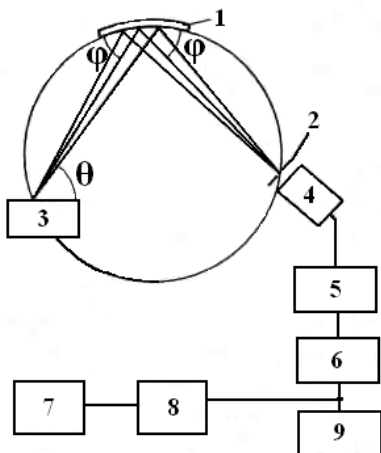


Рисунок 7.16 – Принципова схема спектрометра хвильової дисперсії:

- 1 – кристал-аналізатор;
- 2 – діафрагма;
- 3 – зразок;
- 4 – детектор;
- 5 – підсилювач;
- 6 – аналізатор;
- 7 – самописні улаштування;
- 8 – вимірювач щільності імпульсів;
- 9 – лічильник

Рентгенівський сигнал, що виходить із зразка під кутом, спочатку потрапляє в рентгенівський спектрометр, що працює за принципом бреггівського відображення рентгенівського випромінювання на кристалах. Проникле в спектрометр випромінювання лише в тому разі відбивається кристалом-аналізатором, якщо відстань між кристалграфічними площинами d , кут падіння φ і довжина хвилі λ задовольняють співвідношення (7.4). Для отримання якомога більшої рентгенівської інтенсивності потрібно виконати так звану умову Роланда, згідно з яким рентгенівське джерело, кристал-аналізатор і детектор повинні перебувати на колі фокусування (рис. 7.16). Якщо радіус кола Роланда сталий, то з довжиною хвилі λ реєстрованого випромінювання змінюється кут виходу θ . Оскільки кут θ безпосередньо входить у поправку на поглинання, це обумовлює

значні недоліки приладу. У зв'язку з цим останнім часом найчастіше застосовуються лише лінійні спектрометри, у яких кут виходу залишається сталим. Це досягається завдяки тому, що для кожного із значень φ і λ змінюється радіус кола Роланда (рис. 7.17).

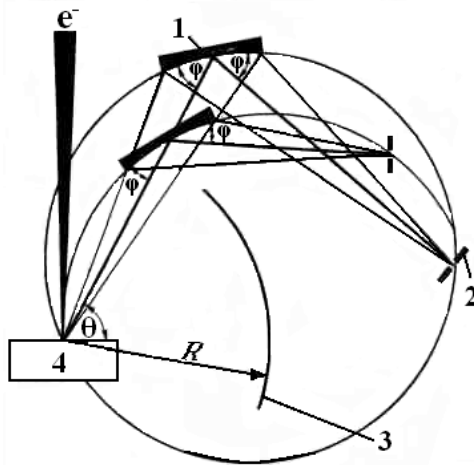


Рисунок 7.17 – Принцип лінійного спектрометра – кут виходу залишається незмінним:

1 – кристал-аналізатор; 2 – детектор; 3 – слід центра фокального кола; 4 – зразок

Для того щоб дослідити весь можливий діапазон елементів від берилію до урану в аналізаторах використовуються різні кристали з різною величиною d . Відбиті рентгенівські кванти потрапляють у детектор (пропорційний лічильник), де вони внаслідок іонізації створюють первинні заряджені частинки. Виниклі при цьому електрони інтенсивно прискорюються неоднорідним електричним полем. Завдяки подальшій ударній іонізації утворюється електронна хмара, що подається на лічильник і відводиться через робочий опір. При цьому створюється сигнал, який потім підсилюється і передається в одноканальний аналізатор. Це дозволяє селекціонувати імпульси з необхідною енергією. Вибрані імпульси подаються на лічильник імпульсів і там підсумовуються з метою вимірювання інтенсивності.

На практиці при знятті рентгенівського спектра методом СХД безперервно змінюється кут φ падіння рентгенівського променя на кристал-аналізатор за допомогою двигуна, а інтенсивність реєструється самописним пристроєм як функція кута φ , а потім за формулою (7.4) записується також як функція λ . Утворені максимуми в цьому разі повинні відповідати певним елементам. Недоліком СХД є різноманітність ліній спектра, тому що відповідно до формули (7.4) для кожної емітованої рентгенівської лінії крім рефлексу першого порядку, може з'явитися лінія порядку $n > 1$. Роздільна здатність спектрометра хвильової дисперсії $\Delta\lambda/\lambda \approx 10^{-3} - 10^{-4}$.

Принципова блок-схема спектрометра VRA-20 наведена на рис. 7.18.

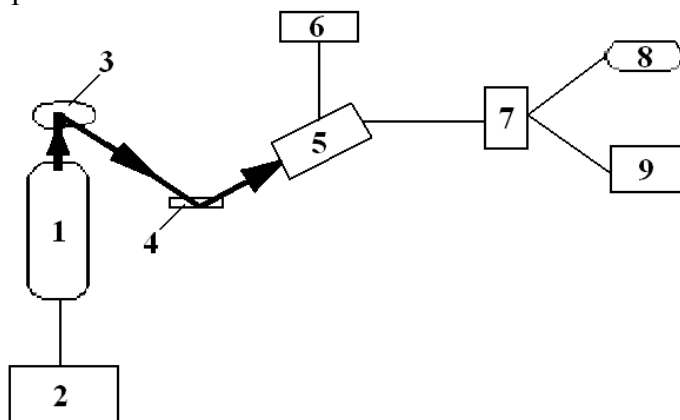


Рисунок 7.18 – Принципова блок-схема рентгенівського всехвильового спектрометра VRA-20

Потужний потік випромінювання встановленої в спектрометрі рентгенівської трубки (1), на яку подається напруга від високоевольтного джерела (2) і яка охолоджується проточною водою, падає на досліджуваний об'єкт (3) і збуджує в ньому його власне флуоресцентне рентгенівське випромінювання. Це випромінювання потрапляє в кри-

тал-дифракційний пристрій (4), де «відбивні» площини монокристала-аналізатора розташовуються щодо пучка флуоресцентного випромінювання під кутом, що відповідає умові Вульфа-Брегга, і виділяють із пучка лише одну довжину хвилі, що відповідає цій умові. Якщо плавно змінювати орієнтацію кристал-аналізатора щодо рентгенівського пучка, то можна отримати спектральний розподіл падаючого випромінювання. Фотони рентгенівського випромінювання з виділеною довжиною хвилі реєструються лічильником (5), на який подається напруга від блока живлення (6). Фотони, зареєстровані у вигляді електричних імпульсів, підсумовуються за вказаний проміжок часу в запам'ятовувальному пристрої (7) і можуть бути виведені на табло (8) або на друк (9).

7.5.2. Енергетичний дисперсійний спектрометр

Енергетичний дисперсійний спектрометр (ЕДС) складається в основному з кремнієвого напівпровідникового детектора, підсилювача і багатоканального аналізатора (рис. 7.19).

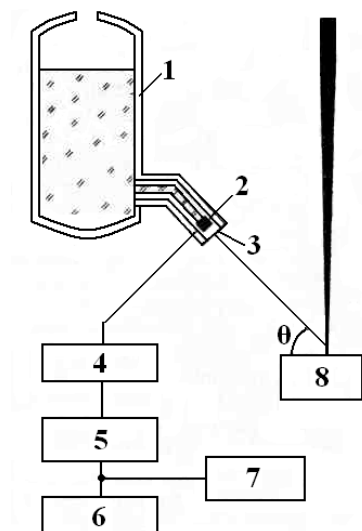


Рисунок 7.19 – Принципова схема енергетичного дисперсного спектрометра:

1 – рідкий азот; 2 – детектор; 3 – вхідне вікно (берилій), 4 – підсилювач; 5 – багатоканальний аналізатор; 6 – обчислювальний пристрій; 7 – індикатор даних; 8 – зразок

За своїм принципом детектор – це кремнієвий діод, у якого через дифузію Лі виходить широка область *p-n*-переходу.

Аналогічно тому, як працює діод у замикальному напрямку, через детектор спочатку струм не йде. Якщо рентгенівські кванти потрапляють у детектор, вони можуть в області *p-n*-переходу, завдяки іонізації, утворити пару електрон-дірка, число яких пропорційне енергії квантів. У результаті на виході детектора утворюються сигнали, пропорційні енергії рентгенівського випромінювання, які посилюються наступним підсилювачем. Потім ці імпульси потрапляють у багатоканальний аналізатор. Тут вони отримують номер пропорційно енергії та вносяться в пам'ять відповідного каналу. Обсяг пам'яті може бути відтворений на екрані, що дає можливість здійснювати перегляд усього спектра. Великою перевагою енергетичних дисперсійних спектрометрів є те, що енергія всіх падаючих квантів може бути оброблена одночасно.

Унаслідок цього для зняття рентгенівського спектра потрібно всього лише кілька хвилин, у той час як під час роботи зі спектрометрами хвильової дисперсії необхідно затратити на ту саму операцію одну чи кілька годин. Недоліком ЕДС є приблизно на порядок менша енергетична роздільна здатність порівняно із СХД. Приблизно на два порядки більша порівняно із СХД чутливість ЕДС дозволяє працювати зі струмами до 10^{-11} А, у той час як для СХД потрібні струми приблизно 10^{-8} А. Завдяки цьому можна підвищити роздільну здатність мікрозонда і тим самим зменшити термічне навантаження на зразок. Кремнієвий напівпровідниковий детектор зазвичай має вузьке берилієве вікно, що захищає від забруднення маслом із дифузійного насоса. Це призводить до того, що довгохвильове рентгенівське випромінювання інтенсивно поглинається і тому не можна ідентифікувати елементи з порядковим но-

мером $Z < 11$. У зв'язку з цим при аналізі легких елементів (наприклад, O, N, C) необхідно використовувати спектрометри хвильової дисперсії.

Як правило, ЕДС є аналітичною приставкою растрового електронного мікроскопа (рис. 7.20).



Рисунок 7.20 –
Растровий електронний мікроскоп Quanta 600 FEG

Комплексна система мікроаналізу растрового електронного мікроскопа містить енергодисперсійний спектрометр, спектрометр хвильової дисперсії і приставки для аналізу структури та текстури кристалічних матеріалів методом дифракції відбитих електронів. Управління спектрометром та обробка вимірювань проводяться за допомогою програмного забезпечення (рис. 7.21).

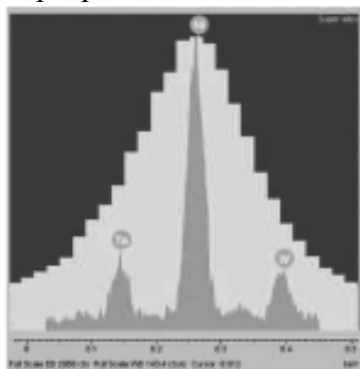


Рисунок 7.21 – Порівняння спектрів, отриманих на ЕДС (світлий) і СХД (сірий)

7.6. Рентгеноспектральний мікроаналіз

Рентгеноспектральний мікроаналіз є локальним рентгеноспектральним аналізом, що дозволяє якісно і кількісно аналізувати мікрооб'єми порядку декількох кубічних мікрометрів. Порушення рентгенівського випромінювання у зразку здійснюється за допомогою тонко сфокусованого пучка електронів, енергія яких визначає величину аналізованого об'єму.

Принципова схема рентгеноспектрального мікроаналізатора наведена на рис. 7.22.

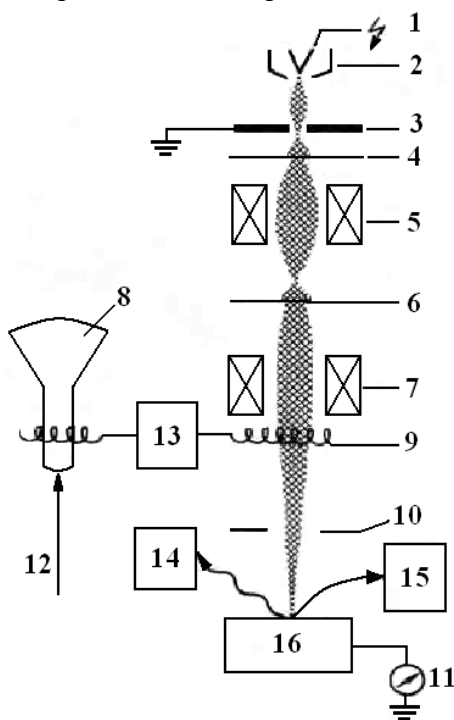


Рисунок 7.22 – Принципова схема рентгеноспектрального мікроаналізатора: 1 – катод; 2 – циліндр Венельта; 3 – анод; 4 – конденсорна діафрагма; 5 – конденсорна лінза; 6 – об'єктивна діафрагма; 7 – об'єктивна лінза; 8 – кінескоп; 9 – відхильні котушки; 10 – детектор відбитих електронів; 11 – детектор поглинених електронів; 12 – рентгенівський або електронний сигнал; 13 – генератор розгортки; 14 – рентгенівський спектрометр; 15 – детектор вторинних електронів; 16 – зразок

Центральною ланкою рентгеноспектрального аналізатора є колона електронного мікроскопа, що служить для отримання тонко сфокусованого електронного променя. У верхній частині колони знаходиться електронна гармата. Зазвичай вона складається з вольфрамового голчастого катода, який емітує електрони внаслідок термоемісії. Крім того, до неї входить циліндр Венельта, який відносно катода має негативний потенціал ~ 100 В, він регулює потік електронів, а також анод, що прискорює емітовані електрони і надає їм необхідну енергію. Завдяки своєрідній формі циліндр Венельта створює пучок електронів у безпосередній близькості від анодної діафрагми – так званого кросовера, що має діаметр від 20 до 50 мкм. Електронна оптика, що складається з двох або трьох магнітних лінз і системи діафрагм, зменшує кросовер на необхідний діаметр променя і фокусує його на поверхні об'єкта. Знизу до колони електронного мікроскопа примикають камера зразка і шлюз, який служить для введення зразка в систему, що знаходиться у вакуумі $\sim 10^{-3}$ Па. У камері зразка знаходиться гоніометр, що забезпечує пересування зразка в трьох напрямках. Хороший гоніометр забезпечує також нахил об'єкта щодо оптичної осі системи (осі z) і обертання зразка. Крім гоніометра, для руху об'єкта в камері зразка знаходяться детектори відображених, вторинних і поглинених електронів, а також система під'єднання спектрометрів хвильової дисперсії та енергетичного дисперсійного спектрометра. Вбудований світловий мікроскоп дозволяє вести спостереження за зразком під час аналізу.

Умовою коректного аналізу є ретельна підготовка зразка, яка виключає появу помилок унаслідок можливого проникнення полірування матеріалу, залишків шліфувальної маси або утворення продуктів корозії при травленні. Для вирішення проблеми потрібні ретельна підготовка і програмування.

7.6.1. Підготовка зразків

Для рентгеноспектрального мікроаналізу можуть бути підготовлені зразки за допомогою звичайних металографічних методів шліфування та полірування. Щоб уникнути занадто сильного нагрівання зразка, потрібно застосовувати шліфування мокрим способом. Полірування необхідно виконувати виключно механічно, оскільки при хімічному поліруванні виникає небезпека збагачення або збіднення компонентів поверхні внаслідок селективного травлення. Для того, щоб відшукати необхідне місце на зразку в рентгеноспектральному мікроаналізаторі, можна після полірування слабо протравити зразок і зазначити необхідні місця відбитками мікротвердості або коловим маркуванням. Потім зразок потрібно знову переполірувати до такої міри, коли травлення зникає, а маркування залишається.

Напилення зразка після металографічної підготовки для підвищення поверхневої провідності, як правило, не потрібне, оскільки металеві зразки відрізняються високою електропровідністю. Лише в тому разі, якщо зразок містить неелектропровідні включення, може виникнути необхідність напилення графіту, алюмінію або міді.

У будь-якому разі досліджуваний зразок повинен бути ідеально чистим. Ця вимога стосується як растрової електронної мікроскопії, так і рентгеноспектрального мікроаналізу. Якщо виявиться необхідність у додатковому очищенні поверхні зразка, то для цього використовують спеціальні промивальні речовини, в тому числі очищення із застосуванням ультразвуку.

7.6.2. Якісний аналіз

Аналіз хімічного складу зразка поділяється на дві стадії. Перша стадія – **якісний аналіз** – полягає у визначенні кількості та типу елементів, що перебувають у досліджуваній ділянці зразка. Потім виконується **кількісний аналіз**

із визначенням концентрації цих елементів у цій ділянці зразка. Якщо зразок має декілька фаз, хімічний склад яких невідомий, потрібно виконати якісний аналіз кожної фази. При великій кількості задач для з'ясування картини досить виконати лише якісний аналіз.

При практичному виконанні аналізу на досліджуване місце зразка напрямляють електронний зонд і рентгенівський спектр, що емітується зразком, реєструється спектрометром хвильової дисперсії чи енергетичним дисперсійним спектрометром. Цей спосіб належить до точкового методу якісного аналізу. Віднесення ліній рентгенівського спектра до відповідних елементів у сучасних приладах виконується обчислювальним пристроєм, у приладах попереднього покоління цю операцію проводили за таблицями. У разі необхідності якісний аналіз може бути доповнений точковим методом кількісного аналізу.

7.6.2.1. Аналіз розподілу елементів

Рентгеноспектральний мікроаналіз є високоефективним методом дослідження розподілу елементів. Аналіз розподілу елементів може бути виконаний у якісному, напівкількісному і кількісному видах при безперервному або дискретному режимах вимірювання. Зрозуміло, кількісний вимір елементів може бути лише дискретним при виконанні відповідного числа аналізів точковим методом.

7.6.2.2. Лінійний аналіз

Якщо потрібно визначити розподіл елементів уздовж заданої витягнутої ділянки, наприклад, під час дослідження ліквіаційних ділянок, у загальному випадку можуть бути використані три методи дослідження: електронний лінійний аналіз, безперервний механічний лінійний аналіз, дискретний механічний лінійний аналіз шляхом зіставлення результатів точкового аналізу.

При *електронному лінійному аналізі* за допомогою відхильної котушки електронний зонд рухається уздовж лінії по нерухомому зразку, а інтенсивність рентгенівського випромінювання досліджуваного елемента подається як функція просторових координат на екрані приладу. Сканування зразка і растрове зображення на екрані відбуваються синхронно. Недоліком електронного лінійного аналізу є обмежена величина сканувальної ділянки на рівні 500 мкм і недотримання умов Роланда внаслідок занадто великого відхилення електронного променя від нормального положення, особливо при малих збільшеннях, що викликає втрати інтенсивності й уявну зміну концентрації.

При *безперервному механічному лінійному аналізі* зразок рухається за заданою траєкторією з допомогою синхронного двигуна, в той час як електронний зонд нерухомий. Інтенсивність рентгенівського випромінювання аналізованого елемента реєструється як функція положення точки самописним пристроєм. Швидкість руху зразка зазвичай варіюється в межах від 1 до 500 мкм/хв, що дає можливість знайти оптимальний варіант для будь-якої аналітичної задачі. У звичайному випадку при механічному лінійному аналізі реєструється розподіл густини струму на зразку. У результаті можна неодноразово повторювати вимірювання, дотримуючись відтворюваності орієнтації зразка.

Оскільки інтенсивність характеристичного рентгенівського випромінювання є функцією концентрації, діаграма якісно відтворює зміни концентрації аналізованого елемента. При використанні відповідних еталонів можна задати масштаб концентрації, що дозволяє напівкількісно оцінити зміну концентрації. У сучасних мікрозондах, оснащених обчислювальними пристроями, лінійний аналіз виконується майже виключно методом так званого крокового сканування (step - scan), тобто шляхом послідовного проведення

точкового аналізу. При цьому в обчислювальний пристрій вводяться початкова точка профілю, число кроків, ширина кроку, а також тривалість вимірювання в кожній точці. Після стартової команди прилад виконує завдання самостійно. Залежно від типу застосовуваної програми видається інтенсивність або кількісний результат. Відповідні програми дозволяють автоматично реєструвати отримані результати.

7.6.2.3. Аналіз за площами

Найбільш часто використовуваний метод аналізу розподілення елементів на площині полягає в отриманні рентгенівського растрового зображення. Ці зображення дають швидкий, якісний огляд розподілу елементів у зразку. За допомогою растрового принципу електронний зонд сканує квадрат на поверхні зразка. Характеристичне рентгенівське випромінювання, що виникає при скануванні об'єкта, звичайним способом обробляється в спектрометрі, детекторі, підсилювачі та аналізаторі. Імпульс напруги на виході аналізатора передається на кінескоп, де він за допомогою циліндра Венельта викликає появу світлих і темних ділянок зображення. У той момент, коли сигнал надходить на кінескоп, на екрані з'являється світла точка. Отримувати таким методом рентгенівське растрове зображення містить інформацію про розподіл елементів на аналізуючій ділянці зразка. Щільність точок є мірою концентрації досліджуваного елемента (рис. 7.23).

Інша можливість оцінки розподілу елементів за площею полягає в тому, що досліджувана поверхня зразка сканується по точках, тобто виконується покрокове сканування. Попередньо можуть бути задані ширина кроку та розмір досліджуваної поверхні. Сам аналіз виконується якісно або кількісно.

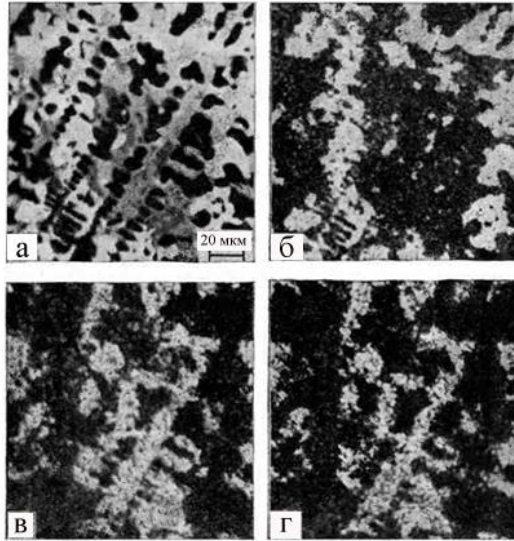


Рисунок 7.23 – Зображення сплаву, що містить Ni, In, Sm і Hf, отримане за допомогою відбитих електронів і рентгенівського випромінювання: а – відбиті електрони – контраст, що залежить від порядкового номера; можна розрізнити чотири фази; б – HfL_α -випромінювання; в – SmL_α -випромінювання; г – InL_α -випромінювання

7.6.3. Кількісний аналіз

Принцип кількісного рентгеноспектрального мікроаналізу полягає в тому, що інтенсивність емітованого характеристичного рентгенівського випромінювання елементів, що містяться на аналізованій ділянці, є мірою їх концентрації.

Вміст елемента розраховується з відношення інтенсивності на зразку та стандарті з відомою концентрацією елемента, що визначається, в останньому. Для врахування відмінностей у складі зразка і стандарту вводиться поправка на матричні ефекти (під матрицею тут мають на увазі речовину, в якій знаходиться елемент, що аналізується).

Безпосередня помилка вимірювання визначає ступінь відтворюваності аналізу і залежить від різних факторів. Зокрема, на неї впливають такі чинники: статистика імпульсів; помилка підрахунку; накладення ліній; стабільність електроніки; процеси, що забруднюють зразок; підготовка зразка; геометричні розміри зразка; процеси нагрівання, випаровування і дифузії у зразку при електронному бомбардуванні.

Дослід показує, що стандартне відхилення, викликане спільним впливом вищеназваних факторів, приблизно у 2–3 рази вище, ніж стандартне відхилення, що визначається статистикою імпульсу. У звичайному випадку при аналізі не занадто малих концентрацій відтворюваність оцінюється величиною 0,5 %.

7.7. Оже-електронна спектроскопія

Ефект, на якому базується **оже-електронна спектроскопія (ОЕС)**, був відкритий у 1925 році французьким фізиком П'єром Оже (звідси і назва методу). Суть його полягає в такому. Оже-процес можна розділити на дві стадії. Перша – іонізація атомів зовнішнім випромінюванням (рентгенівським, швидкими електронами, іонами) з утворенням вакансії на одній із внутрішніх оболонок. Такий стан атома нестійкий, і на другій стадії відбувається заповнення вакансії електроном одного з верхніх рівнів енергії атома. Виділена при цьому енергія може бути випущена у вигляді кванта характеристичного рентгенівського випромінювання, але може бути передана третьому атомному електрону, який в результаті вилітає з атома, тобто спостерігається оже-ефект.

На рис. 7.24 показано фрагмент електронної структури атома, до складу якого входять три електронні рівні (позначені як K , L_1 , L_2), частково або повністю зайняті електронами.

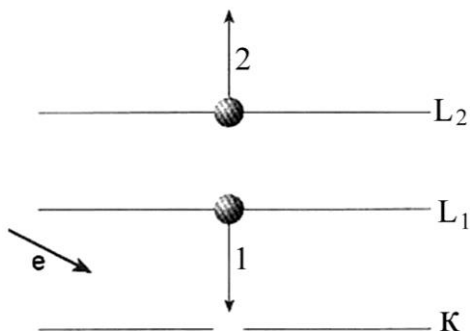


Рисунок 7.24 – Схематичне зображення оже-процесу в атомі

Якщо атом обстрілюється прискореними електронами e , енергія яких вища за потенціал іонізації рівня K , то існує ймовірність іонізації цього рівня, унаслідок чого на ньому утворюється вакансія (позначена світлим кружком). Такий стан є енергетично не вигідним для атома, тому через деякий час вакансія заповнюється за рахунок переходу електрона з вищого рівня L_1 (перехід позначений стрілкою 1). При цьому виділяється енергія, що дорівнює різниці енергій зв'язку електрона на рівнях K і L_1 . Надалі процес може йти двома шляхами: або буде випущений рентгенівський фотон, або ця енергія безвипромінювальним способом буде передана іншому електрону, що знаходиться, наприклад, на рівні L_2 . Якщо цієї енергії буде достатньо, то відбудеться іонізація рівня L_2 , внаслідок чого буде випущений електрон (стрілка 2 на рис. 7.24). Реалізація другої можливості і є власне **оже-процес**, а електрон, що імітується називають, **оже-електроном**. Виявляється, що, вимірявши енергію такого електрона, можна визначити, якому елементу періодичної таблиці хімічних елементів відповідають обстріляні електронним пучком атоми. Така можливість пояснюється тим, що енергія оже-електронів не залежить від енергії бомбардування електронів, а визначається лише електронною структурою атомів.

Головною перевагою ОЕС порівняно з багатьма іншими методами є дуже мала глибина аналізу, що робить цю методику придатною для дослідження поверхні.

7.7.1. Реалізація методу

Якщо оже-ефект був відкритий у 1925 році, то перші прилади, в яких він був використаний для дослідження поверхні, з'явилися лише в 60-х роках ХХ століття. На рис. 7.25 наведена блок-схема оже-спектрометра.

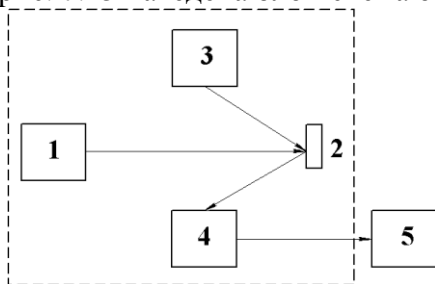


Рисунок 7.25 – Блок-схема оже-спектрометра: 1 – джерело первинних частинок (електронів, фотонів, іонів); 2 – досліджуваний зразок; 3 – іонна гармата для пошарового розпилення зразка; 4 – енергетичний аналізатор електронів; 5 – система реєстрації та обробки даних. Пунктиром обведена вакуумна частина приладу

Вимоги до вакууму залежать від конкретного завдання. Наприклад, якщо досліджується хімічний склад чистої поверхні зразка, то (як і в методі РФЕС) вакуум повинен бути не гірший за 10^{-7} – 10^{-8} Па. Якщо ж вивчається адсорбція газів на поверхні твердого тіла, то верхня межа тиску в камері залежить від роду газу, ймовірності електричних пробіїв у газі і обмежений зростаючим із зростанням тиску розсіюванням електронів на молекулах газу.

Досліджуваний зразок поміщають у вакуумну камеру й опромінюють електронними пучками первинних частинок, джерелами яких є електронна гармата, рентгенівська трубка та іонна гармата; вони повинні забезпечувати потоки частинок, інтенсивність яких достатня для емісії оже-

електронів у кількості, надійно реєстрованій вимірною апаратурою. Електронні та іонні пучки легко фокусуються, їх можна розгорнути в растр по поверхні зразка (сканвальні оже-спектрометри), що дозволяють вивчати розподіл по поверхні зразка атомів різних хімічних елементів з високим просторовим дозволом (~ 30 нм).

Основний вузол оже-спектрометра – енергоаналізатор оже-електронів. Найчастіше використовуються електростатичні аналізатори з поздовжніми і поперечними енергетичними полями (рис. 7.26). В аналізаторах першого типу напрямку електричного поля і руху електронів збігаються. До цього типу аналізаторів належить багатосітковий аналізатор із гальмувальним полем (рис. 7.26 а), в ньому максимальна енергія електронів, що потрапляють на колектор аналізатора, визначається за затримувальним потенціалом на сітках 3.

В аналізаторі другого типу (з дисперсією за енергією) електрон рухається в поперечному електричному полі по колу, радіус якого залежить від його енергії (рис. 7.26 б, в, г, д). Виділивши з допомогою діафрагм траєкторію певного радіуса і реєструючи струм електронів, що рухаються по цій траєкторії залежно від напруженості електричного поля (змінюючи різницю потенціалів між зовнішніми і внутрішніми електродами 3 аналізатора), вимірюють розподіл електронів за енергіями. До аналізаторів такого типу належить, наприклад, 127-градусний циліндричний аналізатор Юза-Рожанського (рис. 7,26 б), плоске (рис. 7.26 в), циліндричне (рис. 7.26 г) і сферичне (рис. 7.26 д) дзеркала 3. Вони забезпечують чутливість на два порядки вищу порівняно з багатосітковим аналізатором із гальмівним полем, проте останній дозволяє поєднувати методи оже-спектроскопії з дифракцією повільних електронів, що дає можливість поряд із елементарним складом приповерхне-

вих шарів монокристалічних зразків отримувати відомості про їх кристалічну структуру.

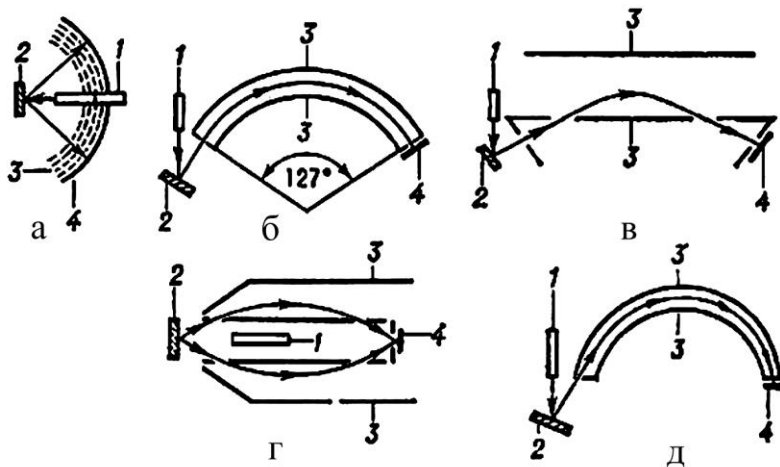


Рисунок 7.26 – Енергоаналізатори оже-електронів із поздовжнім (а) і поперечним (б, в, г, д) електричними полями: а – чотирисітковий аналізатор із гальмівним полем; б – 127-градусний аналізатор Юза-Рожанського; в, г – плоскі, циліндричні дзеркала; д – сферичний дефлектор. 1 – джерело первинних частинок; 2 – зразок; 3 – електроди аналізатора – сітки (а), циліндричні (б, г), плоскі (в), сферичні (д) поверхні; 4 – колектор електронів – сферичний електрод (а) або електронний помножувач (б, в, г, д)

7.7.2. Отримання енергетичного спектра

У методі ОЕС досліджувана пласка поверхня зразка опромінюється сфокусованим пучком первинних електронів з енергією 3–25 кеВ, при цьому аналізується енергетичний спектр вибитих у вакуум вторинних електронів. Для виявлення оже-електронів необхідно вмти виділяти електрони, що знаходяться в дуже вузькому інтервалі енергій. В оже-спектроскопії найчастіше використовують електроста-

тичні аналізатори, наприклад типу «циліндричне дзеркало». На рис. 7.27 наведене схематичне зображення такого аналізатора, що дозволяє зрозуміти принцип його дії. Однчасно із цим показаний зразок 1, що бомбардується прискореними електронами, який в даному випадку є джерелом вторинних електронів, у тому числі й оже-електронів. Основними елементами аналізатора служать два металеві коаксіальні циліндри 2 і 3 із радіусами r_1 та r_2 . Внутрішній циліндр зазвичай заземлюють, а на зовнішній подається негативний (щодо землі) потенціал, який може бути змінний у досить широких межах. Таким чином, між циліндрами формується аналізуюче поле. Вторинні електрони через спеціальні входні вікна у внутрішньому циліндрі потрапляють у це поле і під час свого руху відхиляються до осі циліндра.

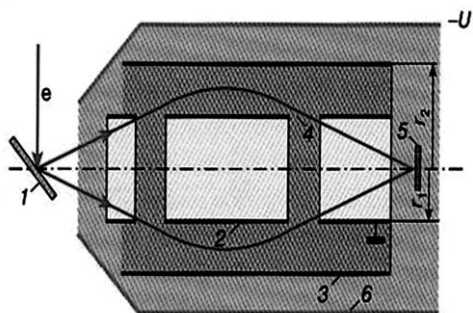


Рисунок 7.27 – Схематичне зображення енергоаналізатора типу «циліндричне дзеркало»: 1 – зразок, 2 – внутрішній циліндр; 3 – зовнішній циліндр; 4 – вікна для входу і виходу електронів; 5 – колектор; 6 – магнітний екран

При деякому значенні потенціалу U на зовнішньому циліндрі лише електрони з енергією E проходять у вихідні вікна у внутрішньому циліндрі й потрапляють на колектор. Зміна потенціалу U призведе до того, що на колекторі бу-

дуть збиратись електрони з іншим значенням енергії. Якщо здійснити повільну розгортку напруги між циліндрами, то буде записаний безперервний спектр вторинних електронів. Це сильно спрощений опис принципу роботи аналізатора. Насправді рух електронів відбувається за досить складними траєкторіями, а реєструються електрони не з фіксованою енергією (навіть при $U = const$), а в деякому інтервалі енергій, який визначається конструкцією аналізатора, якістю його виготовлення та іншими факторами. Цей інтервал визначає енергетичну роздільну здатність аналізатора, тобто мінімальну відстань між двома найближчими піками в спектрі, які ще можуть бути помітними.

Для ілюстрації методу ОЕС наведемо один приклад (рис. 7.28), де зображений спектр оже-електронів (у диференційованому вигляді), отриманий від поверхні зразка з нержавіючої сталі, до складу якої входять Fe, Ni і Cr. Бачимо, що у хрому є два, а у заліза три оже-піки. Для розрахунку були використані найбільш інтенсивні лінії заліза та хрому та одна-єдина лінія нікелю (ці лінії на рисунку позначені зірочками).

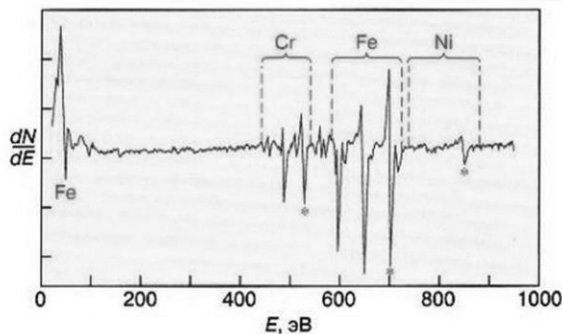


Рисунок 7.28 – Спектр оже-електронів від поверхні нержавіючої сталі

У результаті розрахунку отримано такі концентрації компонентів у відносних одиницях: Fe 0,68 (0,702), Ni 0,09 (0,093), Cr 0,22 (0,205). У дужках вказані справжні концентрації компонентів нержавіючої сталі. Наведений приклад наочно свідчить про те, що за допомогою методу ОЕС до-

силь швидко і з точністю може бути проведений елементний аналіз приповерхневих шарів твердих тіл. Головна перевага оже-електронної спектроскопії полягає в можливості виявлення малих домішок на поверхні (точніше, в шарі товщиною $\sim 0,5\text{--}1,0$ нм). У масовому вимірюванні чутливість методу становить $< 10\text{--}14$ г. Якщо розподілити настільки малу кількість речовини на поверхні в один шар атомів, то вона відповідатиме лише 10^{-3} моношару.

7.7.3. Застосування оже-спектроскопії

Традиційні галузі застосування ОЕС – вивчення процесів адсорбції і десорбції на поверхнях твердих тіл, корозії, явищ, що відбуваються при поверхневому гетерогенному каталізі, контроль за чистотою поверхні в різних технологічних процесах. З появою сканувальних оже-спектрометрів ОЕС широко використовується і в мікроелектроніці, в тому числі для виявлення причин відмови різних елементів мікросхем.

ОЕС дозволяє визначати елементний склад приповерхневої області зразка і двовимірний розподіл елементного складу по поверхні. У поєднанні з пошаровим іонним травленням зразка іонами інертних газів ОЕС дозволяє отримувати інформацію про глибинний розподіл елементів у зразку. Основні програми ОЕС: елементний аналіз, двовимірні картини елементного складу поверхні, глибинний профільний аналіз елементного та хімічного складу зразка. ОЕС знаходить різноманітне застосування в матеріалознавстві конструкційних та електронних матеріалів і структур, у дослідженні явищ на гетерофазних кордонах.

7.7.4. Технічні характеристики оже-електронних спектрометрів

Основні технічні характеристики оже-електронних спектрофотометрів наведені в табл. 7.1. На рисунках 7.29–

7.30 наведені фотографії оже-електронних спектрофотометрів

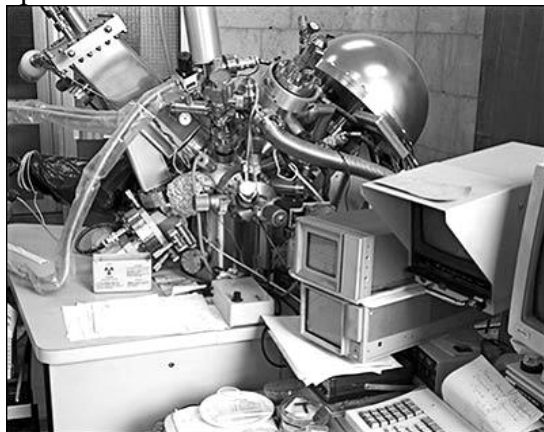


Рисунок 7.29 – Оже-електронний спектрофотометр-оже-мікрозонд JAMP-10S (JEOL, Японія)

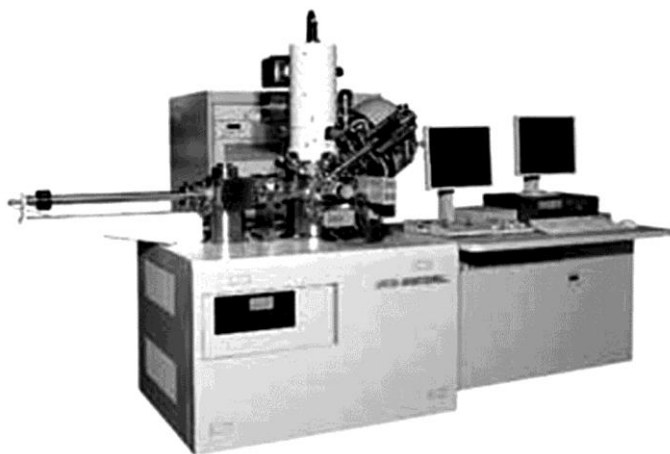


Рисунок 7.30 – Оже-мікрозонд JAMP-9500F, що поєднує в собі властивості високоточного оже-аналізатора з енергетичною роздільною здатністю ($\Delta E/E = 0,05\%$) і растрового електронного мікроскопа з роздільною здатністю у вторинних електронах не гірше за 3 нм на 24-міліметровому робочому відрізку

Таблиця 7.1 – Основні технічні характеристики оже-електронного спектрофотометра

Характеристика	Опис, величина, значення
Первинні частинки	Рентгенівські фотони з енергіями 1,2 і 1,5 кеВ
	Монохроматизоване рентгенівське випромінювання з енергією 1,5 кеВ
	Електрони з енергіями 0,5–5 кеВ
Вторинні частинки	Електрони
Визначаючі елементи	Від Li до U
Чутливість	Аж до поверхневих концентрацій $\sim 10^{13}$ атом/см ² і об'ємних концентрацій $\sim 10^{19}$ атом/см ³
Роздільна здатність	В режимі ЕСХА близько 100 мкм, у режимах ОЕС і СХПЕЕ близько 10–30 мкм
Інформаційна глибина	0,5–3 нм
Глибина іонного профілювання	До 1 мкм
Роздільна здатність по глибині при іонному профілюванні	До 1 нм
Досліджувані матеріали	Твердотілі матеріали, сумісні з умовами надвисокого вакууму мас-спектрометра: метали, напівпровідники, діелектрики, полімери, органічні матеріали без істотного рівня газовиділення у вакуумі
Вимоги до зразків	Зразки повинні мати плоску поверхню, максимальний розмір зразка не більше 10x10 мм ² , мінімальний – не менше 2x3 мм ² , товщина зразків – не більше 10 мм

7.8. Мессбауерівська спектроскопія

7.8.1. Основи мессбауерівської спектроскопії

Ефект Мессбауера – це метод вимірювання ядерної фізики, який може бути використаний при вирішенні широкого кола питань у галузі фізики металів і металознавства. Діапазон застосування цього методу простягається від дослідження атомних і магнітних структур (явища упорядкування, фазові переходи) до різноманітних аналітичних завдань. При визначенні залишкового аустеніту цей метод дає можливість кількісного аналізу з точністю до 1 %.

Для заліза межі чутливості, виявлені при стандартних експериментах, знаходяться в області $\sim 10\%$. При спеціальних експериментах можна домогтися чутливості порядку десятитисячних часток відсотка. Оптимальною формою зразка є фольга товщиною 20–50 мкм і площею в декілька квадратних сантиметрів. Виготовлення зразка здійснюється шляхом поєднання механічного та хімічного зтоншення. Опромінена поверхня зразка становить $\sim 1 \text{ см}^2$, за необхідності може бути збільшена або зменшена. Якщо приготувати такі зразки неможливо, то можна без значного ускладнення експерименту проводити вимірювання на компактних зразках з максимально пласкою поверхнею площею в кілька квадратних сантиметрів. Основна сфера застосування мессбауерівської спектроскопії – це розроблення нових матеріалів і технологій.

Основою ефекту Мессбауера є те, що атомні ядра, що випромінюють або поглинають γ -кванти, вбудовані в кристалічну ґратку твердого тіла. Тоді виникає відома ймовірність того, що випромінювання або поглинання буде проходити без віддачі. Імпульс p , що передається під час випромінювання, або поглинання γ -кванта, сприймається в цьому разі кристалом у цілому.

Для експериментального доведення ефекту Мессбауера (рис. 7.31) беруть джерело γ -променів Q і поглинач A .

Джерело і поглинач повинні бути твердими тілами. За дуже тонким поглиначем розташовується лічильник, що реєструє отримані γ -кванти.

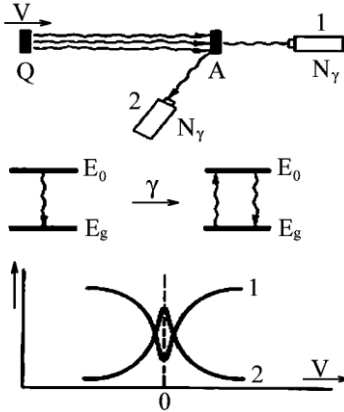


Рисунок 7.31 – Експериментальне доведення ефекту Мессбауера:

1 – на провіт; 2 – на відображення (розсіювання)

Вимірюють інтенсивність випромінювання в детекторі як функцію швидкості джерела щодо поглиначя (рис. 7.31). Експеримент Мессбауера можна проводити не лише на провіт, тобто при розташуванні детектора за поглиначем (рис. 7.31, детектор 1), але і на відображення (рис. 7.31, детектор 2). При цьому детектор 2 реєструє випромінені після резонансного поглинання в поглиначі γ -кванти (так звана резонансна флуоресценція). Якщо умова резонансу не виконується, тобто $E_\gamma \neq E_0$, то γ -кванти із джерела, що досягають поглиначя, не поглинаються в резонанс і швидкість рахунку на детекторі 2 мала. Коли ж умова резонансу виконується ($E_\gamma = E_0$), швидкість рахунку на детекторі 2 зростає. Типи спектрів для роботи на провіт і на відбиття теж наведені на рис. 7.31. Методика на відображення має ту перевагу, що дозволяє використовувати і товсті зразки, провітити які неможливо.

Як і будь-який ефект, що виникає у твердому тілі, ефект Мессбауера залежить від кристалічної структури

речовини, температури і навіть наявності найдрібніших домішок.

Для надтонкої структури може бути використаний **ефект резонансного поглинання**. У таких експериментах радіоактивні ядра в збудженому стані мають джерело випромінювання, а ядра того самого ізотопу в основному стані мають поглинач випромінювання. Вимірюється інтенсивність гамма-випромінювання, що пройшло через поглинач. Для спостереження резонансного поглинання гамма-квантів (ефекту Мессбауера) використовується спеціальний прилад, мессбауерівський спектрометр, схематично зображений на рис. 7.32.

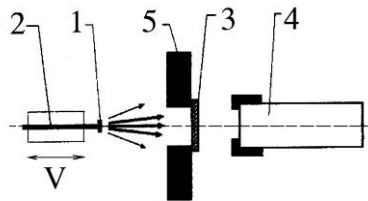


Рисунок 7.32 – Схема експерименту зі спостереження резонансного поглинання гамма-квантів: 1 – радіоактивне джерело; 2 – шток вібратора; 3 – мессбауерівський поглинач; 4 – детектор; 5 – коліматор

Класична схема мессбауерівського спектрометра містить такі основні елементи: джерело випромінювання, поглинач, систему руху джерела відносно поглинача і детектор (рис. 7.33).



Рисунок 7.33 – Спрощена схема мессбауерівського спектрометра

Джерело гамма-квантів за допомогою механічного або електродинамічного пристрою приводиться в зворотно-поступальний рух зі швидкістю v щодо поглинача. За допомогою детектора гамма-випромінювання вимірюється залежність від швидкості v інтенсивності потоку гамма-квантів, що пройшли через поглинач. Усі експерименти зі спостереження мессбауерівських спектрів зводяться до спостереження залежності поглинання (рідше – розсіяння) гамма-квантів у досліджуваному зразку від швидкості руху цього зразка щодо джерела.

7.8.2. Застосування методу мессбауерівської спектроскопії

За допомогою ефекту Мессбауера можна визначати час життя збуджених станів ядер і розміри самих ядер, точні величини магнітних і електричних полів біля випромінювачів-ядер, фононні спектри твердих тіл, хімічний зсув резонансного сигналу і так зване квадрупольне розщеплення.

Найбільшого розвитку у фізиці твердого тіла набули дослідження за допомогою ефекту Мессбауера магнітної структури і магнітних властивостей елементів, сполук, зокрема сплавів. Особливо відчутний прогрес у цьому напрямку було досягнуто в роботах із рідкоземельних елементів. Другим найважливішим напрямом досліджень стало вивчення динаміки кристалічної ґратки.

Однією з галузей застосування мессбауерівської спектроскопії є вивчення дифузійних процесів, а також пов'язаних із дифузією утворюваних нових фаз. Як приклад можна навести дослідження дифузійних процесів і утворення нових фаз при азотуванні сплавів заліза з хромом і вуглецем для отримання зносостійкого поверхневого шару (рис. 7.34–7.35). Експерименти проводили на трьох сплавах: із 8 % Cr, 1 % Cr і з 8 % Cr + 0,4 % C. Фольги із цих

сплавів товщиною 20 мкм азотували протягом 40, 60, 90 і 120 хвилин при температурі 570 °С, а потім знімали мессбауєрівські спектри при нормальній температурі. Спектри на рис. 7.34 а і 7.35 а належать до вихідного стану. Внаслідок заміщення атомів заліза атомами хрому відбувається розщеплення ліній, що особливо помітно на двох зовнішніх лініях. За співвідношенням інтенсивностей дублета лінії можна зробити висновок про вміст хрому в сплаві.

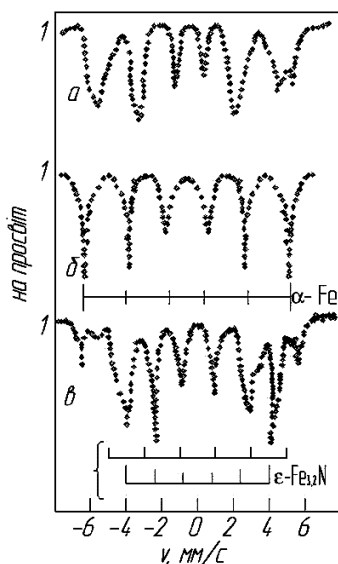


Рисунок 7.34 – Мессбауєрівські спектри азотованого сплаву заліза з 8 % Cr при тривалості азотування 0 (а), 60 (б), і 120 хвилин (в)

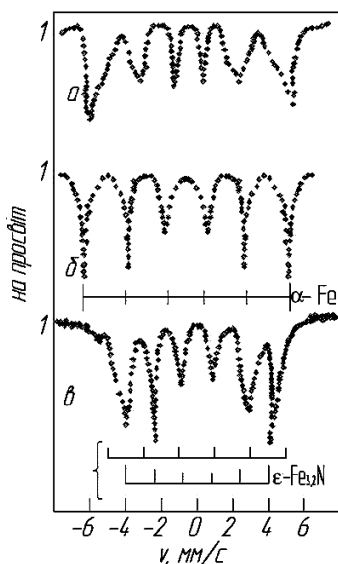


Рисунок 7.35 – Мессбауєрівські спектри азотованого сплаву заліза з 8 % Cr і 0,4 % С при тривалості азотування 0 (а), 40 (б), і 120 хвилин (в)

Зі зменшенням хрому в сплаві інтенсивність внутрішньої лінії дублета знижується. Для зразка, що містить 8 %

$Cr + 0,4 C$, по зовнішній лінії дублета можна зробити висновок, що його матриця містить менше хрому, ніж у сплаві без вуглецю. Це можна пояснити тим, що вуглець пов'язує частину хрому в карбіди. У цих карбідах хрому через відсутність у них заліза ефект Мессбауера не спостерігається і тому вони не дають мессбауерівських спектрів. З аналізу мессбауерівських спектрів можна зробити висновок, що зі зростанням тривалості азотування матриця збіднюється хромом. Спочатку утворюються нітриди хрому, які на мессбауерівському спектрі виявляються, поки матриці існують у вигляді чистого α -заліза (рис. 7.34 б і 7.35 б). Це вказує на більшу спорідненість азоту до хрому. Лише після того як хром повністю зв'язується азотом, починається утворення нітридів заліза, як наведено на спектрах для тривалості азотування 120 хвилин. На цих спектрах поряд із шестилінійним спектром заліза з'являються ще два шестилінійні спектри, викликані ϵ -нітридом заліза Fe_3N . Нітрид дає два шестилінійні спектри, оскільки атоми заліза в цій фазі займають два нееквівалентні місця в ґратці. За мессбауерівськими спектрами можна зробити висновок, що при азотуванні дифундуючий у зразок азот спочатку утворює тонкодисперсні розподілені нітриди хрому. Починається дифузійне тверднення. Потім від краю зразка всередину починає рости компактний шар нітриду заліза Fe_3N , причому він проростає в утворені нітриди хрому й оточує їх. Виходить так звана перехідна зона. З досліджень випливає, що розчинений у матриці хром відіграє істотну роль у дифузії азоту. Одночасно гальмується утворення із Fe_3N перехідної зони. Таким чином, азотування залізохромистих сплавів приводить до підвищення твердості в зоні дифузії під дією двох механізмів: по-перше, внаслідок твердіння по всій області дифузійного шару під дією виділення нітридів хрому, а по-друге,

через утворення відносно тонкої перехідної зони компактних нітридів заліза.

Якщо відносна інтенсивність (площа) спектра даної фази є мірою частки атомів заліза, що містяться в цій фазі, то мессбауерівську спектроскопію можна використовувати і для кількісного фазового аналізу. Для успішного проведення такого аналізу необхідно знати вміст заліза в досліджуваній фазі. Основною сферою застосування кількісного фазового аналізу за допомогою мессбауерівської спектроскопії є визначення залишкового аустеніту. Як при вимірах на просвіт, так і при вимірах на відбиття в разі кількісного визначення залишкового аустеніту досягається точність, однакова з точністю прецизійних рентгенівських досліджень. Якщо ж урахувати джерела похибок, викликаних впливами текстури і грубозернистістю, то мессбауерівська спектроскопія матиме перевагу порівняно з рентгенівськими методами.

Питання для самоперевірки

1. Предмет кількісної та якісної металографії.
2. У чому суть методу фотоелектронної спектроскопії (ФЕС)?
3. Види фотоелектронної спектроскопії.
4. Основні принципи різновидів ФЕС.
5. Визначення енергії зв'язку електронів під час проведення ФЕС.
6. Улаштування фотоелектронного спектрометра.
7. Підготовка зразків для електронної спектроскопії хімічного аналізу (ЕСХА).
8. Фотоемісія металів і її сутність.
9. Які дані можна отримати методом фотоелектронної спектроскопії?

10. Завдання, що вирішуються рентгеноспектральним мікроаналізом?
11. Основи електронно-зондового макроаналізу.
12. Принципова схема рентгеноспектрального мікроаналізатора.
13. Спектрометр хвильової дисперсії.
14. Принцип дії лінійного спектрометра.
15. Енергетичний дисперсійний спектрометр.
16. Підготовка зразків для рентгеноспектрального мікроаналізу .
17. Принципові основи якісного рентгеноспектрального мікроаналізу.
18. Принципові основи кількісного рентгеноспектрального мікроаналізу.
19. Основні положення оже-електронної спектроскопії.
20. Схематичне зображення оже-процесу в атомі.
21. Блок-схема оже-спектрометра.
22. Види енергоаналізаторів оже-електронів.
23. Застосування оже-спектроскопії.
24. Сутність ефекту Мессбауера.
25. Основи ефекту Мессбауера.
26. Принципи отримання мессбауерівських спектрів.
27. Експеримент Мессбауера на просвіт і на відбиття.
28. Вивчення дифузійних процесів за допомогою мессбауерівської спектроскопії.
29. Вивчення фазових процесів за допомогою мессбауерівської спектроскопії.
30. Спрощена схема мессбауерівського спектрометра.

РОЗДІЛ 8 ПРОСВІЧУВАЛЬНА ТА РАСТРОВА ЕЛЕКТРОННА МІКРОСКОПІЯ

Електронна мікроскопія – сукупність методів дослідження за допомогою електронних мікроскопів мікроструктури тіл (аж до атомно-молекулярного рівня), їх локального складу і локалізованих на поверхнях або в мікроб'ємах тіл електричних і магнітних полів. Електронну мікроскопію можна розділити на 3 групи:

- просвічувальна електронна мікроскопія (ПЕМ);
- просвічувальна електронна мікроскопія високої роздільної здатності (ВПЕМ);
- растрова електронна мікроскопія (РЕМ).

Якщо растрова електронна мікроскопія може пояснити, як відбулося руйнування в досліджуваному матеріалі виробу, як металева поверхня деталі відгукується на термопластичні впливи зовнішнього середовища, то просвічувальна електронна мікроскопія може пояснити, чому це відбувається, як цьому сприяє структурно-фазовий стан матеріалу.

8.1. Просвічувальна електронна мікроскопія

Просвічувальна електронна мікроскопія – різновид мікроскопії, в якій для одержання збільшеного зображення або дифракційної картини використовуються електрони, що пройшли через зразок.

Метод просвічувальної електронної мікроскопії дозволяє вивчати внутрішню структуру досліджуваних металів і сплавів, зокрема: визначати тип і параметри кристалічної ґратки матриці та фаз; визначати орієнтаційні співвідношення між фазою і матрицею; вивчати будову меж зерен; визначати кристалографічну орієнтацію окремих зерен, субзерен; визначати кути розорієнтування між

зернами, субзернами; визначати площини залягання дефектів кристалічної будови; вивчати щільність і розподіл дислокацій у матеріалах виробів; вивчати процеси структурних і фазових перетворень у сплавах; вивчати вплив на структуру конструкційних матеріалів технологічних факторів (прокатки, кування, шліфування, зварювання і т. д.). Усі перелічені вище завдання постійно трапляються в практичній діяльності дослідників металів і сплавів.

8.1.1. Пристрій ПЕМ

Просвічувальний електронний мікроскоп (ПЕМ) – це установка, в якій зображення від ультратонкого об'єкта (товщиною порядку 0,1 мкм) формується внаслідок взаємодії пучка електронів з речовиною зразка з подальшим збільшенням магнітними лінзами (об'єктивом) і реєстрацією на екрані. ПЕМ працює за схемою електронних променів, що проходять, на відміну від світлового металографічного мікроскопа, в якому зображення формується відбитими світловими променями. Джерело світла в електронному мікроскопі замінено на джерело електронів, замість скляної оптики використовуються електромагнітні лінзи (для заломлення електронних променів).

«Класичний» хід променя, що формує зображення, в електронному мікроскопі створюють об'єктивна, проміжна і проєкційна лінзи (рис. 8.1). Об'єктивна лінза проєктує у своїй задній фокальній площині електроннограму, а в площині зображення – перше проміжне зображення. Залежно від збудження проміжної лінзи (фокусування на одній із цих двох площин) на флюоресцентованому екрані виникає або дифракційна картина, або зображення структури, двоступінчасто передане проміжною і проєкційною лінзами. Щоб можна було варіювати збільшення в широких межах, у деяких приладах за об'єктивною лінзою роз-

міщуються 4 лінзи: дифракційна, проміжна і дві проєкційні.

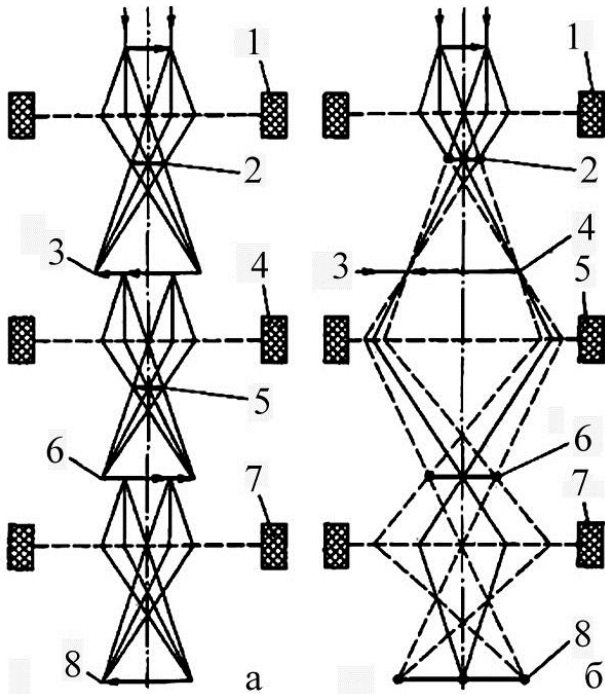


Рисунок 8.1 – Хід променів у трилінзовому електронному мікроскопі: а – хід променів під час формування зображення: 1 – об'єктивна лінза; 2 – апертурна діафрагма; 3 – одноступінчасте збільшене зображення; 4 – проміжна лінза; 5 – одноступінчаста утворена дифракційна картина; 6 – двоступінчасте збільшене зображення; 7 – проєкційна лінза; 8 – триступінчасте збільшене зображення; б – хід променів при дифракції електронів: 1 – об'єктивна лінза; 2 – дифракційна картина; 3 – селекторна діафрагма; 4 – проміжне зображення; 5 – проміжна лінза; 6 – одноступінчаста збільшена дифракційна картина; 7 – проєкційна лінза; 8 – двоступінчаста збільшена дифракційна картина

У такому разі дифракційна лінза, наступна за об'єктивною, формує одне із двох проміжних зображень. Об'єктивна лінза дає збільшення приблизно в 100 разів. Наступна за об'єктивною проміжна лінза перекидає проміжне зображення з невеликим збільшенням (зазвичай до 10 разів) в предметну площину проєкційної лінзи 7, а проєкційна лінза формує остаточне сильно збільшене зображення (проєкційна лінза дає збільшення до 100 разів). Таким чином, загальне збільшення електронного мікроскопа може досягати 100 000 разів.

Орієнтовна товщина об'єкта, що просвічують, становить кілька десятих мікрона для дослідження при напрузі 100 кВ і декілька мікрон при напрузі 1000 кВ. Граничний дозвіл електронної мікроскопії (< 1 нм) стосується товщини об'єкта $< 0,1$ мкм (у загальному випадку 10–20 нм). Досліджуваний матеріал може бути аморфним, полікристалічним або монокристалічним.

У зв'язку з тим, що звичайні мікрошліфи для дослідження структури металів і сплавів за допомогою просвічувального електронного мікроскопа не придатні, необхідно готувати спеціальні дуже тонкі, прозорі для електронів, об'єкти. Такими об'єктами є репліки (зліпки) з поверхні добре відполірованих і протруєних мікрошліфів (непрямий метод електронно-мікроскопічних досліджень металів і сплавів) або металеві фольги, отримані шляхом стоншення досліджуваних масивних зразків (прямий метод електронно-мікроскопічних досліджень).

Прилад із високою роздільною здатністю – просвічувальний електронний мікроскоп вітчизняного виробництва ПЕМ-125К (рис. 8.2 а) використовується для фундаментальних досліджень і дозволяє досліджувати мікроструктуру і фазовий склад об'єктів у матеріалознавстві, кристалографії, нанотехнологіях, геології, мікроелектроніці, біології, медицині та інших галузях, спостерігати і фото-

графувати зображення об'єктів у широкому діапазоні збільшень, отримувати дифракційні картини, досліджувати об'єкти при їх нахилі та обертанні з допомогою гоніометричного пристрою і не поступається закордонним аналогам (рис. 8.2 б) за своїми характеристиками.

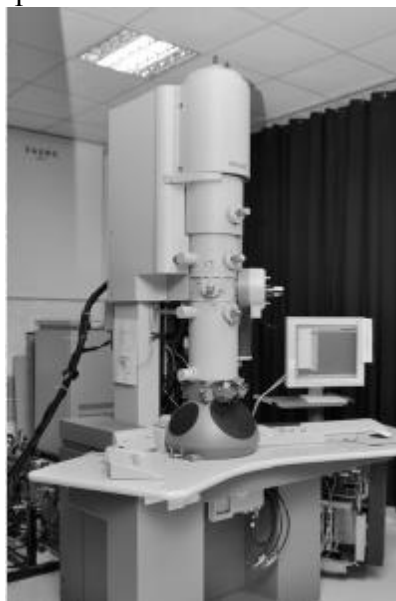
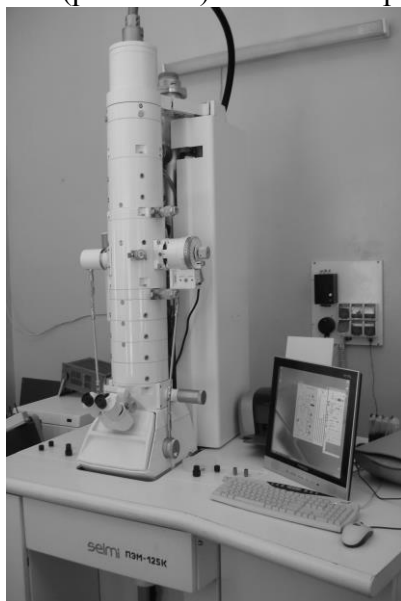


Рисунок 8.2 – Просвічувальні електронні мікроскопи ПЕМ-125К (а) і Tecnai G2 20F S-TWIN (б)

8.1.2. Застосування ПЕМ у металознавстві

Можливості та межі використання ПЕМ особливо часто виявляються при оцінці складних структур сталей. У цьому разі звичайно доводиться мати справу з багатокомпонентними системами, що мають дуже високу щільність дефектів, які внаслідок неповного перебігу процесів перетворення можуть або повинні бути багатофазними (рис. 8.3–8.4).

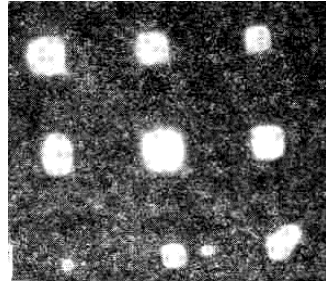
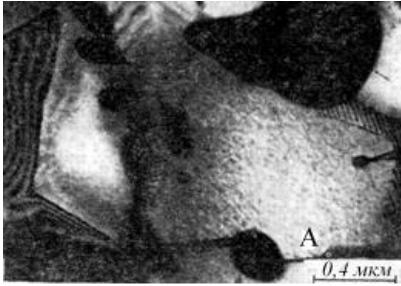


Рисунок 8.3 – Упорядковані виділення азоту паралельно площинам кубічної ґратки, матриці відпаленої й азотованої швидкорізальної сталі X82WMo6; порівняльний контраст азотованих бінарних сплавів у зерні *A* оглядового зображення (а) і тяжів інтенсивності вздовж напрямку [100] на дифракційні картини (б) при відповідній орієнтації кристалів

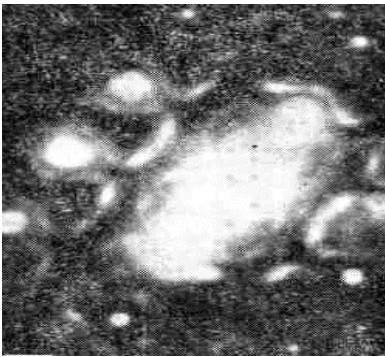
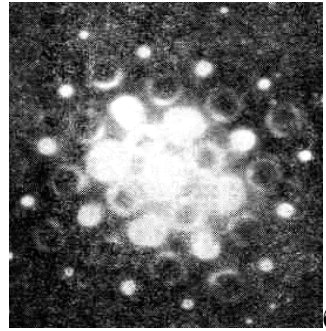
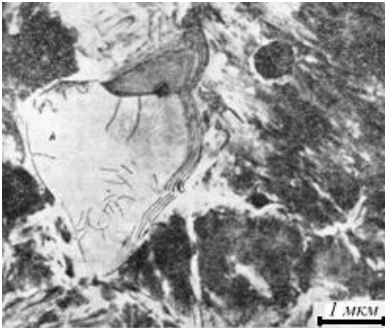


Рисунок 8.4 – Близький порядок у карбіді ванадію швидкорізальної сталі X82WMo6: а – оглядове зображення з ділянкою карбїду ванадію *A*; б – електроннограма, вісь зони [100]; в – електроннограма, вісь зони [221]; електроннограма проаналізовані на синтетично підготовлених нестехіометричних карбїдах

Фотографії (рис. 8.5–8.6) ілюструють можливості застосування просвічувальної електронної мікроскопії для дослідження мікроструктури матеріалів.

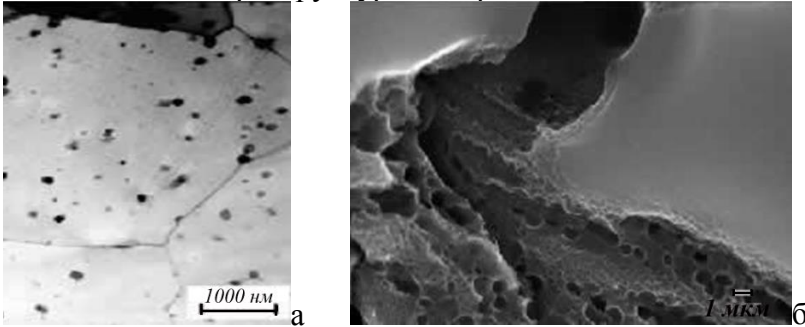


Рисунок 8.5 – Фотографії, отримані на мікроскопі JEM 2000 FXII в просвічувальному режимі (а) і в режимі сканування (б)

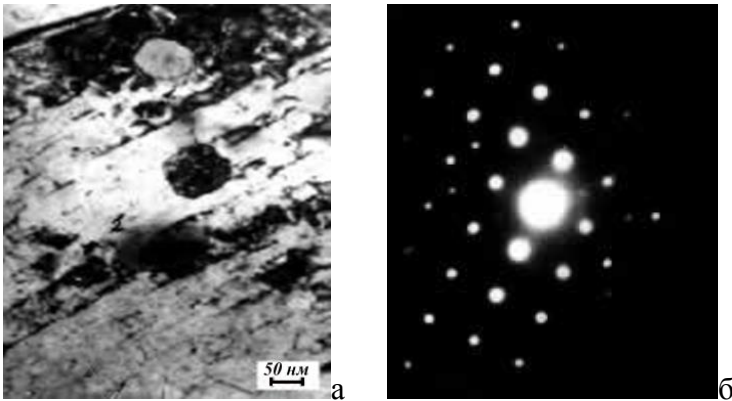


Рисунок 8.6 – Фотографія виділень другої фази в сплаві цирконію (а) і мікродифракція (б) від верхньої частки

8.2. Растрова електронна мікроскопія

8.2.1. Фізичні основи растрової електронної мікроскопії (РЕМ)

Принцип дії РЕМ базується на використанні деяких ефектів, що виникають при опроміненні поверхні об'єктів

тонко сфокусованим пучком електронів – зондом (див. рис. 7.12). Для отримання зображення в РЕМ поверхні зразка використовуються вторинні, відображені й поглинені електрони. Інші випромінювання застосовуються в РЕМ як додаткові джерела інформації.

Найважливішою характеристикою будь-якого мікроскопа є його роздільна здатність. Вона визначається: площею перерізу або діаметром зонда, контрастом, створеним зразком і детекторної системою, областю генерації сигналу в зразку. *Діаметр зонда* в основному залежить від конструктивних особливостей і якості вузлів мікроскопа і насамперед електронної оптики. У сучасних РЕМ досягнуто високу досконалість компонентів конструкції, що дозволило зменшити діаметр зонда до 5–10 нм.

Вплив контрасту на роздільну здатність вивляється в такому. Формування контрасту в РЕМ визначається різницею детектованих сигналів від сусідніх ділянок зразка, чим вона більша, тим вищий контраст зображення. Контраст залежить від декількох чинників: топографії поверхні, хімічного складу об'єкта, поверхневих локальних магнітних і електричних полів, кристалографічної орієнтації елементів структури. Найважливішими з них є топографічний, що залежить від нерівностей поверхні зразка, а також композиційний, що залежить від хімічного складу. Рівень контрасту визначається також і ефективністю перетворення падаючого на детектор випромінювання, яке створює сигнал на його виході.

Інший чинник, що обмежує дозвіл, залежить від *розмірів області генерації* сигналу у зразку. Схема генерації різних випромінювань при впливі електронного пучка на зразок наведена на рис. 8.7 При проникненні первинних електронів у зразок вони розсіюються в усіх напрямках, тому всередині зразка відбувається розширення пучка

електронів. Ділянка зразка, в якому первинні електрони гальмуються до енергії $E = 0$, має грушеподібну форму.

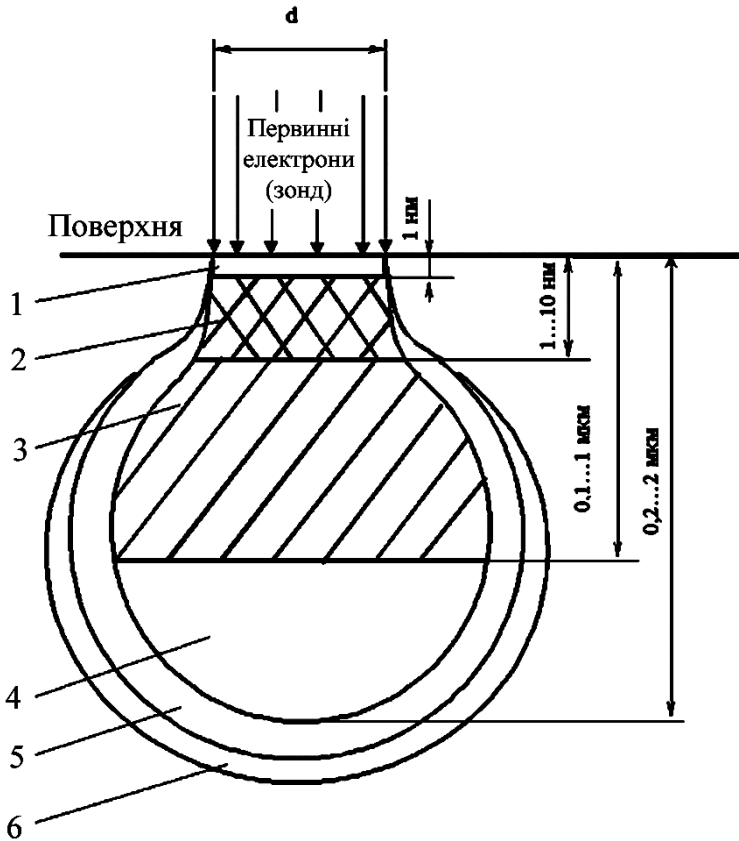


Рисунок 8.7 – Области сигналів і просторова роздільна здатність при опроміненні поверхні об'єкта потоком електронів (зонд). Области створення: 1 – оже-електронів, 2 – вторинних електронів, 3 – відбитих електронів, 4 – характерного рентгенівського випромінювання, 5 – гальмівного рентгенівського випромінювання, 6 – флуоресценції

Бічне розширення електронного пучка в зразку в цьому разі має величину від 1 до 2 мкм, навіть коли зонд має діаметр 10 нм. Розбіжність електронів призводить до того, що площа виходу на поверхню зразка електронів буде більшою за фокус електронного пучка. У зв'язку з цим процеси розсіювання електронів усередині зразка мають вплив на роздільну здатність зображень, одержуваних у відбитих, вторинних і поглинених електронах.

8.2.2. Будова та принцип роботи РЕМ

Загальний вигляд растрового електронного мікроскопа і його основних вузлів наведено на рис. 8.8.

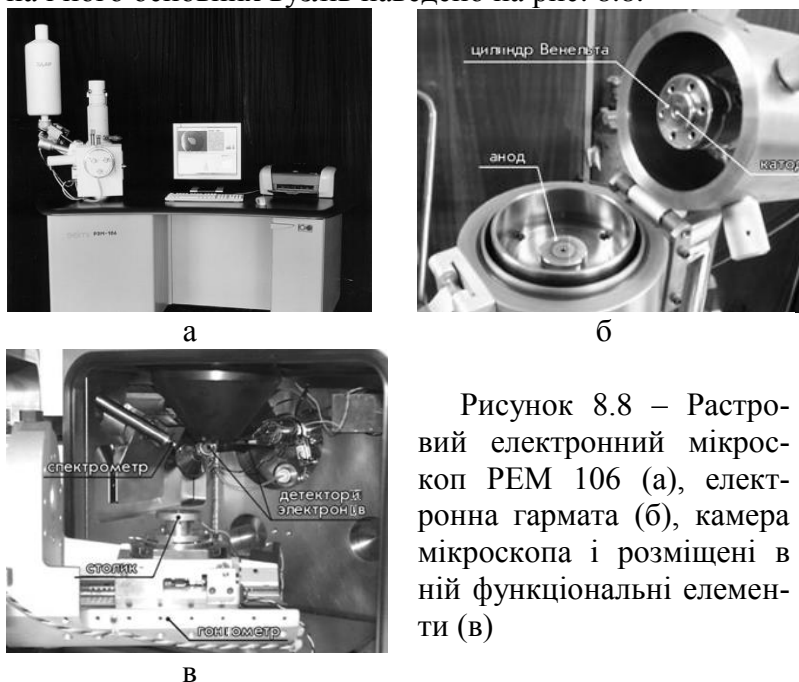


Рисунок 8.8 – Растровий електронний мікроскоп РЕМ 106 (а), електронна гармата (б), камера мікроскопа і розміщені в ній функціональні елементи (в)

Принципова схема растрового електронного мікроскопа наведена на рис. 8.9. Він складається з таких основних вузлів: електронної гармати 1–3, що емітує електрони; електрооптичної системи 4–10, що формує елект-

ронний зонд і забезпечує його сканування на поверхні зразка 12; системи, що формує зображення 11–17.

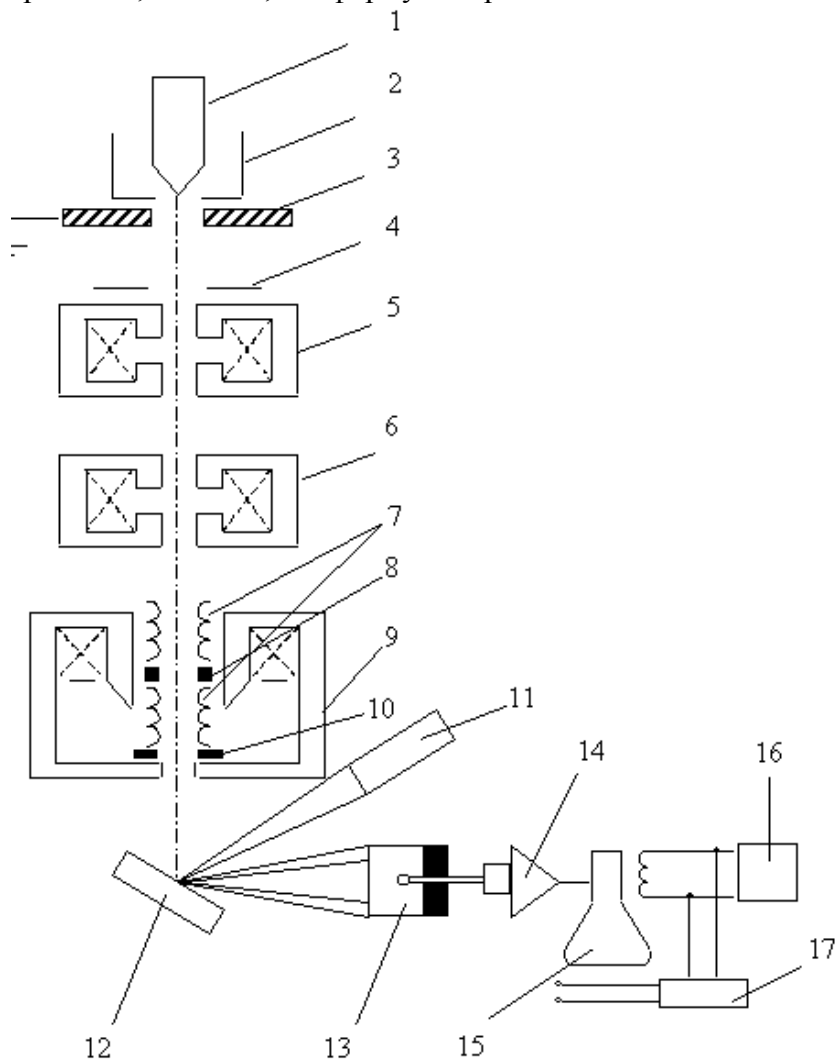


Рисунок 8.9 – Принципова схема растрового електронного мікроскопа

РЕМ має вакуумну камеру, що служить для створення необхідного розрядження ($\sim 10^{-3}$ Па) в робочому об'ємі електронної гармати й електронно-оптичної системи. Складовими частинами мікроскопа є механічні вузли (шлюзи, гоніометричний стіл і т. д.), щоб забезпечити установку і переміщення зразка.

Електронна гармата (див. рис. 8.8 б) складається з катода 1, циліндра Венельта 2 та анода 3. Зазвичай як катод використовується вольфрамовий V-подібний дріт, зігнутий під кутом, як це показано на рис. 8.9. При нагріванні катода прямим пропусканням струму відбувається термоемісія електронів. Електрони прискорюються напругою, прикладеною між катодом і анодом, яку можна змінювати від 1 до 50 кВ. Циліндр Венельта має високий негативний потенціал і служить для регулювання потоку електронів. Пучок електронів від гармати проходить через три електромагнітні лінзи 5, 6, 9. Фокусування потоку електронів здійснюється магнітним полем, що має осьову симетрію. Воно створюється електромагнітною лінзою, яка є соленоїдом. Магнітне поле виникає при пропусканні електричного струму через обмотку соленоїда, концентрується за допомогою так званого полюсного наконечника і впливає на потік електронів, що проходить через нього. Фокусну відстань лінзи можна плавно регулювати шляхом зміни сили струму в обмотці соленоїда. У системі є дві діафрагми 4, 10, які обмежують розходженість пучка електронів.

Недосконалості електронної оптики, як зазначалося раніше, впливає на роздільну здатність мікроскопа. До недосконалостей оптики належать хроматична, сферична аберація та астигматизм.

Хроматична аберація виникає через різноманітність швидкості (тобто довжини хвилі) електронів і зміну її за часом, що призводить до непостійності фокусних відстаней лінз. Хроматичну аберацію зменшують шляхом ста-

білізації прискорювальної для електронів напруги та електричного струму в лінзах.

Сферична аберація виникає внаслідок того, що електрони проходять на різних кутових відстанях від оптичної осі лінзи і тому по різному фокусуються. Сферичну аберацію зменшують накладенням строгих обмежень на геометрію полюсних наконечників лінз, збільшенням прискорювальної напруги і зменшенням діафрагми. У цьому разі потік формується електронами, меншою мірою відхиленими від оптичної осі лінзи.

Виникнення **астигматизму** пов'язане з порушенням магнітної або геометричної симетрії лінзи. Усунення асиметрії досягається забезпеченням високої геометричної точності виготовлення полюсного наконечника лінзи і введенням спеціальної системи, що має назву стигматора 8, що коригує магнітне поле лінзи, відновлюючи його симетрію. Стигматор розташований в об'єктивній лінзі 9. Всередині неї також знаходяться дві пари електромагнітних відхильних котушок 7, кожна з яких служить для відхилення зонда відповідно в x і y напрямках у площині, перпендикулярній до осі потоку електронів. Котушки з'єднані з генератором 16, що забезпечує синхронність пересування електронного зонда за зразком і електронного променя по екрану електронно-променевої трубки 15.

Досліджуваний зразок 12 кріпиться на предметному столику, який може переміщатися в трьох взаємно перпендикулярних напрямках, допускає нахил зразка до 90° до електронно-оптичної осі та обертання навколо осі від 0 до 360° . Електронний пучок, сфокусований на поверхні зразка, викликає поява відображених, вторинних і поглинених електронів, що використовуються для одержання зображення поверхні зразка. Ці сигнали вловлюються спеціальними детекторами. На схемі РЕМ (рис. 8.9) зображений лише один із можливого набору тип детектора, що вико-

ристовується для реєстрації вторинних електронів 13. У детекторі потік електронів перетворюється в електричний сигнал (струм). Після проходження струму через підсилювач 14 модулюється яскравість екрана.

Велика роздільна здатність РЕМ під час роботи в режимі реєстрації вторинних електронів служить причиною того, що саме він використовується під час вивчення топографії поверхні (поверхня зламу, протравленого шліфта та ін.). Під час формування зображення в режимі детектування вторинних електронів можлива поява композиційного контрасту. Однак він відносно невеликий. Для реєстрації відбитих електронів можуть використовуватися різні типи детекторів. Ефективність збору відбитих електронів залежить від кута нахилу детектора до поверхні генерації електронів і відстані між ними.

Отримання зображення у відбитих електронах викликане тим, що емісія цих електронів залежить від порядкового номера хімічного елемента. Тому, наприклад, на пласкій поверхні зразка ділянку матеріалу з більш високим середнім порядковим номером атомів відображає більша кількість електронів. Він виглядає на екрані більш світлим щодо інших ділянок зразка. Отриманий контраст називають *композиційним*. Зображення у відбитих електронах дозволяє визначити кількість фаз у матеріалі, спостерігати мікроструктуру матеріалу без попереднього травлення шліфта та ін. Виявлення структури матеріалу стає можливим, оскільки хімічний склад зерна в багатокомпонентних системах відрізняється від хімічного складу їх кордонів.

У тому разі якщо поверхня зразка має яскраво виражені нерівності, то додатково до композиційного виникає топографічний контраст, тоді використовують два детектори. На рис. 8.10 наведено приклад поділу контрастів. У разі додавання сигналів детекторів D_1 і D_2 посилюється

композиційний і усувається топографічний контраст. При відніманні сигналів анулюється композиційний і посилюється топографічний контраст.

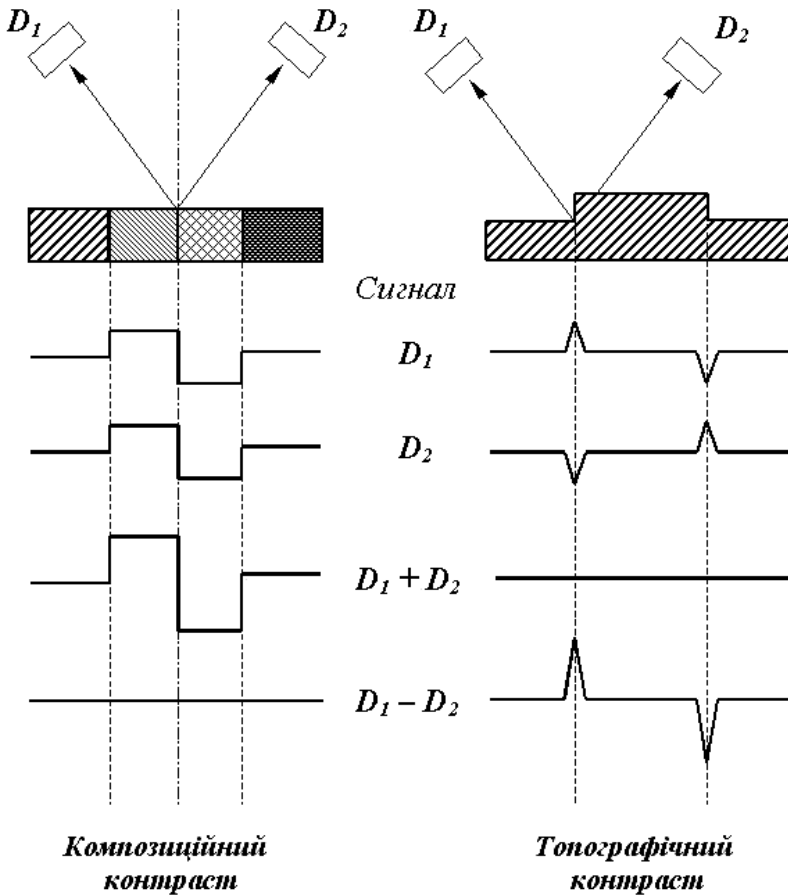


Рисунок 8.10 – Використання парного детектора (D_1 , D_2) для поділу композиційного (I) і топографічного контрастів (II)

При отриманні зображення в поглинених електронах сигналом є струм поглинених електронів, що дорівнює струму первинних електронів за вирахуванням струму

відбитих і вторинних електронів. У підсумку він залежить від кількості емітованих відбитих і вторинних електронів. Відповідно в сигналі наявна як композиційна, так і топографічна складова, причому вони не розділяються.

При скануванні зонда по поверхні зразка, що має хімічну неоднорідність і сильно виражений рельєф, інтенсивність сигналу змінюватиметься. Для вловлювання сигналу не потрібен спеціальний детектор. Його роль виконує зразок, у якому утворюються поглинені електрони. Сигнали, перетворені детектором в електричний струм, після посилення служать для модулювання яскравості точок на екрані. Формування зображення поверхні об'єкта на екрані відбуватиметься таким чином. За допомогою відхильних котушок 7 (рис. 8.9) здійснюється сканування тонко сфокусованого зонда по поверхні зразка. Воно проходить по лінії. Сукупність паралельних ліній (растр) дає уявлення про площу об'єкта. Генератор розгортки 16, з'єднаний із відхильними котушками і монітором, забезпечує синхронність пересування електронного зонда за зразком і електронного променя по екрану. Завдяки цьому, кожна точка на зразку відповідає певній точці на екрані. У свою чергу, яскравість точки на екрані визначається інтенсивністю сигналу, що надходить від відповідної точки зразка. Сукупність сигналів різної інтенсивності створює контраст яскравості (зображення) на екрані трубки.

Збільшення РЕМ визначається співвідношенням амплітуд розгортки променя по екрану (L) та зонда по поверхні зразка (l) і дорівнює L/l . Оскільки максимальна довжина розгортки L на екрані фіксована, то підвищення збільшення мікроскопа досягається шляхом зменшення l . Зміна амплітуди коливання зонда задається за допомогою блока керування збільшенням 17, шляхом зміни струму у відхильних котушках. Зазвичай робочий діапазон зміни

збільшень, що забезпечує високу чіткість зображення поверхні, становить 10–50000. Збільшення, що перевищує максимальне корисне збільшення мікроскопа, зазвичай використовується лише для його фокусування.

8.2.3. Підготовка об'єктів для досліджень та особливі вимоги до них

На РЕМ можуть досліджуватися як шліфи, так і поверхні об'єктів без попередньої підготовки. Виготовлення шліфів до дослідження в РЕМ загалом здійснюється так само, як і для світломікроскопічного дослідження. Однак є й деякі особливості. Велика глибина різкості зображення в РЕМ дозволяє отримувати додаткову інформацію, проводячи глибоке травлення шліфів. У той же час при отриманні зображень у відбитих електронах шліфи травленню не піддаються.

Розміри зразків для РЕМ визначаються габаритними розмірами камерами мікроскопа. Зразки повинні бути електропровідними. Для забезпечення їх доброго електричного контакту з предметним столиком і для фіксації зразків при нахилі столу використовують спеціальні струмопровідні клеї. Під час дослідження непровідних струм матеріалів – діелектриків на їх поверхню наноситься напиленням тонка плівка електропровідниками – золото, графіт і т. д. Під час роботи з органічними матеріалами потрібно враховувати, що при тривалому контакті зонда із зразком можливе його термічне руйнування.

Перед випробуванням зразки повинні бути ретельно очищені, щоб не утворювалися газоподібні продукти, що ускладнюють отримання необхідного вакууму при відкачуванні мікроскопа і забруднюючи його колону. Рекомендується проводити очищення зразків у різних розчинниках з використанням ультразвуку. Під час проведення топо-

графічних досліджень не можна допускати окиснення поверхонь зламу.

8.2.4. Технічні можливості растрового електронного мікроскопа

Растровий електронний мікроскоп дозволяє:

1. Безпосередньо досліджувати великі площі поверхонь на масивних зразках і навіть деталях у широкому діапазоні збільшень від 10 до 50000 і вище з достатньо високою роздільною здатністю. При цьому не потрібне, як для ПЕМ, виконання складних і тривалих операцій з виготовлення спеціальних об'єктів - реплік, прозорих для електронного променя. Виключається можливість пошкобок унаслідок деформації реплік при знятті їх з об'єкта і під дією електронного променя.

2. На РЕМ можна досліджувати загальний характер структури всієї поверхні об'єкта при малих збільшеннях і детально вивчити будь-яке дослідника ділянку при великих збільшеннях. При цьому відпадає необхідність у розробленні спеціальних прицільних методів. Перехід від малих збільшень до великих на РЕМ здійснюється швидко і просто. Можливість швидкої зміни збільшення в процесі роботи мікроскопа від 10 до 50000 дозволяє легко встановлювати корисне збільшення. Зображення буде точно сфокусоване, коли область зондування пучком на зразку менша, ніж розмір елемента зображення.

3. РЕМ має велику глибину фокуса, що дозволяє спостерігати об'ємне зображення структури з можливістю її кількісної оцінки. Створюються умови прямого вивчення структури поверхонь з сильно розвиненим рельєфом, наприклад, зламів.

4. РЕМ зазвичай забезпечений мікроаналізаторами хімічного складу, що дозволяє отримувати більш повну інформацію про поверхню виробу.

Електронний мікроскоп РЕММА-2000 (рис. 8.11) об'єднує функції растрового електронного мікроскопа високої роздільної здатності та рентгенівського мікроаналізатора і використовується для дослідження топографії поверхні різних об'єктів у твердій фазі й проведення рентгеноспектрального аналізу елементного складу речовини за довжинами хвиль і енергій квантів.

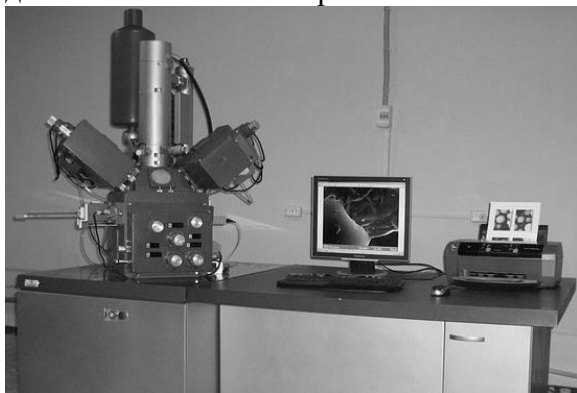


Рисунок 8.11
– Електронний мікроскоп-мікроаналізатор РЕММА-2000

8.2.5. Галузі застосування РЕМ у матеріалознавстві

Найбільш важливі галузі застосування:

- аналіз експлуатаційних пошкоджень;
- інформація про внутрішню будову металу;
- аналіз поверхні напівпровідникових матеріалів.

До можливостей мікрофотографії потрібно віднести:

- виявлення ліній втоми;
- спостереження водневої крихкості;
- вивчення дефектів росту кристалів;
- виявлення високотемпературної дислокації включенням.

РЕМ забезпечує широкі можливості для вивчення структури матеріалів:

- висока роздільна здатність РЕМ робить доцільним його використання для металографічного дослідження дисперсних елементів структури: частинок другої фази, ямок травлення, пор, а також початкових вогнищ руйнування металу при корозії, ерозії, зносі та інших видах зовнішнього впливу;

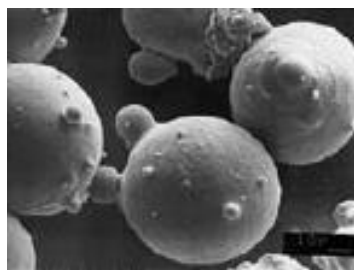
- сучасні РЕМ забезпечені програмним забезпеченням, що дозволяє проводити автоматизовану обробку зображень, що містить оцінку дисперсності середнього розміру, протяжності меж, форми та інших параметрів структури матеріалів;

- варіювання збільшень у широкому діапазоні й велика глибина різкості, що досягається в мікроскопі, значно спрощують дослідження поверхонь тонких об'єктів – торцевої поверхні тонкого листа, мікронного дроту та інших;

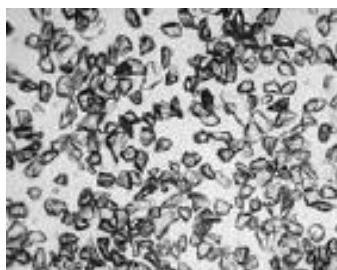
- на РЕМ успішно вивчають порошки, у яких важливо оцінити морфологію частинок, їх дисперсію та інші параметри, які потребують отримання розширеної інформації; велика глибина фокуса РЕМ дозволяє чітко й одночасно спостерігати частинки порошку, що сильно відрізняються за розмірами, наприклад з радіусом частинок 0,05 мкм і 1 мм; велика кількість напівтонів на зображеннях, що одержуються в РЕМ, створює враження об'ємності та часто дозволяє правильно уявити просторову конфігурацію елементів структури. Як приклад на рис. 8.12 подано фотографії порошоків, які відрізняються за хімічним складом і технологією отримання;

- ефект композиційного контрасту дозволяє на РЕМ спостерігати і ранжувати за середнім атомним номером наявні у зразку фази. Метод не вимагає попереднього травлення шліфа, що дозволяє одночасно здійснювати локальний мікрорентгеноспектральний аналіз хімічного складу зразка. На сьогодні практично всі РЕМ мають приставки-мікроаналізатори. Використовуючи композиційний

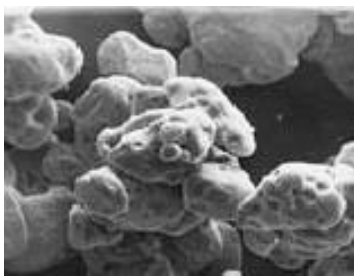
контраст, виявляють фази, межі зерен й, досліджуючи їх за допомогою мікроаналізатора, встановлюють характер розподілу елементів за перерізом зерна, хімічний склад різних включень. Комп'ютерна система РЕМ з використанням банку даних дозволяє за хімічним складом ідентифікувати фази;



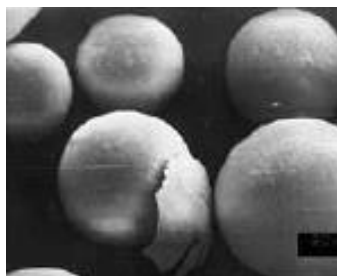
а



б



в



г



д

Рисунок 8.12 – Порошки: а – сплав Ni-Co-Cr-Al-Y, розпилення в інертному газі, $\times 1500$; б – Al_2O_3 – механічне подрібнення, $\times 150$; в – Cr-Ni, гідридний метод, $\times 1000$; г – Al_2O_3 – спалювання розчину, $\times 500$; д – дендрит Zn, порошок, одержаний електрохімічним осаджуванням, $\times 1000$

- РЕМ дозволяє вивчати пористу структуру високодисперсних порошкових матеріалів на різних стадіях термічної обробки (рис. 8.13);

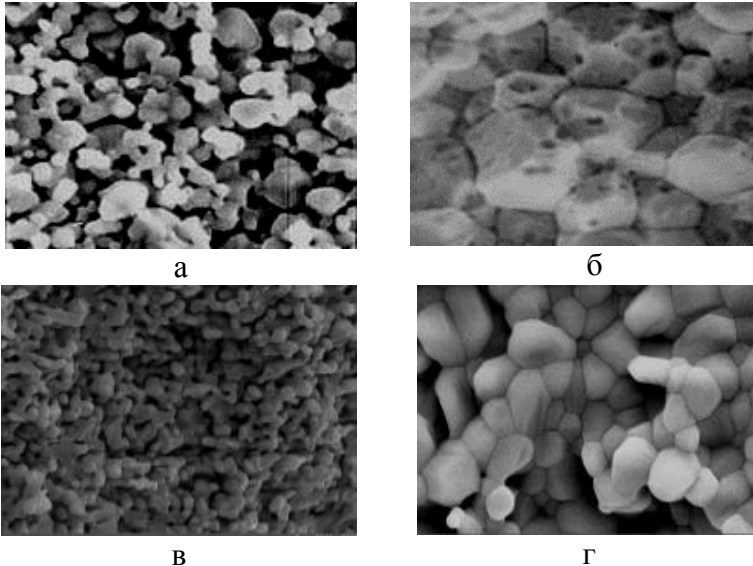


Рисунок 8.13 – Порошкові заготовки Mn-Zn фериту (а, б) і гідроксилапатиту (в, г) на різних стадіях спікання а, в – початкова стадія спікання; б, г – кінцева стадія спікання; x5000

- для проведення фрактографічних досліджень найбільш доцільно порівняно з іншими мікроскопами використовувати РЕМ. Фрактографічне дослідження надає інформацію про будову зламу. Вона використовується для вивчення механізму руйнування матеріалів і виявлення причин поломки деталей і конструкцій під час експлуатації, а також для визначення порога холодноламкості матеріалів, пов'язаного з переходом від в'язкого до крихкого руйнування (рис. 8.14). РЕМ має автоматичний аналізатор зображень. ЕОМ у системі РЕМ дозволяє кількісно аналізу-

вати зображення зламів методами математичної статистики, кореляційного аналізу та ін. Як приклад наведені різні злами;

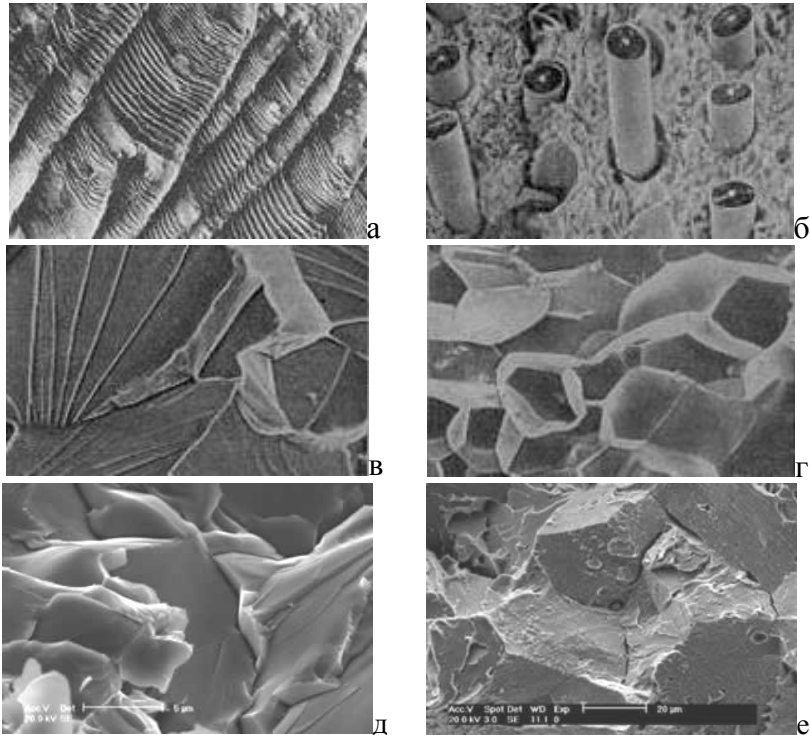


Рисунок 8.14 – Злами металів і композитів: в'язкий утомний злам, $\times 100$ (а); злам композитного матеріалу, $\times 5$ (б); крихкий внутрішньозеренний злам, $\times 500$ (в); крихкий міжзеренний злам, $\times 100$ (г); сплав Э110, структура зламу приповерхневого шару α -фази $Zr(O)$, насиченого киснем (д), і поверхня крихкого руйнування сталі 15X2НМФА (е)

- на РЕМ можливе отримання картин каналювання електронів, що дають унікальну інформацію про структуру матеріалів. Метод ефекту каналювання проявляється в такому. Якщо первинні електрони при опроміненні об'єкта

рухаються між рядами атомів (по «каналах»), то ймовірність їх взаємодії з атомами мала і вони проникають на велику глибину. У цьому разі вихід вторинних електронів знижується і на екрані виникає темна лінія. Змінюючи нахил зонда до поверхні зразка на різні кути, отримують картину каналювання електронів, що становить сітку темних ліній, які перетинають світле поле в різних напрямках. Порівнюючи отриману картину з атласом карт, розрахованих на ЕОМ, визначають кристалографічні орієнтації зерен і параметри кристалічної ґратки. За картинами каналювання виявляють також дислокації, блокову структуру і ступінь її розорієнтації. Оскільки кожне зерно має певну картину каналювання, виникає зерновий контраст, що використовується для виявлення різних дисперсних фаз;

- в РЕМ передбачається установка різних приставок для отримання додаткової інформації про матеріали. Функціонування деяких з них ґрунтується на використанні ефектів, поданих на рис. 8.15.

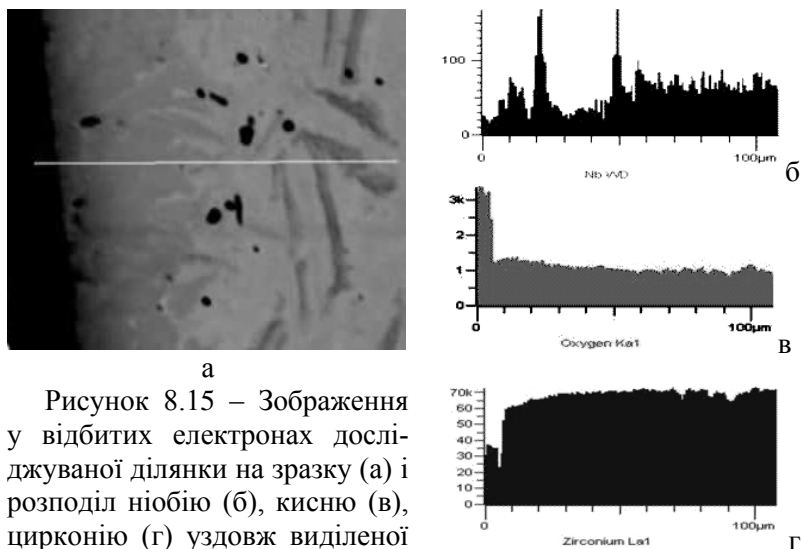


Рисунок 8.15 – Зображення у відбитих електронах досліджуваної ділянки на зразку (а) і розподіл ніобію (б), кисню (в), цирконію (г) уздовж виділеної лінії

- характеристичне рентгенівське випромінювання служить для оцінки хімічного складу матеріалу, в тому числі його локальних областей;

- катодолюмінісценція дозволяє визначати включення і фазовий склад неметалевих і напівпровідникових матеріалів. Аналіз потоку електронів, що пройшли через зразок, дає уявлення про структуру фольги, подібно ПЕМ. РЕМ дозволяє реєструвати магнітні поля і виявляти доменну структуру. Великі камери для зразків у РЕМ дають можливість монтувати в них пристосування для проведення різних випробувань. Велика глибина фокуса РЕМ дозволяє дослідити кінетику процесів у зразку під дією механічних навантажень, магнітного й електричного полів, хімічних реактивів, нагрівання та охолодження. На сьогодні для РЕМ може бути використано до 60 приставок різного функціонального призначення.

Питання для самоперевірки

1. Просвічувальна електронна мікроскопія (ПЕМ).
2. Застосування просвічувальної електронної мікроскопії.
3. Основне завдання ПЕМ у сфері дослідження матеріалів.
4. Методика підготовки зразків для ПЕМ.
5. Метод реплік підготовки зразків для ПЕМ.
6. Підготовка прозорої для електронів фольги з масивного матеріалу для дослідження ПЕМ.
7. Будова та улаштування ПЕМ.
8. Растрова електронна мікроскопія (РЕМ).
9. Будова та улаштування РЕМ.
10. Режими роботи РЕМ.
11. Методи підготовки зразків для РЕМ.
12. Використання РЕМ у матеріалознавстві.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРИ

1. Лившиц Б. Г. Физические свойства металлов и сплавов / Б. Г. Лившиц, В. С. Крапошин, Я. Л. Линецкий. – М. : Metallurgia, 1980.– 320 с.
2. Лившиц Б. Г. Физические свойства металлов и сплавов / Б. Г. Лившиц. – М. : ГНТИ, 1959.– 368 с.
<ftp://lib.localnet/ebooks/nashiskanirovannie/1126.pdf>.
3. Избранные методы исследования в металловедении / пер. с нем. под ред. Хунгера Г. И. – М. : Metallurgia, 1985.– 416 с.
4. Ван Флек Л. Теоретическое и прикладное материаловедение / пер. с англ. – М. : Атомиздат, 1975.– 472 с.
5. Ермаков С. С. Физика металлов и дефекты кристаллического строения: учеб. пособие. – Л. : Изд. Ленинградского университета, 1989.– 280 с.
6. Журавлев Л. Г. Физические методы исследования металлов и сплавов / Л. Г. Журавлев, В. И. Филатов. – Челябинск : Из-во ЮУрГУ, 2004.– 157 с.
7. Белоус М. В. Физика металлов / М. В. Белоус, М. П. Браун. – М. : Высшая школа, 1986.– 343 с.
8. Таблицы физических величин: справочник / под ред. И. К. Кикоина. – М. : Атомиздат, 1976.– 1008 с.
9. Физические величины: справочник / А. П. Бабичев, Н. А. Бабушкина, А. М. Братковский и др.; под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. – М. : Энергоатомиздат, 1991.– 1232 с.
10. Вилков Л. В. Физические методы исследования в химии: Структурные методы и оптическая спектроскопия / Л. В. Вилков, Ю. А. Пентин. – М. : Высшая школа, 1987.– 366 с.
11. Вилков Л. В. Физические методы исследования в химии: Резонансные и электрооптические методы / Л. В. Вилков, Ю. А. Пентин. – М. : Высшая школа, 1989.– 288 с.

12. Нефедов В. И. Электронная структура химических соединений / В. И. Нефедов, В. И. Вовна. – М. : Наука, 1987.– 347 с.

13. Вовна В. И. Электронная структура органических соединений по данным фотоэлектронной спектроскопии.– М. : Наука, 1991.– 246 с.

14. Мазалов Л. Н. Рентгеновские спектры и химическая связь. – Новосибирск : Наука, 1982.– 111 с.

15. ЦКП «Материаловедение и диагностика в передовых технологиях» при ФТИ им. А. Ф. Иоффе. Рентгеноспектральный микроанализ с использованием энергодисперсионного спектрометра // методические указания к лабораторным работам по диагностике материалов. – Санкт-Петербург, 2010.– 19 с.

16. Количественный электронно-зондовый микроанализ / Quantitative electron-probe microanalysis / под ред. В. Скотта, Г. Лава. – М. : Мир, 1986.– 352 с.

17. Электронно-зондовый микроанализ / Electron probe microanalysis / пер. с англ. С. Г. Конникова и А. Ф. Сидорова. – М. : Мир, 1974.– 264 с.

18. Рид С. Электронно-зондовый микроанализ / Electron microprobe analysis /пер. с англ. А. И. Козленкова. – М. : Мир, 1979.– 425 с.

19. Избранные методы исследования в металловедении: пер. с нем. / Под ред. Г. Й. Унгера. – М. : Металлургия, 1985.– 408 с.

20. Микроанализ и растровая электронная микроскопия / под ред. Ф. Морис, Л. Мени, Р. Тиксье. – М. : Металлургия, 1985.– 392 с.

21. Горелик С. С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ / С. С. Горелик, Ю. А. Скаков, Л. Н. Расторгуев. – М. : МИСиС, 1994.– 330 с.

22. Гоулдстейн Дж. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ / Дж. Гоулдстейн,

Д. Ньюбери, П. Эчлин П. и др. – М. : Мир, 1984.– Кн. 1.– 303 с.

23. Томас Г. Просвечивающая электронная микроскопия / Г. Томас, Дж. Гориндж. – Москва: Наука, 1983.– 320 с.

24. Пилянкевич А. Н. Электронные микроскопы / А. Н. Пилянкевич, А. М. Климовицкий. – Киев: Техника, 1976.– 168 с.

25. Проценко І. Ю. Прилади і методи дослідження плівкових матеріалів: навч. посіб. // І. Ю. Проценко, А. М. Черноус, С. І. Проценко; за заг. ред. І. Ю. Проценка. – Суми : Сумський державний університет, 2007.– 264 с.

26. Горшковский Я. Техника высокого вакуума. – М. : Мир, 1975.– 622 с.

27. Деркач В. П. Электронно-зондовые устройства / В. П. Деркач, Г. Ф. Кияшко, М. С. Кухарчук. – Київ : Наукова думка, 1974.– 354 с.

28. Гоулдстейн Дж. Практическая растровая электронная микроскопия / Дж. Гоулдстейн, Х. Яковица: пер. с англ. – М. : Мир, 1978.– 656 с.

29. Хокс П. Электронная оптика и электронная микроскопия. – М. : Мир, 1974.– 354 с.

Навчальне видання

**Говорун Тетяна Павлівна,
Будник Анатолій Федорович,
Юскаєв Володимир Борисович**

**ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ І МЕТОДИ
ДОСЛІДЖЕННЯ МАТЕРІАЛІВ**

Навчальний посібник

Художнє оформлення обкладинки Т. П. Говорун
Редактор Н. А. Гавриленко
Комп'ютерне верстання Т. П. Говорун

Формат 60x84/16. Ум. друк. арк. 14,88. Обл.-вид. арк. 10,12. Тираж 300 пр. Зам. №

Видавець і виготовлювач
Сумський державний університет,
вул. Римського-Корсакова, 2, м. Суми, 40007
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 3062 від 17.12.2007.