

Міністерство освіти та науки України



МЕТОДИ СТРУКТУРНОГО АНАЛІЗУ МАТЕРІАЛІВ

Методичні вказівки до лабораторних робіт
для здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти
освітньої програми «Матеріалознавство»
спеціальності 132 Матеріалознавство
галузь знань 13 Механічна інженерія
денної та заочної форм навчання

Луцьк 2026

УДК 620.1 (07)

М-54

Електронна копія друкованого видання передана для внесення в репозитарій ЛНТУ

Директор бібліотеки _____ Н.П.Поліщук

Рекомендовано до видання вченою радою факультету митної справи, матеріалів та технологій ЛНТУ, протокол № ___ від «__» _____202_ року.

Голова вченої ради факультету ММТ _____ В.В. Ткачук

Розглянуто і схвалено на засіданні кафедри матеріалознавства ЛНТУ, протокол №___ від «___» _____202_ року.

Завідувач кафедри матеріалознавства _____ Н.Ю. Імбирович

Укладач: _____ О.Л. Садова, кандидат технічних наук, доцент кафедри матеріалознавства ЛНТУ.

Рецензент: _____ Д.А. Гусачук, кандидат технічних наук, доцент кафедри матеріалознавства ЛНТУ.

Відповідальний

за випуск: _____ Н.Ю. Імбирович, доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри матеріалознавства ЛНТУ.

М
54 **Методи структурного аналізу матеріалів** : Методичні вказівки до лабораторних робіт для здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти освітньо-професійної програми «Матеріалознавство» галузь знань 13 Механічна інженерія спеціальності 132 Матеріалознавство денної та заочної форм навчання / уклад. О.Л. Садова. – Луцьк : ЛНТУ, 2026. – 89 с.

Видання містить методичні вказівки до лабораторних робіт з дисципліни «Методи структурного аналізу матеріалів», перелік джерел для підготовки студентів до виконання практичних занять. Призначене для студентів спеціальності 132 Матеріалознавство.

© Садова О.Л., 2026

З М І С Т

Вступ.....	4
1. Загальні вказівки.....	4
2. Техніка безпеки і охорона НС.....	5
3. Зміст робіт.....	6
Лабораторна робота № 1.	
Макроструктурний і мікроструктурний аналіз.....	6
Лабораторна робота № 2.	
Методика виготовлення мікрошліфів дрібних зразків	22
Лабораторна робота № 3.	
Вивчення будови металографічного мікроскопа	24
Лабораторна робота № 4.	
Застосування кількісних металографічних методів для визначення відносного вмісту фаз.....	34
Лабораторна робота № 5.	
Методи комп'ютерної обробки графічної інформації з метою кількісного визначення співвідношення фаз	40
Лабораторна робота № 6	
Методика підготовки і дослідження зразків методом електронної мікроскопії.....	48
Лабораторна робота № 7	
Будова і принципи роботи рентгенівських спектрометрів.....	54
Лабораторна робота № 8	
Методика підготовки і дослідження зразків методом рентгеноспектрального аналізу.....	62
Лабораторна робота № 9	
Дослідження структури матеріалів методом термічного аналізу.....	68
Лабораторна робота № 10	
Дослідження структури матеріалів методом інфрачервоної спектроскопії.....	78
Рекомендована література.....	88

Вступ

Сучасний стан матеріалознавства і фізики металів в основному зобов'язаний прогресу в галузі вдосконалення уже відомих і розробки нових методів дослідження металічних і неметалевих матеріалів, які використовуються в сучасному виробництві. Вирішення таких завдань тісно пов'язане з подальшим удосконаленням існуючих матеріалів та технологій, з створенням принципово нових інтенсивних методів виробництва, що є неможливим без належного контролю якості матеріалів, що застосовуються, та належного володіння методами дослідження їх властивостей і структури.

Мета викладання дисципліни полягає в ознайомленні студентів з теоретичними положеннями, на яких ґрунтуються розроблені розглядувані методи аналізу структури матеріалів, зокрема, знання таких методів як металографічний, електронна мікроскопія, рентгеноструктурний аналіз, дефектоскопія.

Завдання вивчення курсу полягає у виробленні вмінь та навиків володіння основними методами дослідження структури металів, у підготовці студентів до практичної діяльності в галузі матеріалознавства.

1. ЗАГАЛЬНІ ВКАЗІВКИ

Практикум з дисципліни "Методи структурного аналізу матеріалів" складається з 12 практичних робіт. Основна увага приділяється дослідженню макро- та мікроструктури матеріалів, що застосовуються в машинобудуванні, а також принципів та будови оптичних та електронних мікроскопів. При підготовці до виконання кожного заняття студент повинен:

- вивчити відповідний теоретичний матеріал, поданий в лекційному курсі, а також самостійно ознайомитися з літературою, вказаною в робочій програмі з дисципліни;
- ознайомитися з описом практичного заняття;
- скласти таблиці для запису результатів;
- засвоїти правила техніки безпеки при роботі з приладами і обладнанням.

З кожного практичного заняття студент складає індивідуальний звіт, який повинен містити принципові схеми і результати досліджень у вигляді таблиць, графіків. В кінці звіту приводяться висновки, сформульовані студентом самостійно. Студент повинен мати достатні знання з відповідних розділів дисципліни, вміти використовувати методи експериментального дослідження і розрахунку.

Перед початком занять кожен студент повинен пройти спеціальний інструктаж з техніки безпеки у викладача чи лаборанта, про що необхідно зробити відмітку в журналі з техніки безпеки.

2. ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ І ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

Техніка безпеки при проведенні практичних робіт забезпечується комплексом заходів, які включають проведення інструктажу в цілому та конкретно на кожному робочому місці, а також застосування засобів захисту:

- забезпечення централізованого заземлення електричних приладів та пристроїв будь-якого призначення;
- використання захисних засобів при роботі обладнання;
- рукавиць та кліщів при роботі на нагрівальному обладнанні.

При підготовці практичних досліджень необхідно вирішити комплекс питань, що передбачають охорону навколишнього середовища: охорона і раціональне використання водних ресурсів, охорона атмосферного повітря, охорона і раціональне використання земель, охоронні території (фауна і флора), охорона надр і раціональне використання мінеральних ресурсів, заходи щодо усунення шумів, вібрацій, твердих відходів.

При вирішенні цих питань варто передбачити:

- технологічні процеси, що супроводжуються найменшою кількістю викидів шкідливих речовин;
- герметизацію обладнання й апаратури;
- автоматичну сигналізацію при виділенні шкідливих домішок;
- повне вловлювання (парів оливи, солей, лугів і ін.) і очищення технологічних викидів (встановлення пилогазоочисного обладнання), а також забрудненого повітря, що видаляється вентиляцією, (утилізація вторинних продуктів і очищення газів);
- вдосконалювання водовикористання шляхом створення замкнутих циклів і безстічних систем водопостачання;
- застосування електрохімічного очищення стоку, утилізація домішок, що вловлюються.

3. ЗМІСТ РОБІТ

Лабораторна робота № 1

МАКРОСТРУКТУРНИЙ І МІКРОСТРУКТУРНИЙ АНАЛІЗ

Мета роботи: навчитись виготовляти макро- та мікрошліфи; отримати навички проведення макро- та мікроструктурних досліджень.

I. ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

1.1 МАКРОСТРУКТУРНИЙ АНАЛІЗ

Макроструктурний аналіз полягає в дослідженні металу при огляді його поверхні неозброєним оком або за допомогою невеликого збільшення (до 30 разів). Для цього використовують злами зразків і деталей або спеціальним способом виготовлені **макрошліфи**.

Основна перевага мікроаналізу - одночасно досліджуються великі поверхні, що дозволяє мати уявлення про загальну будову металів, про наявність у них окремих дефектів, а також про характер розподілу домішок на перерізі деталі або зразка, що вивчаються.

На відміну від мікроаналізу за макроструктурний аналізом не можна визначити дрібні елементи структури металу. Тому він часто не остаточний, а лише попередній вид дослідження. Характеризуючи багато особливостей будови металів, макроаналіз дає змогу обрати ділянки, що потребують подальшого мікроскопічного дослідження.

Досліджуючи злам зруйнованої в процесі експлуатації деталі, можна визначити причину її руйнування. Наприклад, злам від втомленості, який утворився в процесі роботи деталі зі знакозмінними напруженнями, має характерну будову. У ньому можна виділити дві специфічні зони: зону втомленості, яка часто має гладку, ніби шліфовану поверхню, та зону доламу (крихкого чи в'язкого, залежно від характеру металу). Зона втомленості утворюється внаслідок дії знакозмінних напруг в деталі, яка мала зовнішні або внутрішні дефекти (тріщини, мікротріщини, флокени тощо). Ці дефекти в процесі експлуатації деталі розвиваються, шліфуються стінки тріщини при напруженнях, що її закривають. Етапи розвитку тріщини втомленості характеризуються утворенням хвилястої поверхні на стінках тріщини. І коли переріз деталі, утворений тріщиною втомленості, стає меншим за критичний для таких напружень, відбувається її руйнування, утворюючи зону доламу (рис. 1.1).

Окрім дослідження поверхні деталі, зруйнованої в процесі експлуатації, проводяться макроскопічні дослідження на зламах зразків, які руйнуються спеціально. Завдяки цьому можна дізнатися про структуру та властивості металів. Існує цілий розділ досліджень, який називається **фрактографією** (із застосуванням сучасної техніки для дослідження зламів, наприклад, растрових електронних мікроскопів).

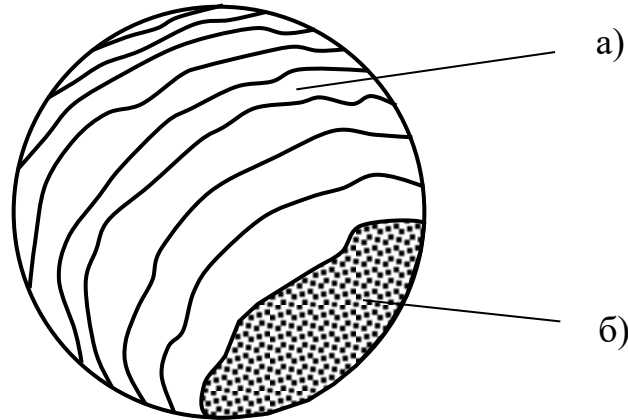


Рис. 1.1 Схема структурного зламу втомленості:
а – зона втомленості; б – зона доламу

Злами металів можна поділити на крихкі, в'язкі та змішані. В'язкому зламу передують значна пластична деформація, яка спотворює структуру і не дає дістати відомості про метал, окрім того, що він в'язкий.

По крихкому зламу можна роздивитися розміри та форму зерен і з огляду на ці дані зробити висновки про вид термічної обробки, дефекти та властивості металу. Крихкі злами можна розділити на міжкристалічні, транскристалічні та змішані.

При міжкристалічному зламі руйнування металу проходить по границях зерен. Такий злам трапляється при ослабленні границь зерен, наприклад, при перепалі (окислення границь зерен при нагріванні та тривалій витримці сталі при температурах, близьких до лінії солідус). Ослаблення границь зерен може бути зумовлене виділенням по границях крихкої надлишкової фази.

При транскристалічному зламі руйнування металу відбувається по тілу зерна. За крихкими зламами можна визначити характер термічної обробки деталей. Так, загартовані вуглецеві сталі мають дуже дрібнозернистий, матовий злам. Після відпалу сталі одержують крупнозернистий злам. За зломом можна дуже швидко визначити глибину дифузійного шару в сталі після хіміко-термічної обробки, наприклад, після цементації, а також глибину поверхневого гартування. Ці параметри можна визначити і за допомогою мікроструктурного аналізу, але це потребує спеціального обладнання й тривалого часу. На зламі

шари, про які йшлося раніше, чітко видно і визначити їх величину можна досить точно.

Тип чавуну також легко визначити за зломом. Білі чавуни мають сріблясто-білий колір, сірі чавуни через включення графіту - сірий колір, а половинчасті чавуни на сріблясто-білому фоні темно-сірі включення графіту.

У чавуноливарних цехах часто застосовують метод визначення вмісту кремнію в чавуні за зломом клиноподібних зразків. За зломом сталевих зразків можна судити про наявність флокенів (пустот в сталі лінзоподібної форми) у структурі: їх видно у вигляді невеличких плям пластинчатої форми зі сріблястими стінками. На зламі можна побачити й великі неметалеві включення.

Макрошліфи - це спеціально підготовлені зразки металу для дослідження неозброєним оком.

За допомогою макрошліфів можна встановити:

- вид зламу;
- наявність дефектів структури (тріщини від втомленості, дефекти зварних з'єднань (підрізи, непровар), поверхневі ливарні дефекти (поверхневі бульбашки, незаповнення форми, усадкові раковини, тріщини тощо), дефекти загартованих деталей (гартувальні тріщини).
- хімічну та структурну неоднорідність металу;
- спосіб виготовлення деталей та вид обробки (обробкою тиском, різанням, зварюванням і т.д.).

За їх допомогою досліджують структуру зливків металу. Вивчаються форма та розміри усадочних раковин, підусадочна крихкість, підкіркові пузири, ліквідаційні зони та кристалічні зони зливка. Завдяки таким дослідженням можна визначити ступінь застосування зливка для подальшої переробки, дати рекомендації щодо змін умов охолодження зливка з метою отримання сприятливої структури.

У деформованих заготовках та деталях за допомогою макрошліфів можна визначити волокнисту будову металу, що викликає анізотропію механічних властивостей, розшарування, волосовини, гарячі й холодні тріщини тощо; ліквідацію сірки, фосфору, вуглецю; наявність флокенів у металі.

За допомогою макрошліфів можна визначити товщу дифузійної зони у сталях після хіміко-термічної обробки та ширину загартованого шару після поверхневого гартування; ширину відбіленого шару в чавунах.

Приготування макрошліфів починається з вибору місця на деталі або зливку, яке є найважливішим та найхарактернішим. Потім у районі обраного місця вирізають **темplet** - пластину певної товщини. Спосіб різання металу обирається такий, щоб досліджувана поверхня не нагрілася до температур, що

перевищують поліморфні перетворення металу, а інколи й до нижчих температур. Місце вирізання і переріз матеріалу, за яким проходить площина макрошліфа, залежать від мети дослідження, розмірів, форми й особливостей будови дослідженого об'єкта. Наприклад, якщо необхідно встановити причину руйнування або природу дефекту в металі, то зразок вирізають таким чином, щоб площина шліфа перетинала дефект або знаходилась поблизу місця руйнування. Зразки виготовляють на фрезерних станках відрізними фрезами або абразивними кругами, на токарних верстатах, ножівкою та ін.

Після вирізання темплета досліджувана поверхня вирівнюється наждачним кругом. Якщо деталь має великі розміри, наприклад, зливки сталі, поверхня темплета шліфується на плоскошліфувальних верстатах. Після обробки наждачним кругом, поверхня макрошліфа шліфується наждачним папером (ГОСТ 6456-82, ГОСТ 10054-82) вручну або на шліфувальних верстатах в одному напрямку, перпендикулярному до напрямку шліфування наждачним кругом. Найчастіше використовують абразивні синтетичні матеріали: електрокорунд (основа Al_2O_3) і карбід кремнію. Зернистість шліфувального паперу встановлена залежно від розміру абразивних часток. Так, якщо зернистість шліфувального паперу № 16, 8, 5, то розміри абразивних часток відповідають 160, 80, 50 мкм.

Шліфування виконують на шліфувальних шкурках різних номерів, поступово зменшуючи зернистість. Шліфування кожною шкуркою потрібно проводити так, щоб усі риси на поверхні зразка були паралельними. При переході до наступного номера напрям шліфування змінюють на $45-90^\circ$ за умови відсутності слідів попередньої обробки.

Після шліфування поверхню макрошліфа очищають від абразивного пилу та знежирюють розчинниками (найкраще спиртом, оскільки він нейтральний та швидко випаровується). Оброблену в такий спосіб поверхню можна досліджувати для виявлення тріщин, газових пузирів та усадкових раковин. Для виявлення ліквіційних зон, дендритної структури, волокнистої структури, дифузійних зон тощо необхідно поверхню макрошліфа **протравити**, спеціальними травильними розчинами, причому для різних завдань слід застосовувати різні розчини. Найчастіше застосовують хімічне травлення, яке виконують зануренням макрошліфа в реактив протягом 1-3 хв. При травленні реактив по-різному реагує з основним металом та його домішками, і така вибірковість виявляє макроструктуру металу. Для виявлення кристалічної структури легованих сталей дуже часто процес травлення ведеться протягом тривалого часу і з підігріванням. Після травлення поверхню макрошліфа промивається водою, просушується й аналізується. У разі потреби макрошліф фотографують за допомогою спеціальних фотоустановок або замальовують

структуру поверхні. Дослідження макроструктури необхідно проводити відразу після травлення, бо з часом вигляд поверхні макрошліфа може змінитись через окислення. Макрошліфи можна зберегти, якщо зберігати їх у герметичному зневодненому посуді.

Таким чином приготування макрошліфа складається з трьох операцій: **вирізання, шліфування та травлення.**

Особливого значення набуває макроаналіз зварних з'єднань, який дозволяє виявити не тільки дефекти з'єднання, але й зміни структури через високу температуру в зоні зварного шва під час зварювання.

Зварними називаються нероз'ємні металеві з'єднання, які отримують шляхом розплавлення кромek основного та присадного металів з подальшою спільною кристалізацією розплавленої ванни та утворенням зварного шва. Якість зварних з'єднань зумовлює надійність та тривалість роботи машин і конструкцій. Тому для перевірки якості зварних з'єднань дуже широко застосовуються сучасні методи неруйнівного контролю - рентгенівські, ультразвукові, люмінесцентні тощо.

Однак макроструктурний аналіз може дати набагато ширше уявлення про структуру та дефекти зварних з'єднань. У зв'язку з тим, що для проведення цього виду контролю необхідно зруйнувати деталь, він широко застосовується при доборі режиму зварювання за допомогою автоматів, для контролю якості зварних з'єднань при кваліфікаційному екзамені зварника, при переході на нові марки сталі та при налагодженні неруйнівних методів контролю.

Метод приготування макрошліфів зварних з'єднань не відрізняється від інших деталей. Як травильний розчин зварних з'єднань найчастіше застосовується 15% розчин хлориду амонію у воді, а також розчин хромпіку в сірчаній кислоті.

Після травлення та просушування зразків при візуальному огляді поверхні макрошліфа зварного з'єднання можна виявити структуру наварного металу, зону термічного впливу, непровар, пори, шлакові включення, тріщини тощо (рис. 1.2).

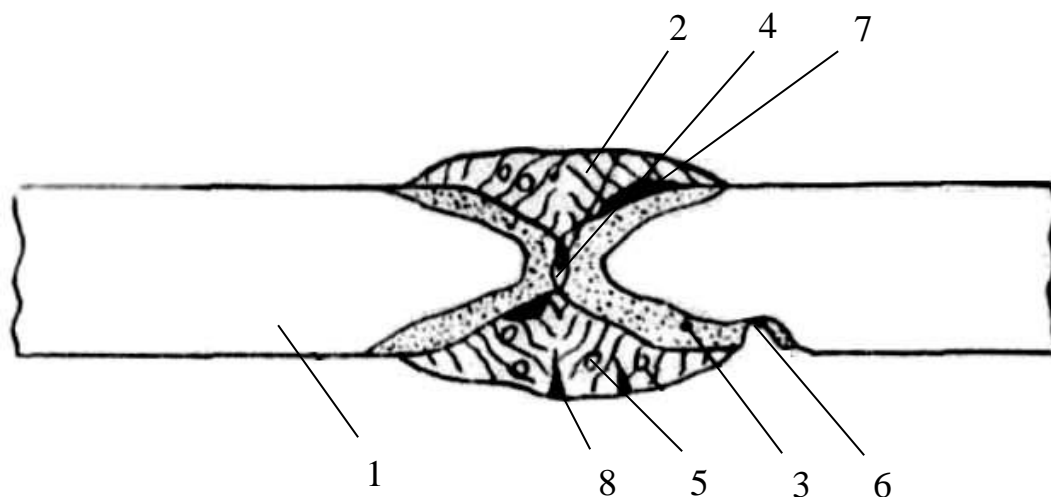


Рис. 1.2. Схема макроструктури зварного з'єднання:

1 – основний метал; 2 – наварний наплавлений метал; 3 – зона термічного впливу; 4 – непровар; 5 – газові пузири; 6 – подріз; 7 – шлакові включення; 8 – тріщини.

Технологія електрозварювального виробництва являє собою мікроелектрометалургію, яка полягає в розплавленні металу за допомогою електричної дуги чи газового пальника (при газовому зварюванні) у різних захисних середовищах - захисних газах, розплавлених шлаках тощо. Після розплавленого металу відбувається кристалізація рідкої металевої ванни, часто з дуже великими швидкостями через малі обсяги рідини та високу теплопровідність основного металу.

У зв'язку з цим структура шва, що кристалізувався, має характерні особливості. Через направлений тепловідвід у бік основного металу в зоні шва, що кристалізується, утворюються стовпчасті кристали, які стикаються по лінії в центрі шва і можуть спричинити дефекти у вигляді тріщин та пустот. Крім того, через високу швидкість кристалізації газові бульбашки та шлакові включення не встигають піднятися на поверхню і залишаються в структурі шва; це ослаблює його. З тієї самої причини у зварному шві можуть утворюватись значні внутрішні напруження, які призводять до виникнення тріщин.

При зварюванні відбувається неминуче нагрівання основного металу в зоні, що прилягає до зварного шва, до температур, близьких до температури плавлення. Це може призвести до зростання зерен, перепалу і навіть до загартування, наприклад, при зварюванні вуглецевих сталей на морозі. На макрошліфі зони термічного впливу чітко виділяються за кольором. Ці структурні зміни в основному металі призводять до утворення нерівномірностей властивостей у районі зварного шва. Поліпшити структуру зварного шва у пришовній зоні можна за допомогою відпалу. Для цього зону

шва треба нагріти до температур, що перевищують критичні, і повільно охолодити.

Крім дефектів зварного шва, пов'язаних з високотемпературним нагріванням, розплавленням та прискореним охолодженням, можуть виникати дефекти, зумовлені неправильним вибором режиму зварювання та підготовкою країв деталей, що зварюються. При цьому можуть виникати непровари, підрізи тощо. Якщо зварювання проводили струмом, недостатнім для даної товщини деталей, які з'єднуються, то це може призвести до непрогрівання основного металу і утворенню непроварів. Навпаки, зварювання, завеликим струмом може спричинити зменшення перерізу основного металу і спричинити дефект, що має назву підрізу, а також - перепал. Ці види дефектів чітко видно на макрошліфі.

Виявлення ліквації домішок у сталі

Виявлення ліквації вуглецю, фосфору та інших елементів у сталі При кристалізації сплавів, завдяки вибірковому характеру кристалізації компонентів, відбувається нерівномірне розподілення компонентів сплаву за перерізом зливка. Це явище має назву ліквації. При пластичній деформації зливоків та термічній обробці нерівномірність розподілення компонентів знижується частково, але решта ліквації може викликати нерівномірний розподіл властивостей за перерізом деталі і, знижувати довгочасність та надійність деталей машин. У зв'язку з цим визначенню ліквації компонентів сталі здавна приділялася велика увага. Були розроблені й досі широко застосовуються реактиви для травлення макрошліфів з метою виявлення сегрегації (ліквації) компонентів.

Одним з реактивів, що широко використовується в металургійних лабораторіях протягом нинішнього століття, є реактив Гейна - розчин 85 г хлорної міді, 53 г хлористого амонію у 1000 см³ води. Цей реактив найчастіше застосовується для виявлення ліквації фосфору в сталі, хоч він дає хороші результати і при виявленні загальної неоднорідності в зливках.

Присутність фосфору в сталі часто є небажаною. Розчиняючись у фериті, фосфор різко знижує його пластичність, особливо при низьких температурах. Це явище називають холодоламкістю. І хоч середній вміст фосфору навіть у звичайних сталях не перевищує 0,05-0,06%, через ліквацію його вплив може виявитись значним. Фосфор сприяє поліпшенню обробки сталі різанням, а у чавунів завдяки утворенню легкоплавкою фосфідної евтектики (фосфід заліза, цементит та ферит) поліпшуються ливарні властивості.

Підготовлені для травлення макрошліфи занурюють у розчин реактиву на кілька хвилин. Завдяки реакції обміну відбувається відношення міді з розчину, яка вкриває шліфовану поверхню макрозразка. Причому мідь осідає тільки на

тих ділянках поверхні, які менше забруднені домішками, і вберігає їх від впливу травника. Після витримки мідь змивають під струменем води, і на поверхні чітко проявляються розтравлені ділянки, забруднені домішками фосфору, вуглецю тощо.

Ще однією небажаною домішкою сталі вважається сірка. Потрапляючи в метал при металургійному виробництві з палива, вона виводиться зі сталі дуже важко. У рядових сталях вміст сірки не перевищує 0,05%, а сталі з вмістом сірки та фосфору не більше 0,03% вважаються високоякісними. Найефективнішим способом видалення сірки зі сталі є електрошлаковий переплав.

Сірка практично не розчиняється у фериті, але оскільки є дуже активною, утворює із залізом хімічну сполуку - сірчисте залізо, яке утворює з феритом (аустенітом) легкоплавку сірчисту евтектику з температурою плавлення 985°C. Шкідливий вплив сірки поглиблюється тим, що вона дуже схильна до ліквідації і розміщується по границях зерен, її сполуки при високих температурах ослаблюють зв'язок між зернами через оплавлення. Це явище називається **червоноламкістю**, бо при деформації при високих температурах сталь з оплавленими границями стає крихкою.

Червоноламкість сталі з підвищеним вмістом сірки можна усунути легуванням марганцем. Марганець більше споріднений до сірки, ніж залізо, і утворює насамперед сульфід, температура плавлення яких 1620°C. Як і фосфор, сірка позитивно позначається на обробці металів різанням. Так звані автоматні сталі мають підвищений вміст сірки - до 0,3% і марганцю - до 1,5%. Після спеціальної термообробки сульфід марганцю в автоматних сталях у вигляді коагульованих округлих включень розміщуються по границях зерен і оскільки вони пластичні, деформуються при прокатці або при куванні. Завдяки пластичності та поганому зчепленню з основною структурою, а також через низькі механічні властивості, сірчистий марганець створює певну крихкість металу. Разом з тим, впливаючи як мастило на поверхню деталі, сірчистий марганець знижує тертя і підвищує якість поверхні після обробки різанням.

Для визначення ліквідації сірки в сталі на поверхню макрошліфу, готового для травлення, емульсією на поверхню металу накладається бромосрібний фотопапір, який попередньо насичується 5% водним розчином сірчаної кислоти. Для цього аркуш фотопаперу занурюють у розчин кислоти на 5...10 хв, потім виймають і видаляють з його поверхні за допомогою фільтрувального паперу залишки розчину. Фотопапір необхідно притиснути до поверхні зразка, бо інакше відбиток вийде розмитий. Крім того, необхідно добитися контакту поверхні зразка з емульсією фотопаперу, бо якщо його не буде, на відбитку залишаться білі плями. Якщо треба зробити відбиток з великої поверхні

макрошліфа, фотопапір притискують до нього спеціальним фотоваликом і витримують близько трьох хвилин.

Сірка міститься в сталі у вигляді сполук з марганцем або з залізом. На ділянках поверхні металу, в яких є нагромадження сірчистих сполук (сульфідів), відбувається реакція між ними та сірчаною кислотою, яка залишилась на фотопапері:

Аналогічна реакція відбувається з сірчистим марганцем. Утворений сірководень безпосередньо напроти джерел свого виділення впливає на кришталіки бромистого срібла фотоемульсії. Тому на цих ділянках відбувається реакція. Сірчисте срібло має темний колір. Тому темні ділянки на фотопапері показують форму та характер розподілу включень сульфідів у металі, що досліджується (рис. 1.3).

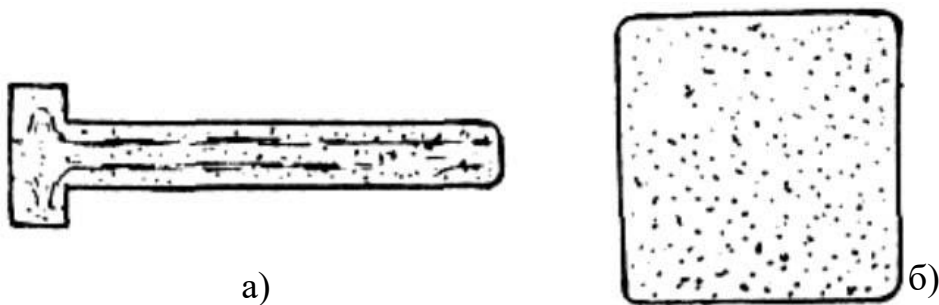


Рис. 1.3. Схема зразків з нерівномірним (а) та рівномірним (б) розподіленням сірки

Знятий з макрошліфа фотопапір ретельно промивають під струменем води, щоб видалити залишки сірчаної кислоти, потім закріплюють відбиток протягом 20...30 хв. у розчин: гіпосульфїту. Якщо кислоту видалити з фотопаперу не повністю, закріплювач набуває білого кольору і швидко псується. Після закріплення відбитку фотопапір знову промивається (близько 10 хв.) і просушується. Одержаний так відбиток може тривалий час зберігатися й аналізуватися. Цей метод називається **методом Баумана**. Він застосовується для виявлення ліквіції сірки в зливках за перерізом та за висотою зливка, у прокатних заготовках (слябах, блюмах та круглих заготовках і готових деталях).

Виявлення флокенів у сталі за допомогою макрошліфів та зламів

Флокени в сталі - це пустоти лінзоподібної форми з гострими краями, які є концентраторами напружень. При знакозмінних навантаженнях флокени можуть стати причиною виникнення тріщин і швидкого руйнування металеві деталі.

Основним "винуватцем" утворення флокенів вважають водень. Під час нагрівання сталевих виробів для технологічних операцій до високих температур в атмосферах, які містять водень або його сполуки, відбувається розчинення водню в сталі. Крім того, водень може розчинятися у сталі й при низьких температурах, наприклад, при анодному розчиненні металу з кислотами. При наступному, відносно швидкому охолодженні, через зниження розчинності водень виділяється з кристалічних ґраток металу, нагромаджується в дефектних місцях структури, створює в цих місцях високий тиск і призводить до розмикання шарів металу і утворення пустот з гострими краями. Цей дефект сталі дуже небезпечний, бо флокени практично неможливо визначити за допомогою неруйнівних методів контролю. Для зменшення можливості утворення флокенів у сталі заготовки необхідно нагрівати в атмосфері, де нема водню. Кращі результати дає нагрівання металу у вакуумі, або, якщо це можливо, охолоджувати деталь після нагрівання дуже повільно. При цьому водень, маючи високу дифузійну рухливість, може виділятися в атмосферу. Наприклад, для зменшення утворення флокенів у рейковій сталі рейки після прокатки охолоджуються у колодязях повільного охолодження, які являють собою футеровані цеглою траншеї, що закриваються кришкою після завантаження. У таких колодязях рейки охолоджуються протягом десятків годин.

Виявити флокени в металі можна за допомогою зламів. Для цього зразок сталі розламують на копрі і в зламі, пошкодженому флокенами, буде видно заглиблення пластівчастої форми зі срібними стінками. Флокени можна виявити за допомогою макрошліфів. Для цього підготовлений для травлення зразок вміщують у спеціальний розчин для глибокого травлення. Реактивом при цьому може бути розчин соляної кислоти у воді. Травлення проводять у витяжних шафах та водяних банях із застосуванням свинцевих кюветів: при температурі 60..70 °С протягом 15...25 хв для вуглецевих та низьковуглецевих сталей; протягом 15...40 хв - для легованих сталей.

Реактиви глибокого травлення дуже впливають на поверхню сталі. Агресивний вплив концентрованих кислот та їхніх домішок неоднаковий на окремих ділянках металу: він більший на ділянках з розвинутою та активною поверхнею, тобто з порами, раковинами, тріщинами та концентрацією напруг, а також на ділянках неоднорідних за складом і структурою внаслідок ліквідації. Тому макрошліф сталі з такими дефектами дає вибірково протравлену поверхню (рис. 1.4.).

Макрошліфи сталі, враженої флокенами, після обробки реактивами глибокого травлення там, де утворився флокен, мають на поверхні витравлені темні ділянки.

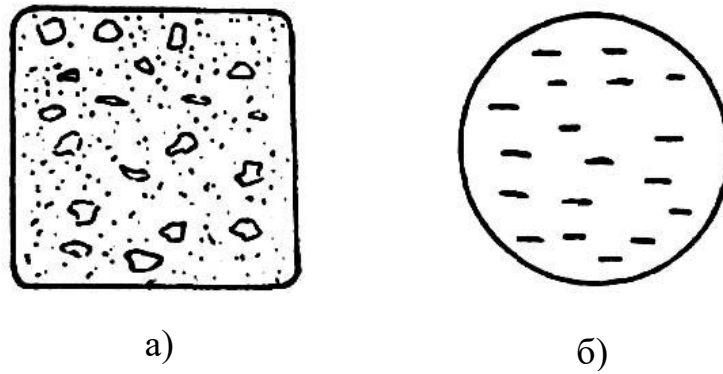


Рис. 1.4. Схема структур зламу (а) та макрошліфу (б) сталі, що містить флокени

Виявлення волокнистої будови сталі

Неметалеві включення в сталі (сульфіди, оксиди, шлаки) та ліквацийні ділянки, неоднорідні за складом та структурою, при обробці тиском (прокатці, куванні) частково подрібнюються і витягаються вздовж напрямку деформації, утворюючи характерну поздовжню волокнистість (первинна смугастість). Крім того, в доевтектоїдній сталі у процесі вторинної кристалізації залишкова фаза (ферит) схильна до утворення витягнутих неметалевих включень і вторинної смугастості. Деякі механічні властивості (переважно ударна в'язкість) різняться залежно від напрямку волокон. Ударна в'язкість вища у зразків, вирізаних уздовж напрямку волокон, і менша у зразків, вирізаних поперек напрямку волокон. При обробці деталей на металорізальних верстатах волокна металу можуть бути перерізані, через це ударна в'язкість буде різною залежно від напрямку волокон. У деталях, які працюють з підвищеними ударними навантаженнями, особливо динамічними (колінчасті вали, клапани двигунів, зубчасті колеса багатьох типів, молоткові штампи, гаки підйомних кранів тощо), необхідно щоб волокна не перерізувалися, а пролягали паралельно контуру деталі або, що найбажаніше, у напрямі найбільших напружень. Це досягається завдяки правильному добору способів кування та штампування.

Метал з волокнистою будовою характеризується чітко вираженою анізотропією властивостей, що особливо важливо для виробів, які працюють в умовах динамічних навантажень, високо напруженому стані (шатуни, шестерні, інші). У цих випадках необхідно, щоб направлення волокон відповідало профілю виробу (рис. 1.5).

За направленням волокон можна встановити спосіб виготовлення деталей: обробка тиском, різанням.

Для виявлення волокнистості будови використовують реактив на основі хроміка. Макрошліф занурюють в реактив на 60... 100 с, а потім промивають і висушують.

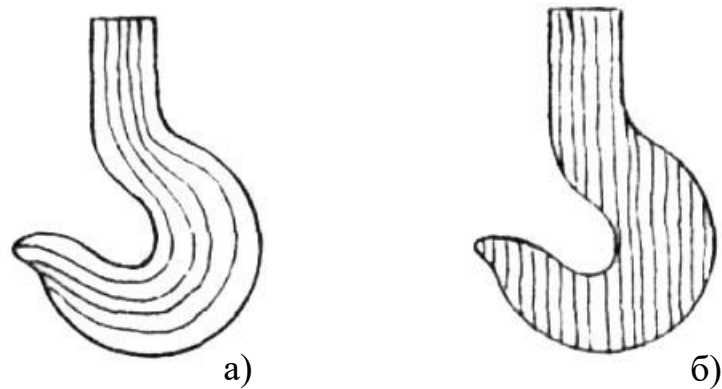


Рис. 1.5. Схема макроструктури гаків, виготовлених за допомогою кування (а) та вирізання з прокатного листа (б)

За допомогою цього реактиву можна також визначити наявність зварювального шва, поверхневого загартування або хіміко-термічної обробки на зразках.

Дослідження будови литого металу

Характерною ознакою будови литого металу є наявність кристалів деревовидної форми - дендритів. Дендритна будова в литих деталях визначається внаслідок ліквідації окремих елементів у процесі кристалізації. Для виявлення дендритної структури досліджувану поверхню макрошліфа протравлюють 15%-ним водяним розчином персульфату амонію зануренням макрошліфа в нагрітий до 75-90°C реактив.

1.2 МІКРОСТРУКТУРНИЙ АНАЛІЗ

Металографія, як розділ металознавства, вивчає структуру металів і сплавів. Одним з основних методів металографії є світлова мікроскопія, що дає можливість під збільшенням у 50...2000 разів проводити наступні металографічні дослідження:

- визначати морфологію (кількість, форму, розміри та розташування структурних елементів);
- досліджувати структурні зміни внаслідок термічної, деформаційної чи корозійної дії на метал;
- виявляти мікроскопічні порушення суцільності металу: тріщини, порожнини, поруватість тощо.

Дані дослідження виконують шляхом аналізу відполірованої або відполірованої і протравленої поверхні зразка, який називається **мікрошліфом**, в полі зору світлового (оптичного) мікроскопа.

Структуру, яку виявляють та оцінюють при цьому, називають **мікроструктурою**, а метод дослідження - мікроскопічним аналізом.

Об'єктом мікроскопічних досліджень є мікрошліф – зразок з відповідно приготованою поверхнею для дослідження. Виготовлення мікрошліфа складається з наступних операцій:

- вирізування зразка з досліджуваного матеріалу чи виробу;
- шліфування;
- полірування;
- травлення поверхні.

Вибір місця вирізування зразка проводиться згідно мети металографічного дослідження. Так, якщо необхідно визначити природу дефекту в металі, потрібно вирізати зразок у такий спосіб, щоб цей дефект виходив на його поверхню. Для дослідження структури зразок потрібно вирізати з такого місця, в якому найкраще представлена структура усього виробу. Якщо ж матеріал за структурою неоднорідний, то вирізають декілька зразків з ділянок, що відрізняються структурою. Так, із деформованого металу бажано вирізати два зразки, поверхні яких були б орієнтовані вздовж і впоперек напрямку деформування.

Зразки вирізають різноманітними способами: різанням ножівкою, точінням, фрезеруванням, електроерозійною чи електрохімічною обробкою. Для чорнового вирівнювання поверхні застосовується обробка напилком чи шліфування на верстаті з інтенсивним охолодженням. Режими вирізання й чорнового шліфування не повинні змінювати структуру матеріалу внаслідок наклепу чи нагрівання. Зручною є циліндрична або призматична форма зразка з лінійними розмірами 10...30 мм.

Для забезпечення чіткого нерозмитого зображення приповерхневої структури мікрошліфів поверхня їх країв повинна бути такою ж плоскою, як і поверхня центральних ділянок. Тому перед шліфуванням зразки оптимальних розмірів, особливо дрібні зразки (дріт, тонкі стрічки тощо) закріплюють у струбцинах, затискаючи гвинтами між двома пластинами, або заливають в порожнистих оправках найчастіше акриловими чи епоксидними смолами так, щоб поверхня мікрошліфа була на одному рівні з поверхнею смоли і краєм оправки.

Шліфування проводять вручну або механічно на верстатах шліфувальним папером, який розрізняють за:

- величиною часточок абразиву (від 150 до 10 мкм):
- матеріалом абразиву: карбід кремнію (карборунд), оксид алюмінію (корунд), кварц, алмаз;
- матеріалом основи: папір, тканина.

Шліфування розпочинають на папері з грубозернистим абразивом і, поступово зменшуючи розмір часточок абразиву, завершують шліфування на

дрібнозернистому папері. Щоразу зі зміною паперу зразок протирають чи промивають, змінюють напрямок шліфування на $45\text{...}90^\circ$ і шліфують до зникнення рисок від шліфування на попередньому папері.

Ручне шліфування виконують на шліфувальному папері, покладеному на рівну поверхню, рівномірно притискаючи зразок до шліфувального паперу під час робочого руху від себе. Механічне шліфування здійснюється автоматично на спеціальних шліфувальних машинах, на обертових дисках яких закріплюють шліфувальний папір. До паперу, що обертається, притискаються закріплені в затискачах зразки, які також можуть здійснювати рух за певною траєкторією.

Полірування усуває риси від шліфування на дрібнозернистому папері, які спотворюють зображення. Як полірувальні матеріали використовують водні суспензії або пасту абразивних дисперсних порошоків (алмазу, оксидів хрому, алюмінію, феруму). Для одержання якісної поверхні мікрошліфа достатньо використати полірувальний матеріал кількох розмірів зернистості, завершуючи полірування порошками розміром $1\text{...}3$ мкм.

Найпоширенішими видами є механічне й електролітичне полірування. Механічне полірування виконують на полірувальних верстатах з обертовими дисками, покритими тонкою тканиною чи папером, на які наносять полірувальні матеріали. Під час ручного чи автоматичного полірування прошліфований зразок злегка притискають до диска, що обертається. Полірування завершують після усунення всіх рисок промиванням спиртом і просушуванням мікрошліфа.

Електролітичне полірування виконується у ванні з електролітом. Зразок (анод) і катод (з корозійностійкої сталі) занурюють в електроліт та вмикають в електричне коло постійного струму. Під час електролізу відбувається анодне розчинення виступів на шліфованій поверхні зразка, що забезпечує полірування. Ефективність полірування різних сплавів забезпечується оптимальним вибором складу й температури електроліту, густини струму. На відміну від механічного електролітичне полірування менш тривале й не викликає поверхневого наклепу, який спотворює структуру.

Спостереження полірованої поверхні мікрошліфа в світлому полі мікроскопа не виявляє жодних елементів та складників структури, окрім неметалевих включень та порушень суцільності матеріалу (тріщини, поруватість тощо). Відбивальна здатність неметалевих сполук - оксидів, нітридів, сульфідів, силікатів та інших сполук значно менша, ніж відбивальна здатність металів, тому в полі зору мікроскопа вони завжди темніші. Їх розрізняють за формою, розмірами, розташуванням, забарвленням.

Для виявлення мікроструктурних елементів, невидимих під мікроскопом на полірованій поверхні, застосовується хімічне чи електролітичне травлення.

Для хімічного травлення поліровану поверхню мікрошліфа занурюють у відповідний хімічний реактив (травник) і витримують в ньому протягом певного часу (до втрати блиску). Як реактиви для травлення використовують водні чи спиртові розчини кислот, солей, лугів. У табл. 2.1 наведені найчастіше вживані хімічні реактиви для травлення різних груп металів та сплавів.

Процес травлення полягає в різній інтенсивності розчинення й взаємодії окремих структурних складників з травником. Різні структурні ділянки відрізняються за електродними потенціалами. Ділянки з більшими електродними потенціалами стають катодами відносно сусідніх анодних ділянок з меншими електродними потенціалами. Аноди в цих мікрогальванічних парах в середовищі електроліту, яким є травник, розчиняються, утворюючи відповідний рельєф на поверхні (рис. 2.1). Після травлення мікрошліф промивають водою, спиртом і просушують.

Таблиця 2.1 Реактиви для травлення

Реактив		Призначення
назва	склад	
Ніталь	1...5 мл азотної кислоти, 100 мл етилового спирту	Для вуглецевих і мало легованих сталей, чавунів, олова та його сплавів
Мураками	10 г червоної кров'яної солі, 10 г гідроксиду калію, 100 мл дистильованої води	Для високолегованих сталей, виявлення карбідів у швидкорізальних сталей
Водний розчин фторидної кислоти	0,5...2 мл плавикової кислоти, 100 мл дистильованої води	Для алюмінієвих, титанових, берилієвих сплавів
Кролля	1...3 мл плавикової кислоти 2..6 мл азотної кислоти, 100 мл дистильованої води	Для титанових, сплавів
Водний розчин хлориду заліза	10 г хлориду заліза, 25 мл соляної кислоти, 100 мл дистильованої води	Для міді, латуней, бронз

Електролітичне травлення виконують так само, як і електролітичне полірування, тільки за іншими режимами.

Травлення змінює контраст окремих зерен, виявляє границі зерен, двійників, різні фази внаслідок створення характерного рельєфу. Нерівності поверхні розсіюють світлові промені, виводячи їх за межі оптичної системи мікроскопа при спостереженні у світлому полі. Тому, чим рельєфніший структурний елемент, тим темніший він у полі зору мікроскопа (рис. 2.1).

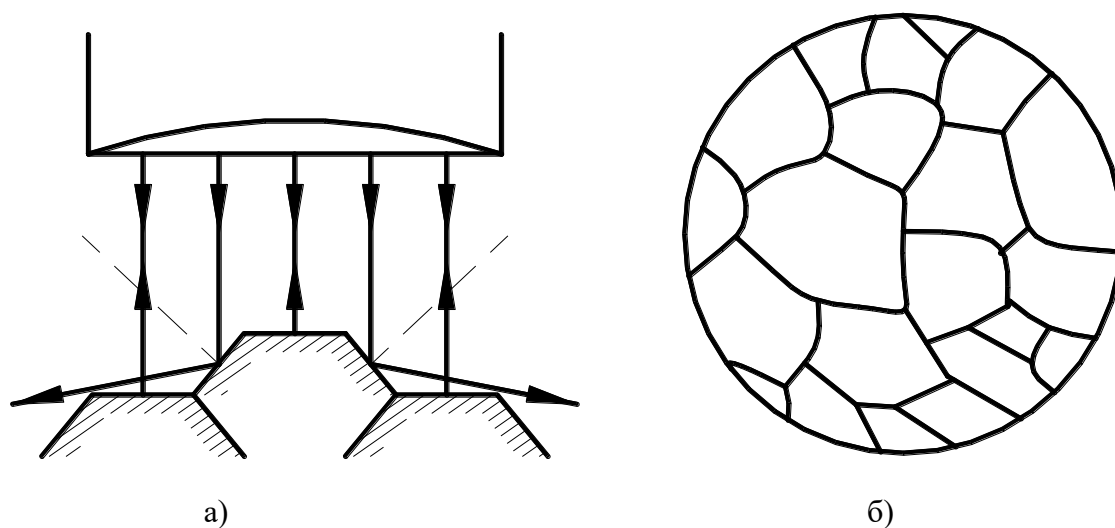


Рис.2.1. Схема відбивання променів від протравленої поверхні мікрошліфа (а); мікроструктура протравленого мікрошліфа (б)

Протравлені мікрошліфи можна певний час зберігати в ексікаторі – скляній посудині і гігроскопічною речовиною всередині

Для мікроскопічного дослідження структури металів використовують **металографічні мікроскопи**. Вони відрізняються від біологічних головним чином методом освітлення зразка. Це пояснюється тим, що металічні шліфи непрозорі для світлових променів, тому їх досліджують не в прохідному, а у відбитому світлі.

Випускають вертикальні та горизонтальні металографічні мікроскопи, які дають збільшення у 100...1500 разів.

II ПОРЯДОК ВИКОНАННЯ РОБОТИ

1. Ознайомитися з методикою виготовлення макро- та мікрошліфів.
2. Приготувати мікрошліфи зі сталі або чавуну, дослідити під мікроскопом їх поверхню після різних стадій механічної обробки (грубого і тонкого шліфування, полірування).
3. Протравити мікрошліфи у 4%-му спиртовому розчині азотної кислоти, дослідити під мікроскопом.
4. Зафіксувати отриману структуру.

III КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Що називають макроаналізом?
2. Макрошліф і порядок його виготовлення.
3. Які існують види зламів?
4. Що можна дослідити при макроаналізі зламів і макрошліфів?
5. Як визначити ліквіацію сірки?
6. Що таке волокнистість і як її виявити?
7. При яких ознаках можна визначити спосіб приготування зразків?
8. Що таке дендритна будова металів і як її виявити?
9. Що називають мікроаналізом?
10. Описати порядок приготування мікрошліфів.
11. Що необхідно враховувати при виборі місця та вирізання зразка?
12. З якою метою при шліфуванні змінюють напрям?
13. Вказати призначення операції полірування шліфів.
14. Вказати призначення операції травлення шліфів.
15. Що можна виявити під мікроскопом після полірування?
16. Що можна виявити під мікроскопом після полірування та травлення?
17. В чому полягає різниця між хімічним та електролітичним травленням?

Лабораторна робота № 2

МЕТОДИКА ВИГОТОВЛЕННЯ МІКРОШЛІФІВ ДРІБНИХ ЗРАЗКІВ

Мета роботи: ознайомитися з методикою виготовлення мікрошліфів, способами закріплення дрібних зразків з використанням кріпильних матеріалів.

I. ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Закріплення зразків виконується для зручного утримання мікрошліфів, які мають складну конфігурацію або ж малі розміри. Друга мета полягає в захисті і збереженні гострих кромки і поверхневих дефектів при виготовленні шліфів. В інших випадках закріплення зразків пов'язане з їх використанням у різних типах автоматичних установок, застосовуваних, в даний час в металографічних лабораторіях.

Одним з способів закріплення зразків є запресовування їх у полімер. Однак не всі матеріали можуть бути запресовані в терморезистивний або термопластичний матеріал. Це обумовлено тим, що нагрівання може призвести до зміни мікроструктури, а тиск - викликати поздовжній вигин або деформацію

тонких зразків. Крім того, в деяких випадках великі розміри зразків не відповідають розмірам наявних прес-форм. Ці труднощі зазвичай долаються шляхом холодного закріплення шліфів.

Холодне закріплення здійснюється без тиску і проводиться при слабкому нагріванні. Цим методом можна монтувати велику кількість зразків набагато швидше, ніж пресуванням. Закладення зразків може здійснюватися за допомогою поліефірних, епоксидних і акрилових смол. Поліефірні смоли зазвичай прозорі, як вода; епоксидні смоли також прозорі, але мають світло-жовтий колір, тоді як акрилові смоли – непрозорі матеріали. Матеріали всіх трьох типів, використовувані для холодного закріплення, являють собою двох-компонентні системи, що містять смолу і твердник. Компоненти системи можуть бути обидва рідкими, обидва твердими або один рідкий, інший твердий. У результаті змішування смоли з твердником відбувається екзотермічна полімеризація, тому змішування дуже важливе з точки зору як процесу затвердіння смоли, так і гранично допустимої температури. Підвищення температури може бути знижений до мінімуму за рахунок часу затвердіння. Холодне монтування є по суті заливкою, оскільки кожен з трьох матеріалів знаходиться в рідкому стані після змішування смоли і затверджувача (система, що складається з двох твердих компонентів, розплавляється перед змішуванням). Ливарні форми можуть бути будь-якого типу і розмірів. Для круглих форм дуже підходять кільця, які нарізуються з пластмасових або металевих трубок, кільця з бакеліту та інших матеріалів. Форма може частково залишитися на готовому зразку у вигляді зовнішньої оболонки або ж її видаляють. Прямокутні форми виходять шляхом обгортання алюмінієвою фольгою дерев'яних пластин бажаного розміру. Алюмінієву фольгу потім можна просто зняти з зразка, або зішліфувати, або ж відокремити за допомогою відповідного реактиву. Форми будь-якого розміру і конфігурації можуть бути виготовлені із силіконового каучуку. Гнучкість форм із силіконового каучуку дозволяє легко видаляти з них затверділі препарати.

Найбільш широко застосовуваним матеріалом для холодного закріплення шліфів є епоксидні смоли. Вони мають достатню твердість і добре з'єднуються з більшістю металевих, мінеральних і керамічних зразків. Епоксидні смоли дають найменшу об'ємну усадку і дуже підходять для просочення у вакуумі пористих структур, тріщин тощо. Препарати з епоксидних смол можуть тверднути при кімнатній температурі. Для інтенсифікації процесу затвердіння препарати можна підігрівати в печі при деякій невисокій температурі, величина якої визначається співвідношенням в суміші смоли і твердника.

Поліефірні смоли дають більший відсоток об'ємної усадки в порівнянні з епоксидними. При застосуванні їх виходять світлі, як вода, або злегка

забарвлені прозорі препарати, які легко відділяються від скляних або металевих поверхонь ливарної форми. Акрилові смоли легко тверднуть; процеси змішування і виливки препаратів з них здійснюються швидко і просто. Висока швидкість затвердіння акрилових смол обумовлена екзотермічним характером процесу полімеризації. Однак шляхом відповідного підбору розмірів зразка та препарату тут може бути здійснений деякий контроль за підвищенням температури при полімеризації. Видалення таких препаратів з металевих або скляних ливарних форм не викликає труднощі.

II. ПОРЯДОК ВИКОНАННЯ РОБОТИ

1. Ознайомитися з методикою холодного заливання мікрошліфів.
2. Приготувати форми необхідного розміру для закріплення дрібних зразків із дроту сталі, сплавів на основі міді або нікелю.
3. Приготувати композицію на основі епоксидної смоли: ЕД-20 + ПЕПА (12 мас.ч.).
4. Помістити зразок у форми та залити композицію, після чого форму помістити у сушильну шафу для інтенсифікації процесу тверднення смоли.
5. Дослідити під мікроскопом їх поверхню після різних стадій механічної обробки (грубого і тонкого шліфування, полірування).
3. Протравити мікрошліфи у 4-%-му спиртовому розчині азотної кислоти, дослідити під мікроскопом.
4. Зафіксувати отриману структуру.

III КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. З якою метою проводять закріплення дрібних зразків?
2. Які матеріали використовують для холодного закріплення зразків?
3. Методика холодного закріплення зразків.
4. Переваги та недоліки епоксидних, поліефірних та акрилових смол.

Лабораторна робота № 3

ВИВЧЕННЯ БУДОВИ МЕТАЛОГРАФІЧНОГО МІКРОСКОПА

Мета роботи: ознайомитися з оптичною, світловою та механічною системами металографічного мікроскопа МИМ-7.

I. ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Сучасний металографічний мікроскоп можна умовно поділити на три основні системи: оптичну, освітлювальну та механічну.

1. Оптична система мікроскопа. Найпростіша оптична система складається з двох збиральних лінз, розміщених на одній оптичній осі (рис. 4.1).

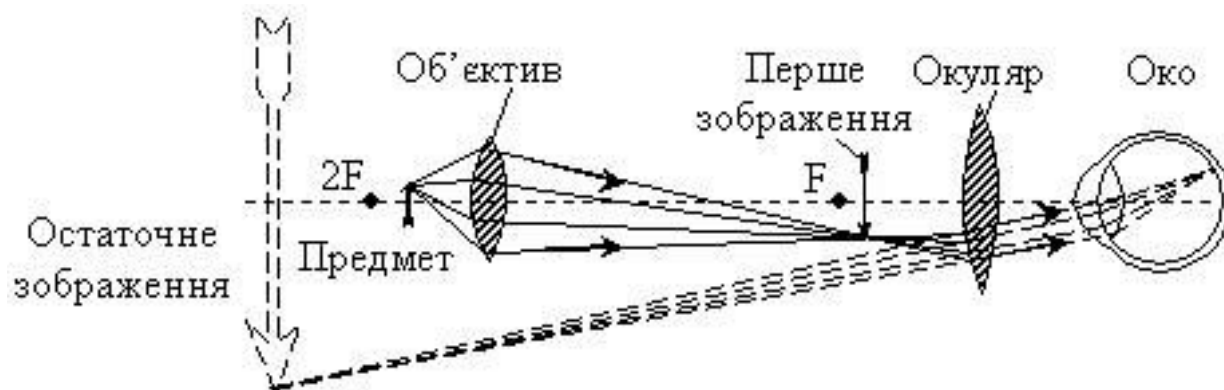


Рис.4.1. Отримання зображення за допомогою мікроскопа

Лінзу, спрямовану на об'єкт, називають **об'єктивом**, лінзу, спрямовану до ока спостерігача, – **окуляром**. Об'єкт розташовують перед фокальною площиною об'єктива. Промені світла, відбиті від поверхні об'єкта, проходячи через об'єктив, формують збільшене обернене дійсне зображення об'єкта.

Об'єктив і окуляр розміщені так, що зображення виникає у фокальній площині окуляра. У полі зору ока це зображення формується лінзою окуляра як збільшене обернене уявне зображення, що переважно проектується на відстань доброго бачення людського ока - 250 мм.

Об'єктив дає дійсне, збільшене, зворотне зображення поверхні шліфа і являє собою систему лінз, об'єднану в одній оправі і розмішену в безпосередній близькості від поверхні шліфа (рис.4.2).

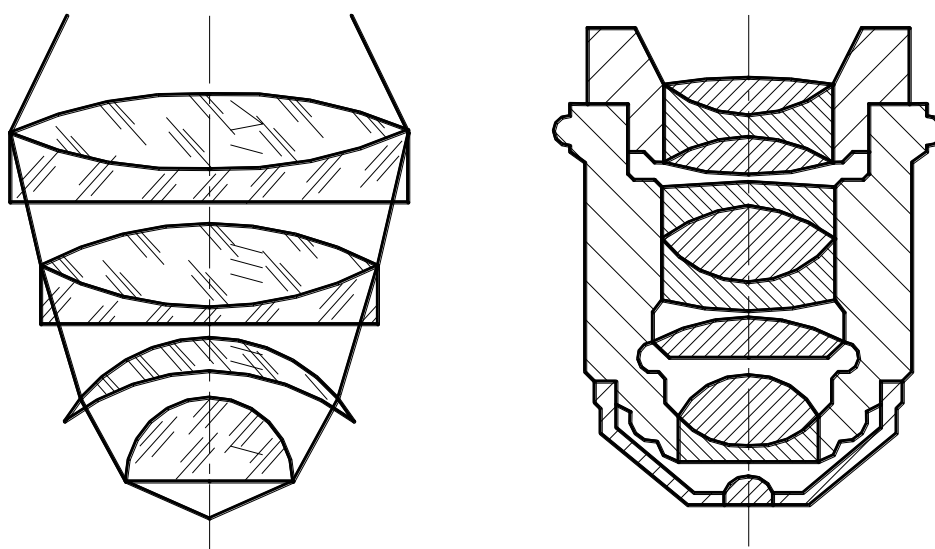


Рис. 4.2. Схема розміщення лінз в сильному об'єктиві (а); розріз апохроматичного імерсійного об'єктива (б)

Перша лінза, що розміщена в безпосередній близькості від зразка (фронтальна лінза), визначає збільшення об'єктива. Решта лінз - корекційні, призначені для усунення небажаних ефектів – хроматичної (кольорової) та сферичної аберацій (спотворення зображення), які виникають при проходженні променів крізь фронтальну лінзу.

Головними абераціями є:

- сферична аберація - промені широкого пучка світла по-різному заломлюються центральною й периферійною частинами лінзи, що розмиває зображення точки, яка лежить на оптичній осі системи;

- коматична аберація - відповідає сферичній аберації для точки, що перебуває на певній відстані від оптичної осі. Зображення цієї точки має вигляд витягнутої плями у формі комети чи коми;

- дисторсія - неоднорідність збільшення від периферії до центра зображення, внаслідок чого квадратна сітка спотворюється, набуваючи бочкоподібної чи подушкоподібної форми;

- хроматична аберація - зумовлена залежністю показника заломлення матеріалу лінзи від довжини хвилі (сині промені заломлюються сильніше, ніж червоні). Тому при застосуванні білого світла вона проявляється кольоровим розмиттям точок зображення, а також країв неточкових елементів зображення.

Для одержання якісного зображення в сучасних мікроскопах застосовують складні об'єктиви й окуляри, які для виправлення аберацій складаються з багатьох лінз різної форми та кривизни.

Залежно від ступеня виправлення (корекції) хроматичної аберації, розрізняють об'єктиви ахроматичні та апохроматичні. В ахроматах збережена аберація для трьох монохроматичних променів, в апохроматах - для двох. Отже, ступінь кольорової корекції в ахроматів вища. Апохромати застосовують головним чином для великих збільшень, а ахромати - для малих та середніх збільшень.

Для зменшення сферичної аберації об'єктив виготовляють складеним з двох лінз - випуклої та увігнутої, що мають однакову, однак різнонаправлену сферичну аберацію. В об'єктивах, що застосовуються для великих збільшень, лінза має напівкулясту форму і сферична аберація виправляється розташуванням шліфа в так званій апланатичний фокус, тобто в особливій точці на оптичній осі об'єктива, що не дає сферичної аберації. Такі об'єктиви називаються апланатами. Апохромати є одночасно і апланатами. Однак внаслідок своєї будови вони дають не зовсім плоске, а дещо викривлене

зображення, що не дозволяє отримати однакову чіткість зображення в центрі та по краях. Тому при роботі з апохроматами застосовують компенсаційні окуляри, що виправляють цей недолік об'єктива.

Окуляри – це система лінз, через які дослідники розглядають досліджувані об'єкти. Вони дають не тільки уявне збільшення (тобто збільшене зображення, отримане об'єктивом), але й виправляють оптичні дефекти, які не виправляються в об'єктивах.

У металографічних мікроскопах застосовуються окуляри трьох типів: звичайні (Гюйгенса). компенсаційні (які працюють з об'єктивами апланатами, що мають фронтальну лінзу напівкульової форми і не дають різкого зображення одночасно в центрі і по краях) та проєкційні (гомал), які застосовуються при фотографуванні (рис.4.3).

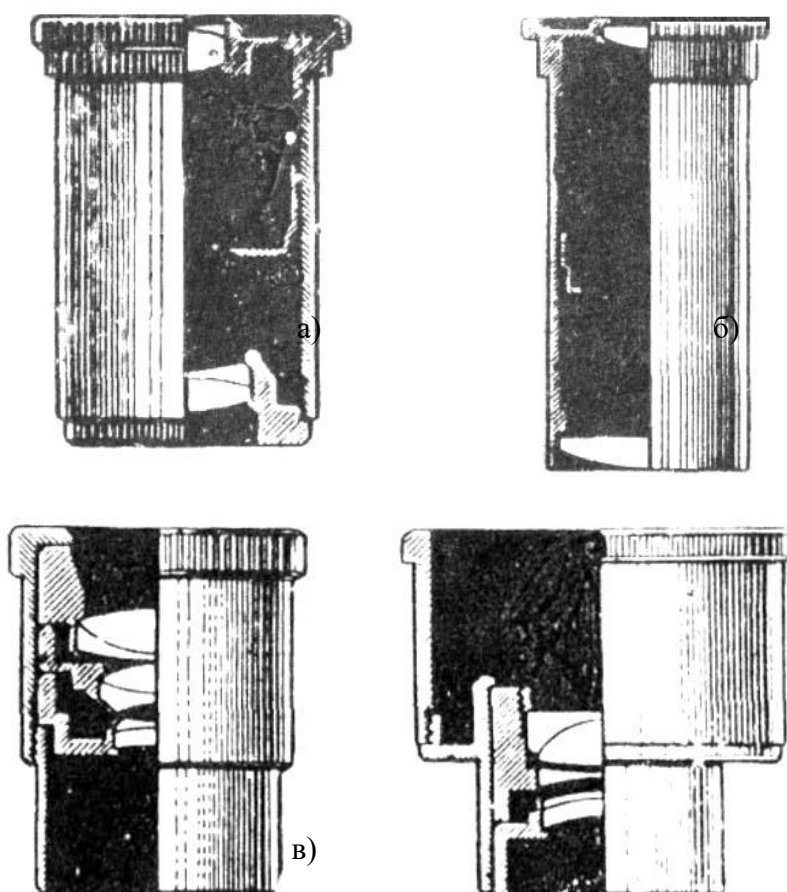


Рис. 4.3. Схема окулярів: а - окуляр Гюйгенса; б - компенсаційний окуляр; в - окуляр гомал

Звичайні окуляри дають збільшення від 2 до 15 разів, компенсаційні - до 25 разів; збільшення об'єктивів - від 9 до 95 разів.

Загальне збільшення мікроскопа дорівнює добутку збільшення об'єктива та окуляра:

$$M_{\text{заг}} = M_{\text{об}} \cdot M_{\text{ок}}$$

Збільшення об'єктива та окуляра добираються із умов отримання чіткого зображення. Звичайно, збільшення окуляра обирається меншим за збільшення об'єктива. Та якщо збільшення окуляра буде надто маленьке, деталі структури, що є в зображеннях, отриманих об'єктивом, не будуть виявлені; одночасно при надто великому збільшенні окуляра нові деталі структури не виявляться, але погіршиться чіткість зображення і зменшиться поле зору.

Максимальне корисне збільшення, яке дає об'єктив, визначається за формулою:

$$M_{\text{об}} = \frac{d_1}{d_2};$$

де d_1 - максимальна дозволяюча здатність людського ока, яка дорівнює 0,2...0,3 мм. Дозволяюча здатність ока - це найменша відстань між точками або лініями, при якій вони видні роздільно і не зливаються,

d_2 - максимальна роздільна здатність оптичної системи.

Максимальна роздільна здатність об'єктива із умов дифракції світла:

$$d_2 = \frac{\lambda}{2 \cdot n \cdot \sin \frac{\alpha}{2}},$$

де λ – довжина хвилі світла, для білого кольору $\lambda = 600$ нм (6000 А); n - коефіцієнт заломлення середовища між об'єктом дослідження та фронтальною лінзою об'єктива; $\alpha/2$ – половина кута розкриття вхідного світлого пучка (отвірний або прямовисний кут об'єктива, рис. 4.4).

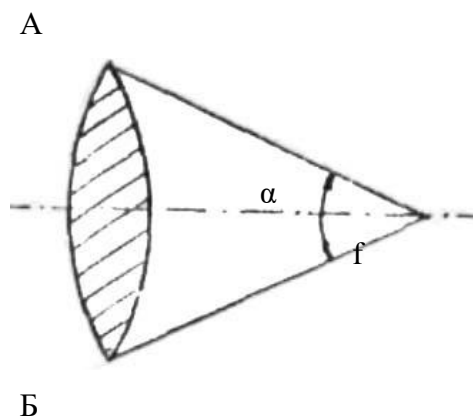


Рис. 4.4. Отвірний кут об'єктива

Максимального корисного збільшення мікроскопа можна досягти, якщо d_2 буде мінімальним. Цього можна добитися при мінімальному значенні λ і при максимальному значенні величини $2 \cdot n \cdot \sin \frac{\alpha}{2}$, яка називається **числовою апертурою**.

На практиці корисне збільшення при застосуванні білого кольору світла можна прийняти таким, що дорівнює 100 апертурам взятого об'єктива. Числова апертура об'єктива часто вказується на його кожусі. Наприклад, об'єктив має збільшення 40 і числову апертуру 0,65. З таким об'єктивом можна отримати максимальне корисне збільшення 650, тобто можна застосувати окуляр не більше 15.

Для мікроскопічних досліджень з малими збільшеннями (у 50...600 разів) використовується повітряне середовище між об'єктивом і об'єктом з $n=1$. Для досліджень з великими збільшеннями у 500... 1500 разів, що потребує більшої розрізняльної здатності об'єктива, між ним і об'єктом розташовують імерсійну рідину (кедрову олію, гліцерин, дистильовану воду), що має більший показник заломлення, ніж повітря. Об'єктиви, придатні для роботи в повітряному середовищі, називають сухими, а об'єктиви, придатні для роботи в імерсійному середовищі, - імерсійними.

2. Освітлювальна система мікроскопа. Для отримання чіткого, рівномірно освітленого зображення необхідно застосувати в мікроскопі пучок паралельних променів. Дані промені можна отримати із джерела світла, що перебуває в нескінченності, або за допомогою спеціальної освітлювальної системи.

Світло від потужної лампи 1 (рис. 3.1) типу К30 напругою 17 В потужністю 170 Вт, що вмикається через понижувальний трансформатор ТР-17 (він є секційним, і тому дозволяє плавно регулювати яскравість лампи), проходить через колектор 2, потрапляє на дзеркало 3 і через лінзу 4 та апертурну діафрагму 5, лінзу 6, призму 7 та лінзу 8 потрапляє на плоскопаралельну відбивальну пластинку 9, що відбиває близько 1/3 всього світлового потоку, а потім через об'єктив 10 на шліф 11.

Відбившись від шліфа, розташованого в фокальній площині об'єктива, промені знову потрапляють в об'єктив, проходять паралельним пучком через плоско-паралельну пластинку 9 і далі через ахроматичну лінзу 12 і, відбиваючись від дзеркала 14, потрапляють в окуляр 13.

Для фотографування дзеркало 14 висувають разом з тубусом візуального спостереження, і промені проходять через один з трьох фотоокулярів 15, що знаходяться в одному поворотному диску. Відбиваючись від дзеркала промені потрапляють на матове скло або на фотопластинку 17. Для фотографування використовується фотозатвор 19.

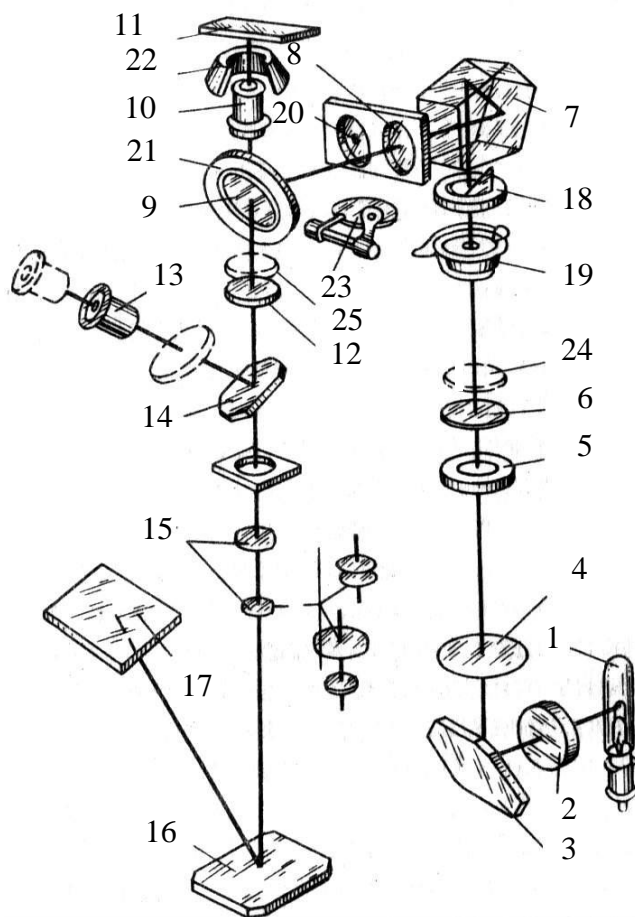


Рис. 3.1. Оптична схема мікроскопа МИМ-7:

- 1- освітлювач (лампа);
- 2 - колектор;
- 3 - дзеркало;
- 4 - лінза;
- 5 – апертурна діафрагма;
- 6 - лінза;
- 7 - призма;
- 8- лінза для роботи в світлому полі;
- 9- відбивна пластинка;
- 10 - об'єктив;
- 11- об'єкт;
- 12 - ахроматична лінза;
- 13 - окуляр;
- 14 – напівпрозоре дзеркало;
- 15 - фотоокуляр;

- 16- непрозоре дзеркало;
- 17- фотопластинки;
- 18 - польова діафрагма;
- 19 - затвор;
- 20 - лінза для роботи в темному полі;
- 21 - кільцеве дзеркало;
- 22 - параболічне дзеркало;
- 23 - заслінка (встановлюється при роботі в темному полі);
- 24 - поляризатор;
- 25 - аналізатор.

Якщо спостереження проводять при косому освітленні, то з оптичної осі зміщують апертурну діафрагму і лампу. Для дослідження в темному полі замість лінзи 8 включають лінзу 20, в центрі котрої є чорний круг. Крайні промені потрапляють на кільцеве дзеркало 21 (пластинка 9 закривається екраном 23), відбиваючись від якого вони концентруються параболічним дзеркалом 22, розташованим навколо об'єктива і виконаним в одній оправі, що разом складає одне ціле (епіоб'єктив). Від дзеркала 22 промені потрапляють на шліф, але відбиваються лише від окремих фаз.

Дія спостереження в поляризованому світлі на оправу лінзи 6 розташовують поляризатор 24, а на оправу лінзи 12 - аналізатор 25.

Джерелом світла в металографічних мікроскопах найчастіше є низьковольтні лампочки розжарювання, що живляться від понижуючого трансформатора з регулятором вихідної напруги або реостатом. Низьковольтні лампи мають коротку нитку розжарювання, яка утворює джерело світла, близьке до точкового. Лампа розжарювання встановлюється в освітлювачі так, щоб нитка розжарювання перебувала у точці фокуса колектора.

Як відомо, коли пучок паралельних променів пропустити крізь випуклу лінзу, то вони перетнуться в точці фокуса лінзи. Конденсор виконує зворотне завдання. Промені світла, які розходяться з джерела, розміщеного в точці фокуса конденсора, при проходженні крізь конденсор стають паралельними.

За конденсором в освітлювачі розміщено набір світлофільтрів (кольорові пластинки, які спроможні пропускати крізь себе промені певної довжини хвилі і поглинати решту). За допомогою світлофільтрів можна підвищити роздільну здатність оптики мікроскопа, а також добитися отримання жовто-зеленого світла, яке позитивно впливає на нервову систему ока і дозволяє чіткіше виявляти особливості структури.

Освітлювач має дві діафрагми (отвори, діаметр яких можна змінювати) - польову та апертурну. За допомогою польової діафрагми можна обмежити поле зображення, а за допомогою апертурної - підвищити чіткість зображення і зменшити інтенсивність освітлення.

Дуже важлива деталь освітлювача - напівпрозоре дзеркало, встановлене під кутом 45° до ходу променів. Пройшовши крізь системи освітлювача, світло потрапляє на це дзеркало, частина його проходить крізь дзеркало, а частина відбивається під кутом 90° по підношенню до променя, який падає, проходить крізь об'єктив і освітлює поверхню мікрошліфа. Відбившись від його поверхні, промені з інформацією про структуру проходять крізь об'єктив і знову потрапляють на похилу поверхню плоскопаралельної пластинки. Частина цього променя відбивається в бік джерела світла, а решта, пройшовши крізь призму та окуляр, потрапляє в око дослідника.

Якщо прибрати призму, то промені після напівпрозорого дзеркала проходять через фотоокуляр, відбиваються від дзеркала і потрапляють на матове скло. Після наведення на різкість зображення структури, яке видно на матовому склі (ніби на екрані), матове скло замінюють на касету з фотопластинкою, структуру можна сфотографувати.

3. Механічна система мікроскопа. Механічна система мікроскопа МИМ-7 подана на рис. 3.2. Складається із штатива, на якому закріплено всі вузли мікроскопа, предметного столика та гвинтів для наведення на різкість.

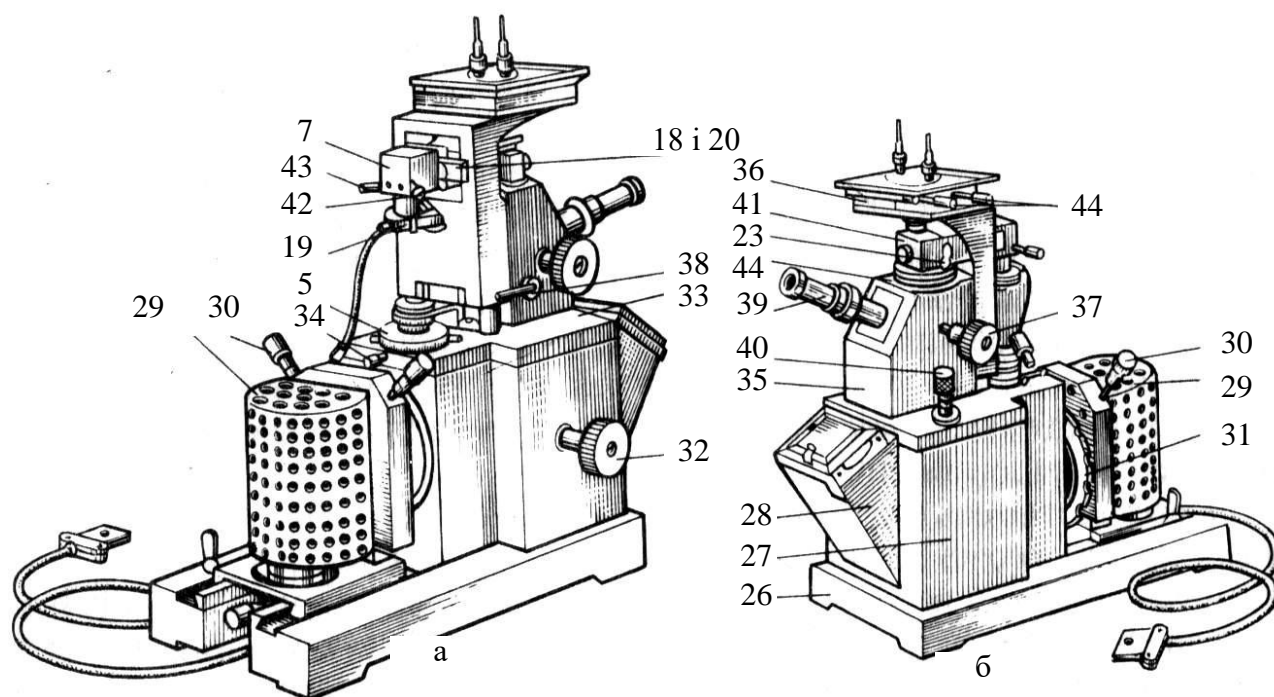


Рис. 5.2. Мікроскоп МИМ-7: а - вигляд збоку трансформатора; б - вигляд збоку фотокамери:

1 - 25 див рис. 4.1;

26 - плита;

27 - основа чи корпус фотокамери;

28 - фотокамера;

29 - ліхтар освітлювача;

30 - гвинти лампи центрувальні;

31 - диск зі світлофільтром;

32 - рукоятка для повороту диска з трьома світлофільтрами;

33 - рукоятка для зміщення і повороту ірис-діафрагми 5;

34 - гвинт фіксування повороту діафрагми 5;

35 - корпус мікроскопа;

36 - предметний столик;

37 - макрометричний гвинт для вертикального переміщення столика;

38 - стопорний пристрій для макрогвинта;

39 - візуальний тубус;

40 - мікрометричний гвинт;

41 - освітлювальний тубус;

42 - рукоятка польової ірис-діафрагми;

43 - механізм центрування призми;

44 - гвинти для переміщення предметного столика в двох взаємно перпендикулярних напрямках.

У центрі предметного столика встановлюють змінні підкладки з отворами різного діаметра. Досліджуваний зразок встановлюється на підкладці навпроти отвору полірованою частиною вниз. Переміщувати його можна за допомогою гвинтів, які дозволяють переміщувати предметний столик із зразком у двох взаємно перпендикулярних горизонтальних площинах, і роздивитися мікроструктуру зразка, його різних ділянок.

Для наведення на різкість мікроскоп має макро- та мікрогвинти. Обертаючи мікрогвинт, переміщують предметний столик із зразком відносно об'єктива у вертикальній площині. При одному оберті макрогвинта предметний столик переміщується на кілька сантиметрів, що дозволяє провести грубе наведення на різкість. Точніше наведення здійснюється за допомогою мікрогвинта, один оберт якого переміщує предметний столик на 0,1...0,2 мм. Чим більше збільшення об'єктива, тим менша відстань між шліфом та об'єктивом.

За будовою металографічні мікроскопи поділяються на вертикальні та горизонтальні. У вертикальних предметні столики можуть встановлюватися вище або нижче від об'єктива. При низькорозміщеному предметному столику зразок закріплюється на скляній або металевій пластинці пластиліном і спеціальним пресом так, щоб полірована поверхня мікрошліфа перебувала в горизонтальній площині.

Сучасні світлові металографічні мікроскопи дають змогу досліджувати зразки металу в темному та світлому полі, при вертикальному або косому освітленні, а також у поляризованому світлі. Є можливість фотографування на фотопластинки або на роликову фотоплівку.

II. ПОРЯДОК ВИКОНАННЯ РОБОТИ

1. Ознайомитись із будовою мікроскопа.
2. Ознайомитись із способом отримання зображення в мікроскопі.
3. Розглянути та схематично зобразити типи окулярів та об'єктивів в мікроскопі
4. Ознайомитися з роботою на металографічному мікроскопі МИМ-7, намалювати його схему.
5. Підготувати мікроскоп МИМ-7 для роботи в світлому полі і провести спостереження. Намалювати мікроструктуру.
6. Підготувати мікроскоп МИМ-7 для роботи в темному полі і провести спостереження. Намалювати мікроструктуру.

III КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. В чому полягає різниця між окуляром та об'єктивом?
3. Як визначити загальне збільшення мікроскопа?
4. Як визначити збільшення об'єктива?

5. Яким чином можна підвищити розділювальну здатність об'єктива?
6. Які існують види спотворення зображення?
7. Які головні вузли мікроскопа МИМ-7?
8. Відобразіть оптичну схему мікроскопа МИМ-7.
9. Механічна схема мікроскопа МИМ-7 та призначення складових частин.
10. Що таке об'єктив? Типи об'єктивів.
11. Що таке окуляр? Типи окулярів.

Лабораторна робота № 4

ЗАСТОСУВАННЯ КІЛЬКІСНИХ МЕТАЛОГРАФІЧНИХ МЕТОДІВ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ВІДНОСНОГО ВМІСТУ ФАЗ

Мета роботи: ознайомитися з методами кількісного структурного аналізу металевих систем

I. ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Бальний метод. Кількісний металографічний аналіз застосовують тоді, коли необхідно визначити об'ємне співвідношення окремих фаз сплавів. Таке співвідношення дозволяє прогнозувати властивості матеріалу, якщо відома природа всіх фаз.

Найбільш простим, але недостатньо точним методом кількісного аналізу є метод визначення розміру та кількості фаз шляхом порівняння з фотографіями стандартних шкал (бальний метод). Такий метод використовують переважно при масових контрольних пробах для обмеженого числа металічних сплавів.

Прикладом використання такого методу може бути оцінка кількості графіту в чавунах. Відсотковий вміст графітної фази визначають шляхом порівняння з бальними шкалами (рис. 4.1). На даному рисунку представлені бали структур для сірих та високоміцних чавунів: Г2, Г4, Г6, П10, Г12. Кожний бал відповідає певній відсотковій кількості графіту в чавуні.

Для більш точного аналізу користуються іншими методами, які, як правило, є статистичними, тому точність вимірювань залежить від їх числа.

Лінійний метод Розівалія. В основу методу покладено принцип, згідно з яким залежність між об'ємами двох тіл, які поміщені між паралельними площинами, зберігається і для площі перерізів цих тіл паралельними площинами.

Поле мікрошліфа перетинається лініями. Лінії можуть бути і прямим і кривими, але повинні охоплювати всю досліджувану площу та розподілятися по ній рівномірно. Чим довші лінії, тим вища точність визначення.

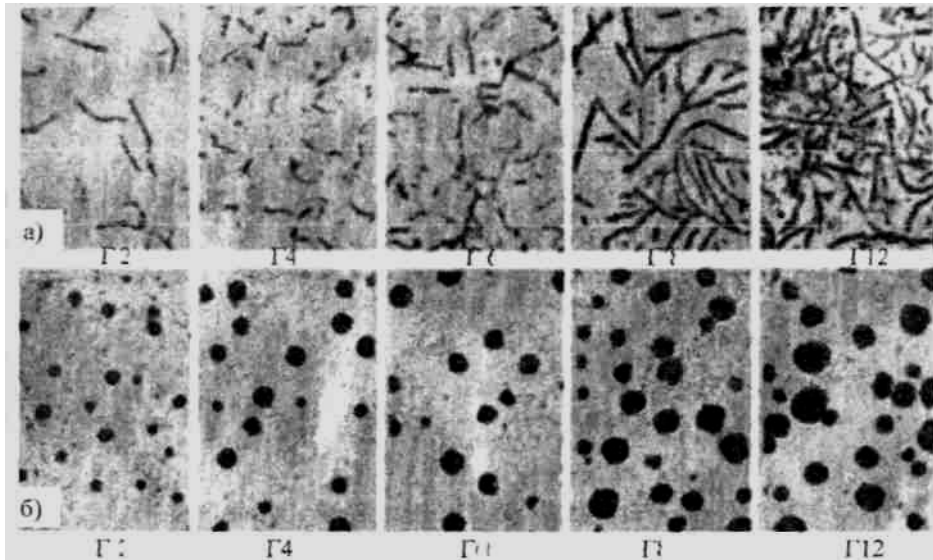


Рис. 4.1. Класифікація графіту за кількістю: а - чавун з пластинчастим графітом; б - чавун з кулястим графітом. Відносна площа, зайнята графітом: Г2 - до 3%; Г4 - 3...5%; Г6 - 5...8%; Г10 - 8...12%; Г12 - більше 12%.

Щоб визначити частку окремої фази, необхідно просумувати довжини відрізків, які попали на цю фазу, а потім суму поділити на загальну довжину лінії. Для отримання надійного середнього значення, вимірювання проводять в декількох полях зору, рівномірно розподілених по площі шліфа. Вимірювання можуть проводитись методом нерухомого та рухомого шліфа. При використанні першого методу користуються окулярмікрометром зі шкалою, яка розділена на 100 рівних частин. Наприклад, при дослідженні двофазної структури (рис. 4.2) на фазу А попало 80 поділок шкали, а на фазу В - 20. Отже, вміст фаз А та В на лінії шкали визначиться відповідно цифрами 80 % та 20 %.

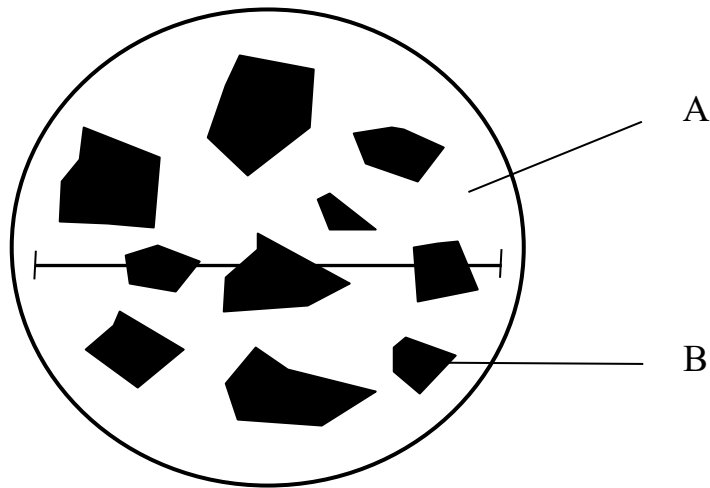


Рис. 4.2. Визначення фазового складу лінійним методом Розіваля

Точковий метод Глаголева. Метод полягає в тому, що в полі мікрошліфа розміщують, в будь-якому порядку, необхідне число точок та підраховують число точок, які попадають на різні фази. Відносне число точок, які попали на дану фазу, є пропорційним площі цієї фази на шліфу та її об'єму. Для визначення кількості фази в середину окуляра 7^x помішують скляну пластинку з нанесеною на неї, сіткою. При сфокусованому зображенні сітка окуляра накладається на зображення структури, яке спостерігається в мікроскопі (рис. 4.3).

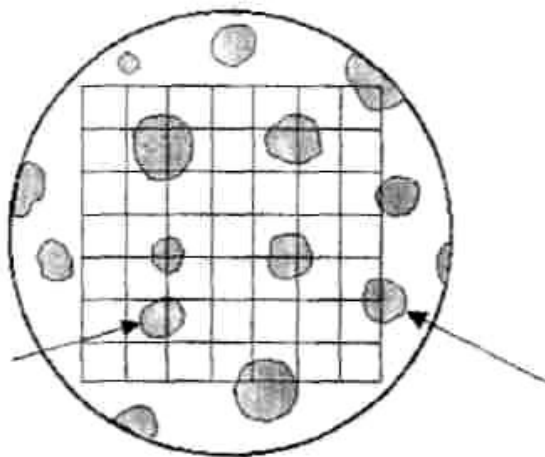


Рис. 4.3. Розміщення сітки окуляра в полі зору мікрошліфа. Структура чавуну з включеннями графіту сферичної форми (стрілками показані включення, які займають половину вузлової точки і такі, що займають її повністю).

Підраховують число точок n , які попали на вибрану фазу. Точки, які розміщені на включеннях фази (n_{ϕ}), приймаються за одиниці, а точки, які дотикаються включень ($n_{\text{дот}}$), – належать порівну обом фазам тому їх кількість ділять пополам. Загальне число точок, які попали на вибрану фазу:

$$n = n_{\phi} + \frac{1}{2} n_{\text{дот}},$$

Кількість точок треба підраховувати в декількох полях зору. При цьому, загальне число включень в цих полях має бути біля 200. При збільшенні мікроскопа $\times 100$ часто достатньо трьох полів зору. Усреднюючи n по всім полям зору, отримують середнє значення n_c . Об'ємна доля фаз розраховується за формулою:

$$W_{\phi} = \frac{n_c}{N} \cdot 100\%,$$

де: N - загальне число точок.

Для розрахунку масової кількості фази (m_{ϕ} , %) необхідно врахувати її густину (γ_{ϕ}) та густину решти сплаву - матриці (γ_m):

$$m_{\phi} = \frac{\gamma_{\phi} W_{\phi}}{\gamma_{\phi} W_{\phi} + \gamma_m W_m},$$

де W_m - об'ємна частка матриці (%), яка дорівнюватиме $(100 - W_{\phi})$.

Планіметричний метод. Його доцільно застосовувати при малому вмісті заданої фази в структурі (не більше 5... 10 %). Сутність методу полягає в тому, що відбувається індивідуальне вимірювання кожного перерізу мікрочастинок при візуальному спостереженні під мікроскопом за допомогою окуляр-мікрометра, потім підраховуються та сумуються площі даних перерізів. Можливе, також, безпосереднє вимірювання площі перерізів мікрочастинок за фотографіями чи спеціальному рисунку.

Останній спосіб є більш точним, ніж візуальне вимірювання безпосередньо під мікроскопом, але застосовувати його можливо лише для обмеженого числа полів зору, на яких виконуються вимірювання, оскільки це пов'язано з необхідністю виготовлення значної кількості мікрофотографій чи зарисовок. Переріз мікрочастинок вимірюються в двох перпендикулярних один до одного напрямках, якщо вони не є рівноважними.

II. ПОРЯДОК ВИКОНАННЯ РОБОТИ

1. Ознайомитися з методами кількісного металографічного аналізу структури сплавів.

2. За вказівкою викладача (фотографія мікроструктури) визначити об'ємну частку окремої фази сплаву за лінійним методом Розівалія і точковим методом Глаголева.

Лінійний метод Розівалія. Нанесемо на фотографію горизонтальні лінії з кроком 10мм (рис. 4.4) і визначимо питому довжину кожної з фаз (як правило, на одному відрізку знаходимо сумарну довжину однієї фази, а іншої - як різницю цілого відрізка і знайденого сумарного).



Рис. 4.4. Визначення відносного вмісту фаз лінійним методом Розівалія.

Довжина ліній, що припадають на ферит вздовж 1 -ї лінії;

$$l_{\phi 1} = 5,5 + 3 + 4 + 1 + 4 + 2 + 5 + 6,5 = 31 \text{ мм};$$

Довжина ліній, що припадають на ферит вздовж 2-ї лінії;

$$l_{\phi 2} = 2 + 21,5 + 6 + 2,5 + 1,5 + 13,5 = 47 \text{ мм};$$

Довжина ліній, що припадають на ферит вздовж 3-ї лінії;

$$l_{\phi 3} = 1,5 + 3 + 4 + 4 + 5 + 8,5 = 26 \text{ мм};$$

Довжина ліній, що припадають на ферит вздовж 4-ї лінії;

$$l_{\phi 4} = 3 + 3,5 + 2 + 3,5 + 0,5 + 3 + 3,5 + 9 = 28 \text{ мм};$$

Довжина ліній, що припадають на ферит вздовж 5-ї лінії;

$$l_{\phi 5} = 20 + 1,5 + 9 + 0,5 + 2 = 33 \text{ мм};$$

Довжина ліній, що припадають на ферит вздовж 6-ї лінії;

$$l_{\phi 6} = 11 + 1 + 7,5 + 7 + 3 + 8,5 + 3 + 1 = 45 \text{ мм}.$$

Довжина кожної лінії складає 70 мм, а довжина 6-ї повних ліній – 420мм.

Таким чином, відносний вміст фериту складає:

$$W_{\phi} = \frac{\sum_{i=1}^6 l_i}{l} \cdot 100\% = \frac{31 + 47 + 26 + 28 + 33 + 45}{420} \cdot 100\% = 50\%$$

Отже, співвідношення фериту і перліту складає 50% на 50%.

Точковий метод Глаголева. Нанесемо на фотографію (рис. 4.5) горизонтальні та вертикальні лінії з кроком 10мм і визначимо кількість точок, що повністю потрапляють в феритну зону n_{ϕ} і кількість точок, що лежать на межі фаз $n_{\text{дот}}$ (одночасно належать двом фазам).

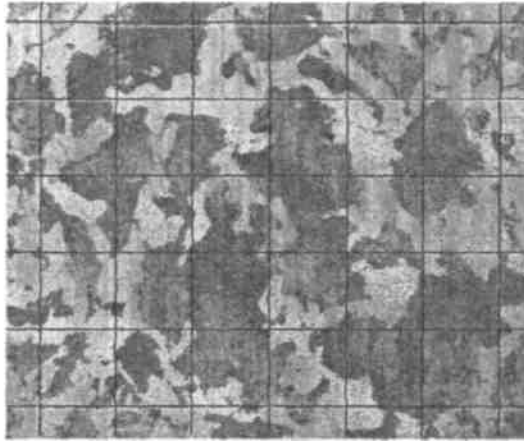


Рис. 4.5. Визначення відносного вмісту фаз точковим методом Глаголева

Кількість точок, що припадають на ферит вздовж 1-ї лінії $n_{\phi 1}=3$; кількість спільних точок $n_{\text{дот}1}=1$.

Кількість точок, що припадають на ферит вздовж 2-ї лінії $n_{\phi 2}=4$; кількість спільних точок $n_{\text{дот}2}=2$.

Кількість точок, що припадають на ферит вздовж 3-ї лінії $n_{\phi 3}=2$; кількість спільних точок $n_{\text{дот}3}=0$.

Кількість точок, що припадають на ферит вздовж 4-ї лінії $n_{\phi 4}=0$; кількість спільних точок $n_{\text{дот}4}=6$.

Кількість точок, що припадають на ферит вздовж 5-ї лінії $n_{\phi 5}=2$; кількість спільних точок $n_{\text{дот}5}=2$.

Кількість точок, що припадають на ферит вздовж 6-ї лінії $n_{\phi 6}=4$; кількість спільних точок $n_{\text{дот}6}=2$.

Загальне число точок, які потрапили на ферит:

$$n = \sum_{i=1}^6 (n_{\phi} + \frac{1}{2} n_{\text{дот}}) = (3 + \frac{1}{2}) + (4 + \frac{2}{2}) + (2 + \frac{0}{2}) + (0 + \frac{6}{2}) + (2 + \frac{2}{2}) + (4 + \frac{2}{2}) = 21,5$$

Загальна кількість точок сітки складає: $N=42$.

Таким чином, відносний вміст фериту, згідно з точковим методом, складає:

$$W = \frac{n}{N} \cdot 100\% = \frac{21,5}{42} \cdot 100\% = 51,2\%$$

Отже, співвідношення фериту і перліту складає 51,2% на 48,8%. Похибка вимірювань за двома способами склала 1,2%. 3.

III КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. З якою метою проводять кількісний металографічний аналіз?
2. За яких обставин використовують бальний метод визначення окремих фаз?
3. Основні статистичні методи кількісного аналізу.
4. Яка суть лінійного методу Розівалія?

5. Яка суть точкового методу Глаголева?

6. Яка суть методу порівняння?

Лабораторна робота № 5

МЕТОДИ КОМП'ЮТЕРНОЇ ОБРОБКИ ГРАФІЧНОЇ ІНФОРМАЦІЇ З МЕТОЮ КІЛЬКІСНОГО ВИЗНАЧЕННЯ СПІВВІДНОШЕННЯ ФАЗ

Мета роботи: ознайомитися з проведенням кількісного визначення співвідношення фаз за допомогою програми Photo M 1.31.

I. ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Короткий опис програми

Програма Photo M 1.31 призначена для цифрової фотометрії.

Програма здійснює розрахунок оптичної густини фотографій. Можливе завантаження чорно-білих зображень у форматі BMP і JPG і зміна масштабу перегляду. Оптична густина може розраховуватися з урахуванням тла як по середньому (по виділеній області), так і по окремій фотографії. Крім того, можливе віднімання темного поля відеокамери.

Крім розрахунку оптичної густини, передбачене інвертування, збільшення контрасту і згладжування зображення, генерація бінарного зображення, визначення відстані між об'єктами і площі області на фотографії. Передбачено режим калібрування для перерахування всіх координат у метричні одиниці.

Мінімальні системні вимоги:

- процесор Pentium 100;
- 16 Мб оперативної пам'яті;
- 2 Мб вільно на твердому диску;
- відеокарта 2 Мб (800x600, HighColor);
- операційна система Microsoft Windows 95/98.

Інтерфейс користувача

У верхній частині вікна програми розташована панель керування. Кнопки на панелі керування забезпечують доступ до усіх функцій програми. Під панеллю керування знаходяться закладки вибору фотографії. Усього в програмі чотири сторінки, тобто одночасно можуть бути завантажені чотири фотографії:

- темне поле;
- тло;
- об'єкт;
- бінарний об'єкт.

Обрана фотографія відображається в області перегляду, що займає центральну частину вікна. У статусному рядку в нижній частині вікна відображається короткий опис кнопок панелі керування, а також поточні координати курсору.

Перегляд фотографій.

Область перегляду фотографії займає центральну частину вікна програми. У верхній частині області перегляду відображається ім'я файлу, розміри (ширина і висота) і поточний масштаб перегляду. Масштаб перегляду вибирається кнопками на панелі керування.

При переміщенні миші на області перегляду в статусному рядку відображаються координати точки, на яку вказує курсор, причому точка (0, 0) відповідає лівому верхньому кугу фотографії. Там же виводиться яскравість точки, що приймає значення від 0 (чорний колір) до 255 (білий).

При переміщенні миші з натиснутою лівою кнопкою відбувається виділення області на фотографії. Кожна виділена область має свій номер. Виділені області можна видаляти і позначати штрихуванням за допомогою кнопок панелі керування. Штриховані області вважаються "тлом" при розрахунку оптичної густини.

При переміщенні миші з натиснутою правою кнопкою курсор приймає форму "руки", і відбувається зсув фрагмента фотографії. Крім того, вибирати фрагмент фотографії можна за допомогою смуг прокручування біля правого і нижнього країв області перегляду.

У режимі виміру відстаней (див. нижче) курсор приймає форму "хреста". При натисканні лівої кнопки миші в якійсь точці фотографії в цю точку встановлюється хрестоподібний маркер. Якщо після цього перемістити мишу в іншу точку і клацнути ще раз, буде виміряна відстань між двома маркерами.

Панель керування

Розглянемо кнопки панелі керування зліва направо (рис. 5.1).

"Завантажити фотографію". Відображається діалог вибору файлу. Зазначений файл завантажується на ту сторінку, що у даний момент обрана. Тобто, для завантаження темного поля необхідно клацнути по закладці "Темне попе", після чого натиснути кнопку "Завантажити фотографію". При цьому поточний зміст сторінки губиться. Бінарний об'єкт не може бути завантажений, тому що він генерується на основі вже наявного зображення. УВАГА! Програма розроблена для обробки чорно-білих (grayscale) зображень у форматі BMP і JPG. З кольоровими фотографіями програма буде працювати некоректно.

Функції масштабування:

"Збільшити масштаб". Збільшує масштаб перегляду поточної сторінки з кроком 25%. Максимальний масштаб - 200%. "Зменшити масштаб" – зменшує масштаб перегляду. Мінімальний масштаб - 25%. "Вихідний масштаб". Відновлює вихідний масштаб перегляду (100%). Функції виділення:

"Видалити виділення". При натисканні цієї кнопки з'являється список, що містить номери усіх виділених областей. При виборі якого-небудь рядка виділення з даним номером віддаляється. Вибір рядка "Усі" видаляє всі виділені області.

"Вважати виділення тлом". Випадає список виділених областей. При виборі рядка в списку область з даним номером позначається як тло і відображається штрихуванням.

Функції обробки:

"Негатив". Зображення інвертується.

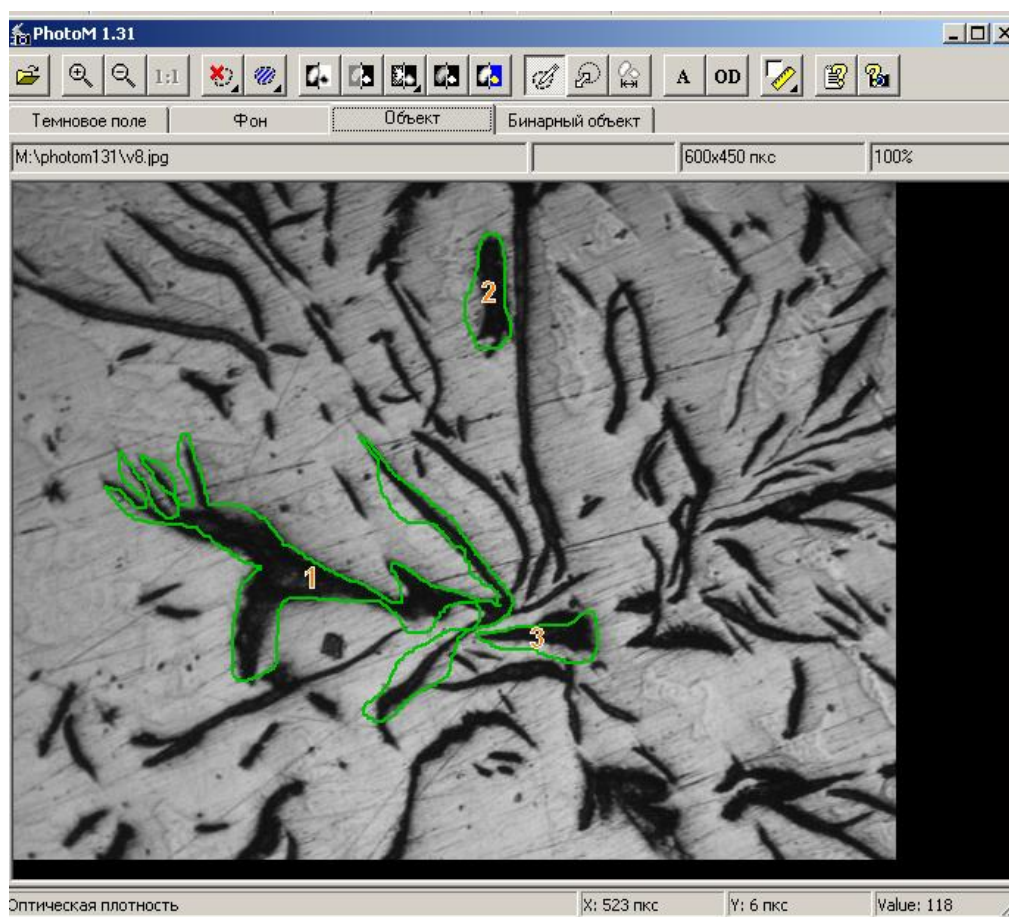


Рис. 5.1 Структура панелі керування програми Photo M 1.31

"Контраст". Збільшує контрастність зображення. Визначаються найтемніша і найсвітліша точки зображення, після чого яскравість кожної точки перераховується так, щоб найтемніша точка відображалася чорним кольором (а не темно-сірим), а найсвітліша - білим.

"Згладжування". Видаляє "сміття". Після вибору матриці згладжування в списку, що випадає - 3x3 чи 5x5 - відбувається зниження різкості зображення. Ефект від застосування матриці 5x5 більше, ніж від матриці 3x3. При згладжуванні дрібні деталі зображення можуть бути загублені; якщо це відбулося, варто ще раз завантажити фотографію.

"Бінаризація". Відображається вікно бінаризації зображення (перетворення зображення в двоколірне, з виділенням областей із заданим діапазоном яскравості). Бінарне зображення вставляється на сторінку 4 ("Бінарний об'єкт").

Функції виміру:

"Відстань". Переключає режими виділення і виміру відстаней.

"Площа". Виводиться вікно виміру площі. Можливі чотири режими виміру площі - площа виділених областей, площа всіх об'єктів (областей, зафарбованих жовтим на бінарному зображенні), об'єктів у виділених областях і об'єктів, що не потрапили у виділені області, причому останні три режими доступні тільки при перегляді бінарного зображення.

"Оптична густина". Виводиться діалог виміру оптичної густини. Оптична густина може розраховуватися з урахуванням тла як по середньому (по виділеній області), так і по окремій фотографії. Крім того, можливе вирахування темного поля відеокамери.

Інші функції:

"Калібрування". Виводиться список каліброваних записів. Після вибору рядка в списку відбувається перерахування координат, відстаней (у режимі виміру відстаней) і площ (у режимі виміру площі) у мікрони відповідно до обраного запису. При виборі верхнього рядка списку ("Ні") калібрування відключається (усі відстані вимірюються в пікселях). При виборі нижнього рядка ("Змінити...") відображається вікно калібрування.

"Керівництво користувача". Відкривається цей документ.

"Про програму". Виводиться інформація про програму і її розробника.

Калібрування

Для перерахування координат на фотографії в метричні одиниці (мікрони) необхідно знати калібрувальний коефіцієнт, що залежить від об'єктива фотометра, параметрів відеокамери і настроювання оптичної системи. У зв'язку з цим для калібрування системи необхідно отримати фотографії об'єкт-мікрометра на усіх використовуваних об'єктивах і з тією ж розрізнявальною здатністю (розмірами зображення), з яким буде здійснюватись подальша робота.

Після отримання фотографії необхідно натиснути кнопку "Калібрування" на панелі керування, і в списку, що з'явився, вибрати останній рядок знизу ("Змінити..."). На екран буде виведене вікно калібрування.

Вікно калібрування

У нижній частині вікна розташована панель керування. Перші чотири кнопки панелі призначені для завантаження фотографії об'єкт-мікрометра і зміни масштабу перегляду, аналогічно відповідним кнопкам головного вікна. Наступні чотири кнопки призначені для керування списком калібрувань:

- "Нове калібрування". Додає в список новий калібрований запис.

- "Вибрати калібрування". З'являється список наявних калібрувань, у якому можна вибрати запис для редагування.

- "Зберегти калібрування". Після внесення змін у калібрований запис її необхідно зберегти. Якщо потрібно скасувати зміни, варто натиснути кнопку "Скасування".

- "Видалити калібрування". Видалення однієї з існуючих записів.

У верхній частині вікна відображаються параметри обраного каліброваного запису: її назва, довжина лінійки об'єкт-мікрометра в мікронах і довжина в пікселях (точках зображення). Центральну частину вікна займає область перегляду фотографії.

При натисканні лівою кнопкою миші на області перегляду у відповідній точці фотографії встановлюється маркер. Якщо після цього пересунути миша в іншу точку і натиснути ще раз, відстань між цими точками буде замірjana і записано в графу "Довжина, пкс". Назва калібрування і довжину лінійки в мікронах необхідно вводити вручну.

Методика калібрування

- Отримати фотографію об'єкт-мікрометра.

- Відкрити вікно калібрування і завантажити отриману фотографію.

- Додати новий запис у список, після чого ввести ім'я калібрування в графі "Назва".

Звичайне ім'я містить тип об'єктива і розрізнявальну здатність відеокамери, наприклад, X25 732x572.

- За допомогою маркера виміряйте відстань між крайніми рисками об'єкт-мікрометра, видимими на фотографії. Лінія, що з'єднує маркери, повинна бути перпендикулярна рискам об'єкт-мікрометра. Відстань між маркерами буде автоматично записано в графу "Довжина, пкс".

- Запишіть відстань між цими рисками (ціна розподілу, помножена на кількість рисок) у графу "Довжина, мкм".

- Натисніть кнопку "Зберегти калібрування".

Новий калібрований запис доданий у список. Можна натиснути кнопку "Калібрування" на панелі керування головного вікна і вибрати в списку цей запис.

Аналіз зображення

Для аналізу зображення в програмі передбачені наступні функції:

- виділення областей із заданим діапазоном яскравості (бінаризація):
- обчислення площі виділеної області;
- розрахунок оптичної густини.

Бінаризація

Генерується бінарне (двоколірне) зображення, що вставляється на сторінку 4 ("Бінарний об'єкт"). Якщо на цій сторінці вже була якась фотографія, то вона пропадає.

Для генерації бінарного зображення виводиться гістограма розподілу точок фотографії по яскравості. На гістограмі відображаються дві трикутні оцінки - верхня і нижня межі. При натисканні лівої кнопки миші на оцінці межі її можна переміщати; чисельні значення порогів відображаються під гістограмою.

Усі точки вихідної фотографії, яскравість яких лежить між нижнім і верхнім порогами, вважаються "об'єктом" і відображаються жовтим кольором; точки з яскравістю поза заданим діапазоном вважаються "тлом" і відображаються синім. При натисканні кнопки "Ок" отримане бінарне зображення записується на сторінку 4.

Для виділення найтемніших областей (приміром, включень графіту) нижня межа зсувається до упору вліво (на оцінку 0), а верхня межа регулюється таким чином, щоб були видні тільки потрібні області. Для виділення найсвітліших областей верхня межа зміщується вправо до відмітки 255, а нижня межа регулюється.

Перед бінаризацією зображення рекомендується збільшити контрастність (кнопка "Контраст" панелі керування) і, можливо, зробити згладжування. У деяких випадках зручніше бінаризувати інвертоване зображення (негатив).

Бінаризацію рекомендується робити при збільшенні 100%, інакше швидкість роботи різко знижується.

Розрахунок площі.

На звичайній фотографії (не бінаризованій) можливо тільки вимірювання площі виділених областей. На бінарному зображенні можливо також вимірювання площі всіх об'єктів (областей, зафарбованих жовтим), об'єктів у виділених областях і об'єктів, що не потрапили у виділені області.

Вікно виміру площі має чотири перемикачі режимів (на звичайній фотографії три з них недоступні), область висновку результатів і кнопку

"Розрахунок". Після вибору режиму виміру і натискання кнопки "Розрахунок" в області висновку результатів з'являються загальні дані про оброблюване зображення (ім'я файлу і розміри), а також список усіх вимірюваних площ.

Якщо включене калібрування, площі вимірюється в квадратних мікронах, якщо ні, то в пікселях. Крім того, відображається відношення вимірюваної площі до загальної площі фотографії.

В області висновку результатів можна виділити текст (переміщаючи мишу з натиснутою лівою кнопкою) і скопіювати його в буфер обміну (натиснувши праву кнопку миші). З буфера обміну текст можна вставити в будь-який інший документ.

Крім того, є можливість автоматичного складання звіту. Для цього необхідно включити перемикач "Звіт: Записувати автоматично", після чого натиснути кнопку"... " і у вікні вибору, що з'явилося, файлу ввести ім'я текстового файлу (.ТХТ), до якого будуть додаватися результати розрахунків. Якщо файл не існує, він буде створений. При кожному натисканні кнопки "Розрахунок" результати розрахунку додаються в кінець файлу.

УВАГА! Необхідно стежити за тим, щоб файл, у який записується звіт, не був відкритий якою-небудь іншою програмою. Якщо під час додавання запису у файл він відкритий, наприклад, редактором Microsoft Word, буде видане повідомлення про помилку.

Розрахунок оптичної густини

Оптична густина розраховується як середній десятковий логарифм відношення яскравості тла до яскравості точки об'єкта. При обліку темного поля відеокамери (фотографії, отриманої з перекритим об'єктивом камери) яскравість темного поля віднімається як з яскравості тла, так і з яскравості об'єкта.

Вікно розрахунку оптичної густини містить перемикачі режиму темного поля (не враховувати, враховувати по точках за середнім значенням), перемикачі режиму обліку тла (по окремій фотографії, за середнім значенням у деякій області окремої фотографії, за середнім значенням у деякій області об'єкта), вибір області розрахунку (по всьому об'єкті чи по якійсь його частині). Після вибору всіх необхідних режимів і натискання кнопки "Розрахунок" в області висновку результатів з'являються загальні дані про всі задіяні фотографії (імена і розміри файлів) і список отриманих значень. Також є можливість автоматичного складання звіту.

Для обліку темного поля фотографія темного поля повинна бути завантажена на першу сторінку. Перемикач "Середнє по фотографії" варто використовувати, якщо темне поле відносно рівномірне; перемикач "По

точках" необхідний при нерівномірному темному полі фотографії з високим рівнем шумів.

Існує три способи обліку тла. Якщо необхідно порівняти між собою кілька фотографій об'єктів, отриманих на одному зрізі, то тло враховується по окремій фотографії. Ця фотографія завантажується на сторінку номер 2 ("Тло").

Якщо фотографія тла порівняно однорідна (не містить різких перепадів яскравості), то при розрахунку оптичної густини використовується режим "Тло з фотографії". При цьому у формулу розрахунку підставляються попарно точки тла й об'єкта з однаковими координатами. Якщо ж фотографія тла неоднорідна, то на ній варто виділити однорідну область і позначити її штрихуванням (див. функцію "Вважати виділення тлом" у "Панель керування"). У цьому випадку використовується режим "Тло зі штрихування на фотографії", при якому за яскравість тла приймається середнє значення по виділеній області.

При порівнянні фотографій, отриманих на різних зрізах, оптична густина тла на кожній фотографії різна. При цьому на кожному з об'єктів виділяється тло, і використовується режим "Тло зі штрихування на об'єкті". У цьому випадку на кожній фотографії виділяється своя область тла і маркується штрихуванням.

Якщо фотографія об'єкта містить тільки досліджувану матрицю, можна установити перемикач "область розрахунку" у положення "по всьому об'єкті". Якщо ж об'єкт містить щось іще (наприклад, порожні області), необхідно виділити ділянку досліджуваної тканини (не маркуючи його штрихуванням) і використовувати режим "область розрахунку".

У режимі "Тло зі штрихування на об'єкті" завжди використовується розрахунок "по виділених областях об'єкта".

II. ПОРЯДОК ВИКОНАННЯ РОБОТИ

1. Ознайомитися з роботою програми Photo M 1.31.
2. Отримати підготовлені до аналізу відносного вмісту фаз фотографії.
3. Провести бінаризацію фотографії.
4. Визначити відносний вміст фаз та марку сталі.
5. Оформити звіт.

III КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Для чого призначена програма Photo M 1.3?
2. Які чотири сторінки містить програма Photo M 1.31 та їх призначення?
3. Які кнопки містить панель керування і для чого кожна з них призначена?
4. Яким чином можна змінити масштаб перегляду фотографії?
5. Як можна збільшити чіткість зображення в програмі Photo 1.31M?
6. Як здійснити згладжування частин фотографії, що належать одній фазі?

7. Визначення відстані між об'єктами на фотографії.
8. Вимірювання площі виділеної області.
9. Як здійснюється калібрування?
10. Як здійснити бінаризацію?

Лабораторна робота № 6

МЕТОДИКА ПІДГОТОВКИ І ДОСЛІДЖЕННЯ ЗРАЗКІВ МЕТОДОМ ЕЛЕКТРОННОЇ МІКРОСКОПІЇ

Мета роботи: ознайомитись з основними способами отримання зразків для дослідження їх поверхні за допомогою електронного мікроскопа

I. ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Метали можна досліджувати двома способами. Перший спосіб – приготування репліки з протравленою поверхні; цим методом користувалися приблизно до 1956 р. Другий спосіб – потоншення масивного металевого зразка до такого ступеня, щоб він був прозорий для електронів, тобто щоб його товщина становила менше 0,5 мкм, а ще краще менше 0,25 мкм. Існує безліч методик приготування зразків для електронної мікроскопії, однак тільки за допомогою двох з них можна отримувати зразки, що дозволяють досягти найвищої роздільної здатності. Це методики отримання тонкої металеві фольги та одноступінчатих вуглецевих реплік. Незважаючи на те що інші методи дають репліки нижчої роздільної здатності, у багатьох випадках вони є єдино можливими і успішно використовуються для рішення різних завдань.

Для проведення електронно-мікроскопічного дослідження репліки, плівки-підкладки, а іноді й тонкі фольги металів закріплюються на дрібнопористий сіточках, виготовлених спеціально для цієї мети з допомогою методу фототравлення. Стандартні діаметри сіточок становлять 2,3 і 3,0 мм. Сіточки, як правило, виготовляють з міді, хоча зустрічаються сіточки з срібла, золота, нікелю й титану.

Технологія приготування реплік. Існують два основних способи підготовки металеві поверхні для її дослідження за допомогою методики реплік. Згідно одному з них, що є найбільш поширеним, поверхня полірується і

протравлюється для створення поверхневого рельєфу, що характеризує мікроструктуру, після чого з поверхні знімають тонку репліку. За другим способом поверхню електролітично окислюється з метою утворення анодної плівки неоднаковою товщини відповідно до характерних деталей мікроструктури. Потім дана плівка відокремлюється і використовується як репліка. Обидва методи ґрунтуються на різних швидкостях агресивного впливу на окремі складові мікроструктури, до яких в першу чергу можна зарахувати границі зерен, виділення або інші фази. На відміну від оптичної мікроскопії, яка може використовувати кольоровий контраст, для реплік необхідний поверхневий рельєф.

Анодні плівки. Анодні плівки-репліки використовуються головним чином при дослідженнях алюмінію і його сплавів, однак цей метод може бути використаний і для будь-якого іншого металу, який виявляє схильність до електролітичного окислення, наприклад для цирконію. У сплавах на основі алюмінію швидкість анодування алюмінієвої фази вище в порівнянні з іншими фазами. Наприклад, в сплаві алюмінію з міддю з'єднання CuAl_2 представлено більш тонкими ділянками анодної плівки, що легко виявляється в електронному мікроскопі за наявності світлих ділянок. Як правило, плівку відділяють від алюмінію шляхом електрополірування або розчиненням алюмінію в розчині хлориду ртуті.

З появою методу отримання тонкої фольги використання окисних реплік для вивчення сплавів на основі алюмінію зустрічається набагато рідше.

Виготовлення стандартних реплік. Спочатку з метою отримання необхідного рельєфу поверхня металу піддається травленню. Потім на неї наноситься тонка плівка-репліка для створення відбитка з поверхні, яка згодом відділяється для дослідження в електронному мікроскопі. Найбільш високу роздільну здатність може бути досягнуто напиленням і наступним відділенням від поверхні вуглецевої плівки товщиною 100...200 Å. Однак вуглецева плівка проявляє тенденцію до міцного зчеплення з поверхнею зразка, і її рідко вдається видалити безпосереднім відділенням, наприклад за допомогою липкої стрічки. Вуглецеву плівку, сформовану на поверхні металу, необхідно відокремлювати травленням або електрополіруванням шару металу, що

дотичний до плівки. Слідом за цим плівка спливає, її промивають і виловлюють для дослідження в мікроскопі. Подібна репліка здатна давати роздільну здатність до 50 Å, а часто навіть 20 Å. Основним недоліком є те, що поверхня металу не зберігається і, отже, багаторазове зняття реплік стає неможливим. Однак даний недолік перетворюється на велику перевагу при дослідженні сталей та інших сплавів, що містять невеликі частинки другої фази або включення, які можуть бути виділені з металу шляхом травлення. Наприклад, карбіди в сталі не руйнуються при дії на них розчину йоду або бром у спирті, тоді як матриця розчиняється. На цьому принципі вибіркового травлення засновано приготування вуглецевих екстракційних реплік. Відмінною особливістю даних реплік є те, що частинки другої фази, які проявляються на поверхні при травленні або електрополіруванні матриці, залишаються зв'язаними з вуглецевою плівкою. Роздільна здатність вуглецевої екстракційної репліки залежить від граничного розміру часток, але, як правило, воно знаходиться в межах 20 Å.

Для формування реплік замість вуглецю можуть напилювати інші речовини, наприклад окис або двоокис кремнію або фторид літію. Однак більшість з них схильні до агресивного впливу травників або є прозорими, що викликає додаткові труднощі при їх приготуванні. Метод вуглецевих реплік є єдиним серед других методів реплік, здатним повністю реалізувати високу роздільну здатність електронного мікроскопа.

Інші методи виготовлення реплік. Замість плівки, що отримується напиленням, можна готувати репліки з пластику, наприклад з формвара або нітроцелюлози. На поверхню зразка наносять краплю розчину (близько 1 г пластика на 100 мл відповідного розчинника – формвар в діоксанів або в дихлорид етилену) і чекають поки розчинник випарується. Отримана в результаті цього плівка товщиною 1000...1500 Å відділяється безпосередньо у воді або з допомогою другої пластикової плівки, яка потім розчиняється. Товщина реплік такого типу, як правило, обмежена роздільною здатністю, більшою або рівною 1000 Å, але при дотриманні особливої ретельності можна досягти роздільну здатність в 500 Å. Значною перевагою пластикових реплік є те, що зразок у процесі їх приготування не руйнується, завдяки чому з однієї

поверхні можна послідовно зняти кілька реплік. Це особливо важливо для дослідження поверхні в процесі випробувань зразка, наприклад при втомних випробуваннях металів, де представляє інтерес кінетика прогресуючого утворення ліній ковзання. Якщо замість використання самої пластикової репліки напилити на її поверхню, що знаходилася спочатку в контакті з металом, тонкий шар вуглецю, а потім розчинити пластик і використовувати вуглецеву плівку в якості репліки, то отримана при цьому роздільна здатність істотно покращується. Методика приготування таких реплік, відомих під назвою «двохступінчасті», була розроблена Бредлі. Таким чином було показано, що роздільна здатність пластикової репліки обмежується швидше розсіюванням електронів в матеріалі самої плівки, а не неможливістю проводити точне копіювання поверхні за допомогою довголанцюгових молекул пластика. Тому для першого ступеня можна використовувати товсті пластикові плівки товщиною до 100 мкм. Як правило, їх змочують розчинником і наносять на поверхню зразка, причому відокремлюються вони набагато простіше, ніж плівки, приготовлені з розчинів. Товсті плівки пластику можна застосовувати для дослідження надто протравленого поверхонь (навіть поверхонь відколу), а також для вилучення з металу великих частинок і включень. Однак більш товсті шари пластику набагато складніше розчинити для отримання вуглецевої репліки, оскільки вони здатні набухати в розчиннику і викликати в силу цього пошкодження вуглецевої плівки. Крім зазначених переваг, методики двоступеневих реплік мають той недолік, що вони більш схильні до помилок через артефакти, що вводяться при роботі з плівками. Цей недолік притаманний всім методам препарування зразків, однак імовірність введення артефактів зростає із збільшенням числа ступенів і видів обробки плівки. З цієї причини, як правило, намагаються працювати з одноступінчастими репліками.

Методика підготовки і дослідження зразків методом растрової електронної мікроскопії. Практика показала, що при підготовці зразків для дослідження в РЕМ потрібне дотримання великої акуратності, щоб не пошкодити поверхню, яку потрібно спостерігати. Як зручний спосіб механічної обробки рекомендують використовувати електроіскрове різання. Після механічної обробки рідина, що використовувалась при різанні, повинна бути повністю видалена спиртом або яким-небудь іншим відповідним розчинником.

Ця процедура повинна пророблятися обережно, оскільки промивка навіть з помірною швидкістю текучості рідини може пошкодити поверхню зразка.

Щоб забезпечити збереження особливостей поверхні зразка, доцільно організувати перевірку кожного етапу його приготування. Дійсно, в багатьох лабораторіях прийнято обстежувати зразки в оптичному мікроскопі, перш ніж їх помістити в електронний мікроскоп. Для цього часто потрібно заливати зразки в пластмасу або запресовувати в шматок воску (пластиліну), щоб, наприклад, додати поверхні зразка потрібну орієнтацію. Можна стверджувати, що обидва способи закріплення шкодять об'єктам. Якщо непровідну пластмасу повністю не видалити із зразка перед його приміщенням в мікроскоп, то вона під дією електронного пучка нагріватиметься, випаровуватиметься і забруднюватиме деталі, розташовані всередині колони. Втискуючи зразок в масу, легко зруйнувати структуру. При використанні, коли не вимагається дотримання горизонтально положення зразка, що підлягає дослідженню в РЕМ поверхня не повинна торкатися до утримувача зразків.

При дослідженні в РЕМ зразки, навпаки, повинні мати хороший електричний контакт з утримувачем зразків, що зазвичай досягається застосуванням провідного клею, який після нанесення необхідно висушити. Це потрібно ретельно зробити перед переміщенням зразка в РЕМ, оскільки введення його в камеру мікроскопа до того, як клей повністю висохне, може привести до утворення бульбашок, що руйнують клей, до забруднення зразка і, можливо, до забруднення колони. Оптичний контроль корисно проводити тільки після того, як зразок належним чином буде змонтований в утримувачі растрового електронного мікроскопа. Утримувач можна ввести в спеціальний фіксатор наочного столика оптичного мікроскопа і потім обстежувати зразок без побоювання порушити його поверхню.

Порошкові матеріали наносяться малою кількістю, як правило, на провідний вуглецевий скотч. Масивні (не порошкові) зразки фіксуються або на той же скотч, або на срібний чи вуглецевий клей. Якщо зразки непровідні, то на них напилюється тонкий провідний шар. Це може бути будь-яке провідна

речовина, однак, найчастіше використовують вуглець і золото. Перший, як правило, має малий розмір напилюваних частинок, і, як наслідок, дозволяє отримувати мікрофотографії з великим збільшенням без власної візуалізації. Іноді в разі напилення золотом, бувають помітні нанесені частинки, однак при цьому виходять більш світлі зображення, в порівнянні з вуглецем, що пов'язано з енергією виходу електрона. Якщо неможливо напилення плівки на зразок, то можливо зняття заряду з зразка на введenu в камеру атмосферу (зазвичай азот). Для отримання більш чітких зображень в сучасних мікроскопах можливо локальне підведення газу.

Досить часто на поверхні зразка можуть бути виявлені всі деталі без її попередньої обробки, наприклад без глибокого травлення. В деяких випадках структурні деталі можна виявити «штучно» відповідними способами, наприклад руйнуючи зразки при низьких температурах або шляхом вибіркового травлення.

Майже у всіх випадках поверхню зразка доцільно досліджувати при декількох збільшеннях. Збільшення повинне бути достатнє високим, щоб щонайменшу істотну деталь можна було бачити виразно без напружень, однак поле зору може бути досить невеликим. При збільшенні $\times 10\ 000$ площу сканування представляє квадрат із стороною 0,01 мм. Таким чином, положення і повторюваність окремої локальної особливості, спостережуваної на поверхні зразка, точно не визначені до тих пір, поки при відповідному малому збільшенні не обстежена чимала площа.

II. ПОРЯДОК ВИКОНАННЯ РОБОТИ

1. Вивчити методику підготовки і дослідження зразків методом електронної мікроскопії.
2. Вивчити методику підготовки і дослідження зразків методом растрової електронної мікроскопії.
3. У звіті порівняти методи виготовлення реплік, вказавши їх переваги та недоліки.

III КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Які способи дослідження металів?
2. Яка технологія приготування реплік?

3. Для яких металів застосовують анодні плівки-репліки?
4. Яка методика виготовлення стандартних реплік?
5. Які є інші методи виготовлення реплік?
6. Які переваги та недоліки виготовлення двоступінчастих реплік?
7. Яка методика підготовки зразків для дослідження в растровій електронній мікроскопії?
8. Як забезпечити хороший електричний контакт зразків з їх утримувачем?
9. Як дослідити непровідні зразки зразків методом растрової електронної мікроскопії?
10. Яке збільшення досягається в РЕМ?
11. Як за допомогою РЕМ можна дослідити склад матеріалу?

Лабораторна робота № 7

БУДОВА І ПРИНЦИПИ РОБОТИ РЕНТГЕНІВСЬКИХ СПЕКТРОМЕТРІВ. МЕТОДИКА ПІДГОТОВКИ І ДОСЛІДЖЕННЯ ЗРАЗКІВ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛІЗУ

Мета роботи: ознайомитись з основними вузлами рентгеноспектрального мікроаналізатора та їх призначенням, а також із способами підготовки поверхні для проведення рентгеноспектрального аналізу.

І. ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Будова і принципи роботи рентгенівських спектрометрів. Загальна схема рентгеноспектрального мікроаналізатора (електронного мікрозонда), яка спочатку була запропонована Кастеном показана на рис. 7.1.

Сучасні мікрозонди складаються з наступних основних частин:

- електронно-оптичної системи для отримання електронного пучка невеликого діаметру (у неї входить електронна гармата і дві електронні лінзи);
- одного (або більше) рентгенівського спектрометра для вимірювання довжин хвиль і інтенсивностей порушуваних характеристичних рентгенівських ліній;
- світлового мікроскопа для вибору ділянки зразка, призначеного для дослідження.

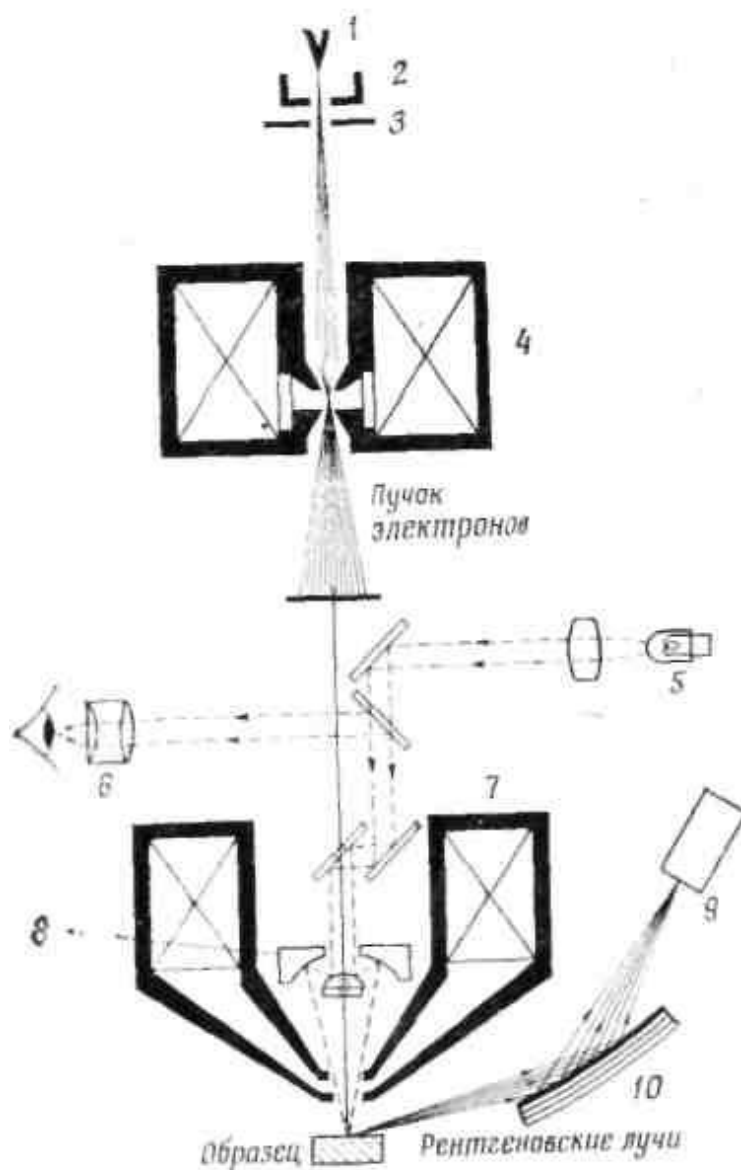


Рис. 7.1. Схема електронного мікроаналізатора Кастена.

1 – нитка розжарювання; 2 – циліндр Венельта; 3 – анод; 4 – конденсорна лінза; 5 – джерело світла; 6 – окуляр; 7 – об'єктивна лінза; 8 – відбивний об'єктив; 9 – детектор; 10 – кристал-аналізатор.

Як електронно-оптична система, так і рентгенівські спектрометри вимагають для роботи вакууму $\sim 10^{-4}$ мм рт. ст., для того, щоб запобігти поглинанню електронів і рентгенівських променів повітрям.

Для забезпечення оптимальної роботи всіх трьох систем дія кожної з них повинна бути продумана з урахуванням дії інших, оскільки вони всі фокусуються одночасно на дану точку на поверхні зразка, висуваючи при цьому різні експлуатаційні вимоги. Для отримання електронного пучка невеликого діаметру кінцева електронна лінза повинна знаходитися в

безпосередній близькості від зразка. Для генерації рентгенівського випромінювання прийнятної інтенсивності необхідно, щоб кут виходу рентгенівських променів був достатньо великий (принаймні 15°), бо інакше збуджені рентгенівські промені надмірно поглинатимуться ще до виходу із зразка. Далі, необхідно, щоб оптична вісь об'єктиву світлового мікроскопа була орієнтована перпендикулярно поверхні зразка, а сам об'єктив розташований близько до зразка.

Електронна оптика рентгеноспектрального мікроаналізатора подібна до електронної оптики звичайного і растрового електронних мікроскопів. Електронна гармата складається з вольфрамової нитки, що нагрівається, анода і третього електроду, який носить назву «циліндр Венельта» і розташовується поблизу нитки. Електрони, що емітуються ниткою, прискорюються позитивним потенціалом анода. Зазвичай цей потенціал можна змінювати від 5 до 50 кВ залежно від необхідної енергії електронів. Третій електрод знаходиться, як правило, під потенціалом в діапазоні від -100 до -600 В по відношенню до нитки і служить для фокусування пучка і пропускання його через отвір в центральній частині анода. У точці кросовера, яка знаходиться прямо перед циліндром Венельта, діаметр пучка мінімальний. Типове значення діаметру в цій точці 100 мкм. Струм пучка зазвичай має величину близько 20 мкА.

Після виходу з електронної гармати діаметр електронного пучка зменшується в 100-1000 разів за допомогою системи електронних лінз з метою зниження його діаметру на поверхні зразка до необхідної величини 0,5 мкм. Як правило, використовуються дві електромагнітні лінзи, хоча в одній з останніх розробок досить успішно було застосовано електростатичне фокусування. Перша лінза зазвичай дає порівняно невелике звуження пучка (типове значення - в 5 разів) і в основному використовується для управління інтенсивністю електронного пучка. Найбільше звуження здійснюється другою лінзою, і, отже, ця лінза повинна бути сконструйована з максимальною ретельністю, щоб зменшити вплив аберації.

До найбільш істотної аберації електронно-оптичних систем відносяться астигматизм, хроматична і сферична аберація. Астигматизм виникає, коли має місце еліптичність каналів полюсних наконечників лінзи, викликаючи тим

самим зсув фокальних точок для електронів, рухомих в різних площинах. Ефект цей порівняно невеликий. У деяких електронних мікросондах для корекції астигматизму застосовуються стигматори, які дещо змінюють напруженість магнітного поля в різних площинах. Хроматична аберація в електронних лінзах виникає через те, що електрони, що характеризуються різними довжинами хвиль, мають неспівпадаючі фокальні точки.

Аналізоване рентгенівське випромінювання зразка за допомогою відповідного диспергуючого елементу розкладається в спектр по довжинах хвиль. Застосовуються елементи, що володіють як хвильовою, так і енергетичною дисперсією. В даний час майже всі електронні мікросонди, що випускаються промисловістю, для здійснення розкладання по довжинах хвиль мають кристалічні дифрактометри.

У електронних мікросондах як детектори рентгенівського випромінювання застосовують сцинтиляційні або пропорційні лічильники. Застосування їх доцільніше, ніж лічильників Гейгера, оскільки вони можуть працювати при великих швидкостях рахунку, а напруга на їх виході пропорційно енергії квантів падаючих рентгенівських променів. Звичайні запаяні пропорційні лічильники можуть застосовуватися для реєстрації випромінювання лише до довжин хвиль близько 3 Å із-за поглинання м'якших рентгенівських променів вхідним вікном лічильника. Сцинтиляційні лічильники можуть застосовуватися для реєстрації випромінювання до 8 Å, але вони мають гірший дозвіл по енергіях, чим пропорційні лічильники, і досить високий рівень фону.

У більшості електронних мікросондів застосовуються пропорційні лічильники з дуже тонкими вхідними вікнами (зазвичай з плівки товщиною 5 мкм). Через лічильники безперервно проходить робочий газ, оскільки вікна не є вакуумними щільними. Такі проточні лічильники дозволяють реєструвати випромінювання з довжинами хвиль 10 Å. Для реєстрації випромінювання з довжинами хвиль в інтервалі 10-100 Å, що відповідає випромінюванню лінії легких елементів ($Z = 4 \dots 9$), повинні застосовуватися спеціальні проточні пропорційні лічильники з вікнами з нітроцелюлози або іншого подібного

матеріалу завтовшки тільки 100 Å. Дані вікна надзвичайно неміцні, тому їх слід підсилювати металевою сіткою для оберігання від пошкоджень.

Вихідні імпульси напруги пропорційних лічильників пропорційні енергії квантів падаючих рентгенівських променів, і можуть бути проаналізовані за допомогою відповідних електронних приладів (амплітудних аналізаторів), які дозволяють виділяти імпульси із заданою енергією. Цей метод дає можливість виділяти випромінювання певної довжини хвилі в рентгенівському спектрі, що у ряді випадків може виявитися досить корисним.

Методика підготовки і дослідження зразків методом рентгеноспектрального аналізу. Для отримання задовільних результатів, особливо при проведенні кількісних вимірювань, необхідно готувати зразки з великою ретельністю. Аналізована поверхня повинна бути абсолютно плоскою, а це означає, що полірування алмазною пастою є переважнішою, ніж полірування оксидом алюмінію, оскільки остання може створювати значні нерівності на поверхні, особливо в тих випадках, коли матеріал містить фази, що володіють різною твердістю. Електрополірування взагалі слід уникати, оскільки воно, як правило, приводить до утворення досить нерівної поверхні. Необхідно вживати заходи, що дозволяють уникати виникнення подряпин на поверхні зразка. За даними Лонга, канавка глибиною 0,5 мкм в магнії при куті виходу рентгенівських променів 20° може привести до помилки в концентрації на 10%. З особливою ретельністю слід готувати зразки в тих випадках, коли кут виходу малий, оскільки навіть невеликі зміни площинній поверхні приводять до значної зміни шляху рентгенівських променів, що виходять із зразка, і у зв'язку з цим до значної зміни інтенсивності рентгенівського випромінювання. У конструкції електронних мікрозондів з кутом виходу 20° зміни площинній поверхні тільки на 1° приводить до зміни інтенсивності рентгенівських променів на 3% для зразків з коефіцієнтом поглинання $\mu = 1000$. При вугіллі виходу 75° відповідна зміна інтенсивності рентгенівських променів стає менше 0,1%, що указує на значно менш строгі вимоги до підготовки поверхні у разі великих кутів виходу.

Травлення по можливості слід уникати, оскільки воно може зробити досить сильний вплив на склад поверхневого шару. Було встановлено, наприклад, що навіть легке травлення ніталлю двофазного сплаву Fe - C приводить до повного витравлення фази, збагаченої залізом. Для проведення рентгеноспектрального мікроаналізу травник зазвичай не потрібний, оскільки мікроструктуру можна, як правило, спостерігати за допомогою електронних зображень. Якщо необхідно досліджувати ділянку поверхні, яка може бути виявлений тільки в результаті травлення, то слід нанести навколо цієї ділянки відбитки мікротвердості, а потім злегка полірувати зразок для видалення протравленого шару так, щоб нанесені відмітки були збережені. Ці відмітки дозволяють тоді правильно розмістити досліджувану ділянку під пучком електронів.

Зразки повинні володіти провідністю для запобігання накопиченню тепла і електричних зарядів. Якщо яка-небудь частина зразка є неметалом, слід напилити на всю поверхню дуже тонку вугільну плівку або дуже тонкий шар алюмінію або міді. Ця плівка напівпрозора і мікроструктура поверхні через неї видно.

Рентгеноспектральний мікроаналіз дозволяє визначати хімічний склад зразка у всьому інтервалі концентрацій від 0,1 до 100% з точністю $\pm 2\%$, а в деяких випадках навіть з точністю $\pm 1\%$ за умови, що вимірювання інтенсивності рентгенівського випромінювання проводиться з достатньою ретельністю і що при перекладі величин цієї інтенсивності у вагові відсотки вводяться відповідні поправки.

Для досягнення максимальної точності результатів вимірювання інтенсивності рентгенівського випромінювання слід проводити аналіз по точках. У виміряні значення інтенсивності необхідно вводити поправки на мертвий час лічильника і на фон. Інтенсивність фону найпростіше визначити, вимірюючи інтенсивність при зсуві спектрометра на 1° від його положення, відповідного максимуму інтенсивності характеристичної лінії; при цьому

необхідно ретельно перевіряти, щоб цьому новому положенню не відповідали максимуми інших близько лежачих рентгенівських ліній.

Для проведення точних вимірювань досить важливо, щоб електронний мікросонд працював в стабільному режимі, тобто щоб інтенсивність рентгенівського випромінювання не мінялася з часом. Зазвичай це контролюється шляхом проведення спеціальних вимірів на стандартному зразку на початку і в кінці дослідження, що дозволяє виявити зміну інтенсивності рентгенівського випромінювання за час вимірювань.

Пляма забруднень, що виникає на аналізованій поверхні в результаті розкладання масла з дифузійного насоса, може привести до серйозних помилок при дослідженні легких елементів (особливо елементів з атомними номерами Z від 5 до 9). Пляма складається, мабуть, з вуглецю і сірки, у зв'язку з чим вміст цих елементів в зразку виходить завищеним, а вміст інших елементів заниженим. Вплив цієї плями може бути зведений до мінімуму, якщо розташовувати по сусідству із зразком охолоджуваний стрижень для конденсації пари вуглеводнів або використовувати тонкий струмінь газу для «випалювання» забруднення.

В області м'якого рентгенівського випромінювання довжини хвиль характеристичних ліній є функцією кратності іонізації атомів досліджуваного елемента. Цей ефект можна виявити в K -спектрах сірки і легших елементів і в L -спектрах перехідних елементів. Так, наприклад, довжина хвилі лінії атома алюмінію рівна $7,952 \text{ \AA}$, тоді як у разі іонів Al^{3+} вона складає $7,999 \text{ \AA}$, тобто спостерігається значне зрушення. Таким чином, при вимірюваннях інтенсивності рентгенівського випромінювання таких елементів необхідно слідкувати за тим, щоб спектрометр завжди був налаштований на максимум інтенсивності випромінювання досліджуваного зразка.

У більшості металургійних завдань виміряна інтенсивність рентгенівського випромінювання досліджуваного зразка порівнюється з інтенсивністю рентгенівського випромінювання стандартного зразка, виготовленого з чистого елемента, і таким чином визначається відносна

інтенсивність досліджуваного рентгенівського випромінювання. Потім будуються калібрувальні криві залежності відносної інтенсивності рентгенівського випромінювання від концентрації, які дозволяють визначати концентрацію. Для деяких складних по складу зразків доцільніше використовувати стандартні зразки, склад яких близький до складу аналізованих зразків. Тоді для концентрацій, близьких до стандартних, калібрувальну криву можна прийняти лінійною і склад досліджуваного зразка можна буде знаходити без складного розрахунку. Такий спосіб досить зручний, але вимагає, щоб стандартний зразок з відомим складом був достатньо однорідним в мікромасштабі відповідно до вимог мікроаналізу. В даний час є тенденція уникати таких проміжних стандартів, а користуватися однорідними стандартами з чистих елементів.

В деяких випадках калібрувальні криві залежності відносної інтенсивності рентгенівського випромінювання від складу лінійні, як, наприклад, калібрувальні криві для дослідження сплавів Cu - Zn по лінії цинку. Для більшості сплавів спостерігається відхилення калібрувальних кривих від лінійності в ту або іншу сторону, хоча ці криві завжди гладкі і лежать цілком по одну сторону від прямої лінії. Відхилення від лінійності можуть бути обумовлені трьома причинами: відмінністю атомних номерів, поглинанням і ефектами посилення флуоресценції.

II. ПОРЯДОК ВИКОНАННЯ РОБОТИ

1. Вивчити будову електронного мікроаналізатора Кастена.
2. Вивчити принцип роботи електронного мікроаналізатора Кастена.
3. Підготувати зразок для дослідження методом рентгеноспектрального аналізу.

III КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. З яких частин складається мікрозонд?
2. Яка будова та принцип роботи електронного мікроаналізатора Кастена?
3. Які аберації виникають в електронно-оптичних системах?
4. Що таке астигматизм?
5. Чому виникає хроматична аберація?

6. Яке призначення детекторів? Що викостовують в якості детекторів?
7. Яке призначення рентгеноспектрометра?
8. Яка методика підготовки зразків методом рентгеноспектрального аналізу?
9. Як досягнути максимальної точності результатів вимірювання інтенсивності рентгенівського випромінювання?
10. Як визначити склад матеріалу за допомогою рентгеноспектрометра?

Лабораторна робота № 8

ВИВЧЕННЯ БУДОВИ І ПРИНЦИПІВ РОБОТИ АТОМНОГО АБСОРБЦІЙНОГО СПЕКТРОФОТОМЕТРА

Мета роботи: ознайомитись з основними вузлами спектрофотометра та їх призначенням.

I. ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Якщо скупчення атомів деякого елемента освітлюється випромінюванням з характерною для цього елемента довжиною хвилі, то виникає поглинання випромінювання такими атомами, причому величина поглинання може бути пов'язана з концентрацією випарованого елемента.

Для того, щоб знайти співвідношення величини поглинання і концентрацією елемента, в сучасному спектрофотометрі абсорбції є три вузли: джерело випромінювання, система, що забезпечує поглинання атомами випромінювання і детектор. Поглинаючі атоми виходять з розчину зразка у відповідне полум'я. Якщо досліджуваний елемент є атомна пара, то поглинання випромінювання може відбуватися лише в певних довжинах хвиль, характерних для цього елемента. Поглинена енергія перекладає атом з незбудженого основного рівня на дозволений рівень з більшою енергією. Хоча залежно від структури спектру досліджуваного елемента може виникнути декілька ліній поглинання, в спектроскопії абсорбції зазвичай використовується лінія поглинання, що виникає під час переходу атома в перший збуджений стан. Ця лінія називається резонансною. Величина поглинання визначається кількістю атомів в основному стані; вимірюючи її

фотоелектрично, можна пов'язати її з вмістом елементу в розчині.

Атомний спектрометр абсорбції складається з чотирьох основних блоків:

1) стабільного джерела світла, відтворюючого спектр випромінювання аналізованого елементу. Спектральні лінії, що даються таким джерелом, повинні бути надзвичайно вузькими

2) розпилювача, завдяки якому аналізований елемент з розчину переводиться в стан атомної пари;

3) монохроматора, що дозволяє проводити вибір потрібної спектральної лінії елементу (тобто його резонансній лінії)

4) детектора і вимірювальної системи.

Розташування Всіх цих чотирьох вузлів проілюстроване схематично на рис. 8.1.

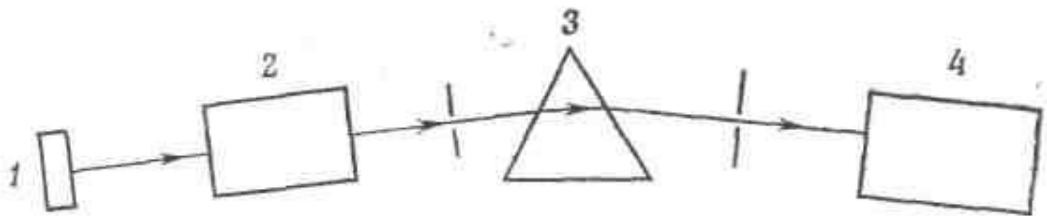


Рис. 8.1. Схема установки для атомного аналізу абсорбції:

1 – джерело світла (лампа з порожнистим катодом); 2 – поглинаюча система (розпилювач палик); 3 – монохроматор (призматичний або дифракційний); 4 – приймач і вимірювальна система.

Джерело світла. У серійних приладах як джерела світла застосовуються зазвичай лампи (рис. 8.2) з порожнистим катодом. Це джерело складається з вольфрамового стрижня і полого циліндрового катода, розміщених в скляний балон з кварцовим вікном, наповнений інертним газом при низькому тиску (аргон, неон або гелій приблизно при тиску 1 мм рт. ст.). Катод може бути виготовлений цілком з того елементу, спектр якого необхідно отримати, або цей елемент може бути нанесений у вигляді покриття на поверхню катода. Збудження розряду можна відповідно до конструкції лампи здійснювати різними способами, наприклад накладенням стабілізованої постійної напруги

400...450 В, стабілізованого постійного струму або ж стабілізованої змінної напруги. Величина діючого струму може досягати 100 мА.

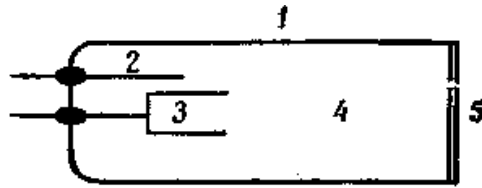


Рис. 8.2. Схема одноелементної лампи з порожнистим катодом:

1 – скляний балон; 2 – анод (вольфрамовий дріт); 3 – катод (порожнистий циліндр); 4 – інертна атмосфера; 5 – кварцове (або сапфірове) торцеве вікно.

Для визначення таких елементів, як ртуть, вольфрам і лужні метали, випускаються лабораторні газорозрядні лампи. Випускаються також лампи з багатоелементним катодом, що застосовуються в таких випадках, коли довжини хвиль спектральних ліній тих елементів, які підлягають визначенню, не накладаються один на одного. Важливим показником хорошої якості таких ламп є їх висока стабільність, тривалий термін служби, висока чутливість, низький рівень фонових випромінювання, а також генерація достатньо вузьких спектральних ліній елемента.

Пальник-розпилювач. Ідеальний розпилювач повинен забезпечувати відтворне розпилювання розчину з утворенням однакових дрібних крапель, а також можливо велику швидкість надходження крапель в полум'я пальника. Горючий газ і окислювач, поточні по зовнішніх трубках, засмоктують досліджуваний розчин, що знаходиться у внутрішній трубці, розпилюючи його дрібними краплями в полум'я. Ступінь розпилювання залежить від в'язкості розчину, температури, тиску і геометрії вихідних отворів газу і рідини. Оскільки весь розпилений розчин інjektується безпосередньо в полум'я пальника, то вона отримала назву «Пальник повного споживання». Не дивлячись на те що застосування цієї конструкції дало добрі результати, все ж таки вона володіє поряд недоліків. Найсерйознішим з них є утворення нальоту на вихідних отворах, впливаючого на швидкість потоку і величину поглинання,

що перешкоджає засмоктуванню дуже в'язких розчинів і, нарешті, що приводить до утворення крапель різної величини. Абсолютно очевидно, що добрі результати можуть бути отримані лише при ретельному проведенні експерименту.

Прагнення до підвищення чутливості і точності аналізу привело до створення пальника-розпилювача з попереднім зміщенням і з розтягнутим полум'ям (рис. 8.3). За законом Бера поглинання резонансної лінії деякого елемента визначається концентрацією незбуджених атомів цього елемента і товщиною поглинаючого шару.

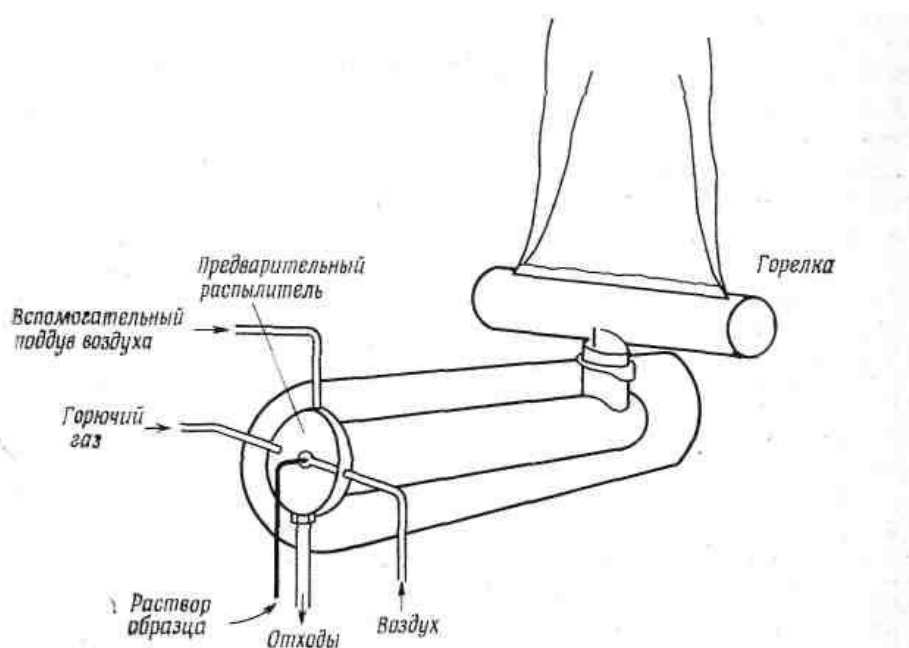


Рис. 8.3. Пальник з попереднім зміщенням і з довгою щілиною

У ранніх аналітичних роботах, виконаних методом атомної спектроскопії абсорбції, було знайдено, що проста суміш паливного газу, ацетилену, пропану з повітрям цілком годиться для аналізу більшості елементів. Проте виникли труднощі при визначенні тих металів (Al, V, Si, Ti, Be), чії термостійкі оксиди не відновлюються до атомарного стану при температурах легко-ацетиленового полум'я (приблизно 2300 °C). Використання газової суміші закису азоту з ацетиленом, температура полум'я якої багато вище (близько 2950 °C), дозволило значно полегшити визначення цих елементів. Було також показано, що полум'я цієї суміші сприяє ефективнішому розпилюванню розчинів з

високими концентраціями солей. Проте суміш закису азоту і ацетилену вибухонебезпечна; при підпалюванні, а також при гасінні полум'я слід дотримуватися обережності.

Монохроматор. Для вирішення ряду завдань металургійного аналізу необхідний монохроматор, який забезпечував би точну установку на будь-яку довжину хвилі в інтервалі 1900...8000 Å. Як диспергуючий елемент в ньому може застосовуватися кварцова призма або дифракційні ґрати, причому величина дисперсії приладу зовсім не така критична, як в емісійній спектроскопії, оскільки переважно функції такого монохроматора зводяться лише до виділення резонансної лінії серед сусідніх спектральних ліній. Хоча як диспергуючі елементи широко застосовувалися кварцові призми, нині основним напрямом при конструюванні сучасних серійних приладів є створення приладів з репліками. Величезна перевага дифракційних приладів поміщена в можливості використання спектру другого порядку, дисперсія в якому удвічі більша, ніж в спектрі першого порядку.

Приймач і система реєстрації. У атомній спектроскопії абсорбції як приймач випромінювання також зазвичай застосовується фотопомножувач. Чутливість його регулюється високовольтною стабілізованою напругою, прикладеною до анода. Висока чутливість цих ФЕП дозволяє працювати при невеликій ширині вхідної щілини монохроматора і при низьких струмах ламп з порожнистим катодом. Все це сприятливо позначається на чутливості аналізу.

Вимірювання вихідного сигналу фотопомножувача проводиться, взагалі кажучи, за допомогою підсилювача, після якого сигнали можуть реєструватися залежно від складності вживаної установки мікроамперметром, самописцем потенціометра або приладом з цифровим відліком. Це дозволяє вимірювати величину інтенсивності або процентного пропускання, яку потім необхідно перетворити у величину спектральної поглинальної здатності. Вона може бути легко розрахована або ж безпосередньо прочитуватися за логарифмічною шкалою вимірювального приладу або по стрічці самописця (що має логарифмічний масштаб).

Слідусь, проте, відзначити, що оскільки більшість елементів випускає світло в точності з тими ж довжинами хвиль, на яких і поглинає, то емісійний сигнал, якщо тільки не прийнято спеціальних запобіжних засобів, також детектуватиметься і таким чином зменшуватиме величину поглинання. Виключення внеску емісійного сигналу досягається модуляцією. Модуляція може здійснюватися або механічно, або електрично. При електричній модуляції переривання випромінювання лампи з порожнистим катодом досягається за допомогою живлення її змінним або переривистою напругою, причому приймач настроюється також на цю частоту.

Чутливість атомного методу абсорбції визначається зазвичай як така концентрація елементу в чистому водному розчині, якою відповідає поглинання 1 % інтенсивності резонансної лінії цього елементу, що випромінюється допоміжним джерелом світла. Визначення чутливості завжди ведеться за допомогою такої шкали, де при нульовій концентрації елементу в розчині відповідне пропускання рівне 100%, а при невизначено великій концентрації воно рівне 0. Чутливість залежатиме від середовища, в якому знаходиться визначуваний елемент, від реагентів, використовуваних для утворення розчину, і типу вживаних для аналізу приладів.

Межа детектування визначається мінімальною концентрацією елементу в розчині, сигнал при якій все ще може бути зареєстрований на тлі шумів. Межа детектування залежить від чутливості аналізу на даний елемент, від характеристик лампи з порожнистим катодом і фотопомножувача і визначається зазвичай як така концентрація елементу, яка дозволяє отримати сигнал, в 3 рази перевершуючий шумовий сигнал.

Значення чутливості і межі детектування виражаються зазвичай в мільйонних долях (ч. н. м.) концентрації.

II. ПОРЯДОК ВИКОНАННЯ РОБОТИ

1. Вивчити будову і принципи роботи атомного абсорбційного спектрофотометра.

III. КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Яка будова абсорбційного спектрофотометра?
2. Що називають абсорбцією?
3. Що використовують в якості джерела світла?
4. Яке призначення пальника-розпилювача?
5. Як підвищити чутливість та точність даного аналізу?
6. Які метали важко дослідити даним методом? Чому?
7. Яке призначення монохроматора?
8. Яке призначення фотопомножувача?

Лабораторна робота № 9

ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ МАТЕРІАЛІВ МЕТОДОМ ТЕРМІЧНОГО АНАЛІЗУ

Мета роботи: вивчення термоаналітичних методів, які використовуються для дослідження хімічних реакцій, фазових та інших фізико-хімічних перетворень, що відбуваються під впливом тепла в твердих тілах.

I. ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Хімічні реакції, зміна агрегатного стану або фазові перетворення завжди супроводжуються зміною внутрішньої енергії системи. *Якщо перетворення відбувається з поглинанням тепла, то це **ендотермічний процес**, а якщо з виділенням тепла – **екзотермічний**.* Такі теплові ефекти можуть бути виявлені методами ***термічного аналізу*** або ***диференційно-термічного аналізу*** (ДТА). Перетворення у багатьох випадках пов'язані також зі зміною маси зразка, що з великою точністю може бути визначено за допомогою ***термогравіметричного методу*** (ТГ).

Історія виникнення й розвитку методу термічного аналізу речовин.

Вихідною точкою появи термічного аналізу як методу можна вважати 1887 р. Тоді термічний метод був застосований Ле-Шательє для дослідження глинястих мінералів. Невелика кількість глини нагрівалася до температури 1300 К з постійною швидкістю. За допомогою термопари, розміщеної в пробі, і гальванометра, підключеного до її клем, спостерігали за тим, як температура пробки відповідає температурі нагрівника. Результати вимірювання було зареєстровано фотографуванням через рівні проміжки часу вузької світлової смуги, яка відбивалася на фотопластинку від дзеркала гальванометра.

Відомо, що каолінит ($Al_4[Si_4O_{10}](OH)_6$) – мінерал, з якого складається біла глина, втрачає воду при температурі близько 900 К. Цей процес є *ендотермічним*. Однак під час подальшого нагрівання дегідратованого мінералу при температурі близько 1200 К формуються продукти розпаду з виділенням тепла, тобто внаслідок *екзотермічного* процесу.

На фотопластинці Ле-Шательє у випадку, коли ніщо не впливало на рівномірне підвищення температури пробки, було одержано лінії, розташовані на однаковій віддалі одна від одної (рис. 9.1). Однак під час втрати каолінітом структурної води (поглинання тепла) лінії ущільнилися (ділянка a_1b_1), а при утворенні продукту, що відбувалося з виділенням тепла, вони з'явилися на більших відстанях (ділянка a_2b_2). Із щільності ліній Ле-Шательє зробив наближений висновок про відносний вміст каолініту в глині.

Принцип вимірювання, який використовується тепер для термічного аналізу, дещо відрізняється від простого методу Ле-Шательє. У сучасній апаратурі теплові ефекти в пробі вимірюються за так званою “диференціальною схемою”, запропонованою Аустеном та вдосконаленою Хоулдсворсом і Каббом (1923 р.).

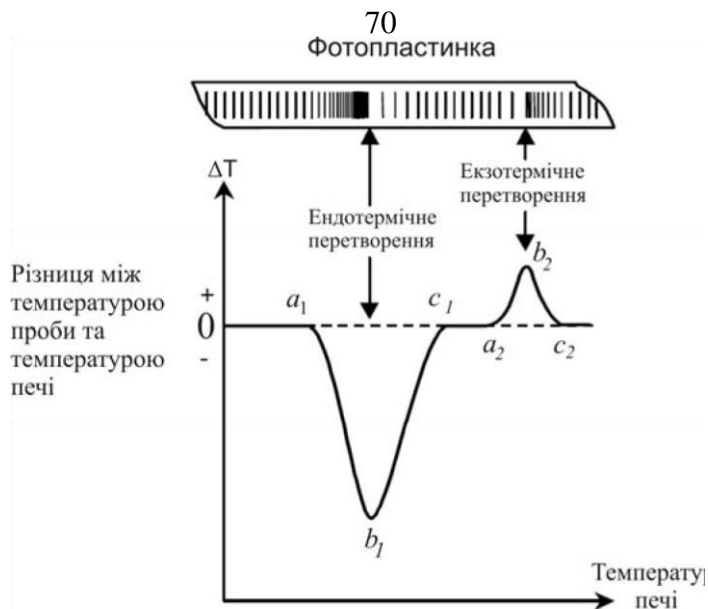


Рис. 9.1. Метод Ле-Шательє

Диференційно-термічний аналіз. Частина приладів для термічного аналізу за методом ДТА складається зазвичай із трьох термопар (рис. 4.1). Однією з них (термопара №1) вимірюється температура печі; іншими двома (термопари №2 та №3, включені назустріч одна одній) – різниця температур між піччю та пробєю, для чого використовують високочутливий гальванометр. Проба розміщується в одному з трьох отворів блоку тримача проби, і в неї вводиться спай термопарі №3. Спаї решти термопар, одна з яких вимірює температуру печі, а інша задіяна у вимірюванні різниці температур (№1 і №2), оточують інертною речовиною. У ній не відбуваються ніякі зміни під впливом тепла, але вона створює умови теплопередачі, майже тотожні тим, у яких перебуває досліджувана речовина.

Тримач проби нагрівається за допомогою електричної печі, що регулюється. За такою схемою, при рівномірному збільшенні температури тримача, температура проби й інертної речовини рівномірно підвищується, поки в пробі не почнеться хімічна реакція або інше перетворення з тепловим ефектом. Із цього моменту залежно від типу реакції (екзотермічна чи ендотермічна) починається, відповідно, підвищення чи пониження температури проби.

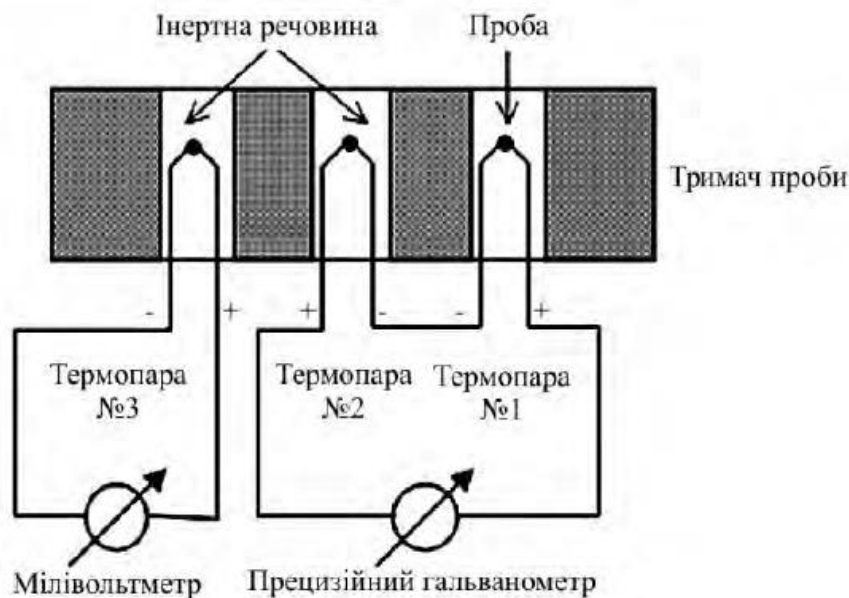


Рис. 9.1. Схема диференційно-термічного аналізу

Унаслідок різниці потенціалів між полюсами термопари №3 почне підвищуватися або зменшуватися швидкими темпами. Оскільки ця різниця не буде компенсуватися напругою термопари №2, що рівномірно збільшується, гальванометр дасть показання, що за знаком і величиною відповідають різниці температур.

Якщо показання гальванометра знімати залежно від температури, яка вимірюється термопарою №1 за допомогою мілівольтметра (наприклад, через кожні 5 або 10 К), і дані зобразити графічно, то одержані криві можуть мати вигляд, як на рис. 9.1. По осі ординат відкладено різницю температур (пропорційну відхиленню гальванометра) між пробою та інертною речовиною. По осі абсцис відкладено час, пропорційний температурі в печі (у випадку, якщо вона збільшувалася рівномірно). Горизонтальна суцільна частина кривої та її пунктирна ділянка є основною лінією, що була б отримана, якби в досліджуваній речовині не відбувалися ніякі термічні перетворення. Ендотермічний максимум відкладають від основної лінії вниз, а екзотермічний — вверх. Мінімумом кривої вважається найбільш наближена до основної лінії точка між двома ендотермічними чи екзотермічними процесами, які

супроводжують або перекривають один одного. У випадку, якщо реакції значно перекривають одна одну, мінімум на кривій може не виявитися, а з'явиться тільки точка перегину. Термічні перетворення характеризують як піковими температурними значеннями (точки b_1 і b_2 на рис. 9.1), за яких швидкість процесу є найбільшою, так і температурами початку (точки a_1 і a_2) та кінця (точки c_1 і c_2) термічного процесу.

Криві ДТА записуються автоматично. Із термопар сигнал подається на пристрій, що реєструє його величину через певний інтервал часу. Градування термограми проводиться звичайно за температурою, що вимірюється в інертному матеріалі. Описаний вище класичний варіант апарату для ДТА (поряд із більш сучасними моделями) широко застосовується і сьогодні, хоча правильність принципу вимірювання в нього дещо сумнівна. Справа в тому, що пікове значення температури, яке одержують апаратом даного типу, не є дійсною температурою перетворення, а є температурою інертної речовини в момент, коли швидкість перетворення у пробі досягає максимуму. На зазначену похибку методу звернули увагу Берг, Сміт і Баршед. Ідея ж виміру температури в самому досліджуваному матеріалі тривалий час залишалася нереалізованою.

Зі створенням методу диференційно-термічного аналізу фахівці прагнули використати експериментальні криві для визначення кількісних співвідношень. Спочатку шукали надійні залежності між висотою піка кривої ДТА і вмістом шуканого компонента в пробі. На цей час вихідною для кількісної оцінки є площа, обмежена кривими й основною лінією. Такий метод кількісної оцінки є хоча й правильним, але не досить точним і дещо незручним. Так, похибка при кількісній обробці кривих становить 5÷10 %. Підвищити точність вимірювання можна, якщо збільшити точність визначення різниці температур між пробєю й інертною речовиною. На практиці це досягається заміною термопар №2 і №3 (рис. 4.2) на блоки термопар, які посилюють сигнал на приладі, що реєструє різницю температур, і цим самим підвищують точність її визначення. Розвиток методу ДТА в напрямку підвищення точності кількісного визначення теплових

ефектів привів до створення нового методу дослідження – *диференційної скануючої калориметрії* (ДСК).

Термогравіметрія. Поряд із методом диференційно-термічного аналізу речовин інтенсивно розвивалася й інша гілка термічного аналізу – *метод термогравіметрії* (ТГ). За ним можна з високим ступенем точності простежити за зміною маси проби під час підвищення температури.

Початкова схема методу полягала в тому, що пробу нагрівали до певної температури, потім охолоджували та зважували з аналітичною точністю. Процес повторювали, щораз збільшуючи температуру. Якщо результати зважування для окремих температурних значень подати в координатах температура–маса зразка і з'єднати отримані точки, то вийде *термогравіметрична крива*.

Описаний метод є тривалим і неточним, хоча застосовується і сьогодні (наприклад, при аналітичному визначенні втрати маси за прожарювання речовини). Значно швидше й точніше робити вимірювання за допомогою *термотерезів*, які безперервно реєструють зміну маси проби.

Пробу кладуть у тигель (рис. 9.3), який опирається на коромисло терезів. Надалі тигель нагрівають у електричній печі так, щоб його температура рівномірно зростала. Температура печі вимірюється за допомогою терморпарі, до кінців якої підключений мілівольтметр, і час від часу (наприклад, кожні 5...10 К) маса зразка фіксується.

Результати вимірювань, зображені графічно, дають термогравіметричну криву (наприклад, рис. 9.4). Якщо зміна маси реєструється автоматично, то ТГ крива будується залежно не від температури, а від часу; однак така заміна по осі абсцис зворотна, якщо водночас фіксується й залежність температури в печі від часу. Найпростіше змінна по осі абсцис замінюється в тому випадку, коли підвищення температури в печі відбувається рівномірно за часом.

На основі кривої ТГ можна судити про те, як змінювалася під час нагрівання маса проби. Наприклад (рис. 9.4), за яких температур і на скільки

(міліграмів) змінилася маса проби осаду ацетату кальцію, а отже, як відбувалися хімічні перетворення



Залежно від типу термотерезів, зміна маси вимірюється з чутливістю від 0,5 до 0,1 %, тому за результатами вимірювань можна робити досить точні стехіометричні розрахунки.

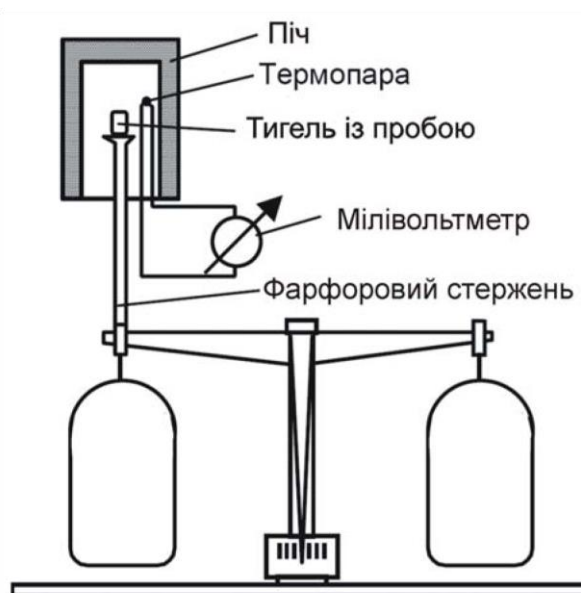


Рис. 9.3 Схема установки

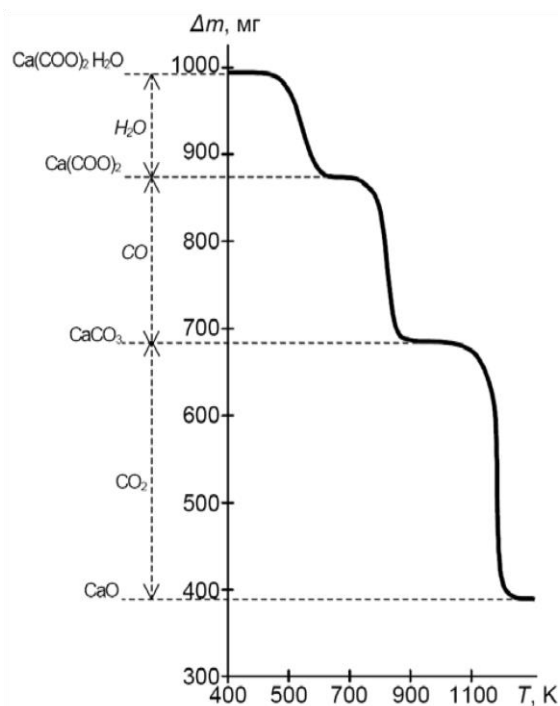


Рис. 9.4. Термогравіметрична крива

Принцип вимірювань у методі ДТА й відповідний прилад досить прості. Можливо, через це протягом тривалого часу вони застосовувалися майже без змін. Зате в методі ТГ конструкція термотерезів постійно вдосконалювалася. Перші термотерези сконструював японський дослідник Гонда в 1915 р. Згодом інші йшли шляхом удосконалення саме його конструкції. Зокрема, були запропоновані конструкції, що використовують різні способи гасіння коливань терезів, а також такі, що дозволяють автоматично реєструвати зміну маси. Серед тих, які використовуються у цей час, є терези: що качаються на призмах, із підвішеним коромислом, із гальмуючою ниткою, пружинного типу та з

рідинним, повітряним або електромагнітним гасінням. Але жодному з численних типів не можна віддати безумовну перевагу.

Дериватографія. За допомогою методу ДТА легко встановити напрям і величину зміни ентальпії (теплоти утворення), пов'язаної з хімічними реакціями й іншими процесами, що відбуваються в досліджуваній речовині за впливу тепла. З іншого боку, за допомогою методів ТГ і ДТГ можна з високим ступенем точності визначити характер і величину зміни маси проби зі зміною температури. На основі кривих ТГ і ДТГ можна також робити стехіометричні розрахунки або обчислення процентного вмісту компонентів. Грунтуючись на зазначених можливостях цих методів, виникла ідея їх одночасного використання для вивчення перетворень у речовині, які відбуваються в процесі зміни температури. Апарат, у якому було сполучено різні методи термічного методу аналізу – ДТА, ТГ і ДТГ, – одержав назву *дериватографа*.

Принцип роботи та будова дериватографа. У 1955 р. Ф. Паулик, І. Паулик і Л. Ердеї запропонували першу конструкцію дериватографа – апарата для комбінованого термічного аналізу, за допомогою якого всередині однієї проби одночасно вимірювалися температура, зміна маси, швидкість зміни маси та зміна ентальпії досліджуваної речовини. Пізніше апарату додали можливість проведення квазіізотермічних і квазіізобарних ТГ досліджень до температур 1300 К. Схему такого апарата показано на рис. 9.5.

Установка працює автоматично. Криві, що характеризують термоактивовані зміни (криві ТГ, ДТГ і ДТА), записуються універсальним мікрвольтовим реєстратором. Сигнал ТГ, що відповідає зміні маси зразка, виробляється диференціальним трансформатором, прикріпленим до одного коромисла терезів. Швидкість зміни маси вимірюється за допомогою котушки з великим числом витків, підвішеної до коромисла терезів, яка рухається в однорідному полі постійного магніту. Силове поле магніту індукує в котушці, що рухається, струм, сила якого пропорційна відхиленню коромисла терезів. Фіксація напруги на клемі котушки дає криву деривативної термогравіметрії (ДТГ).

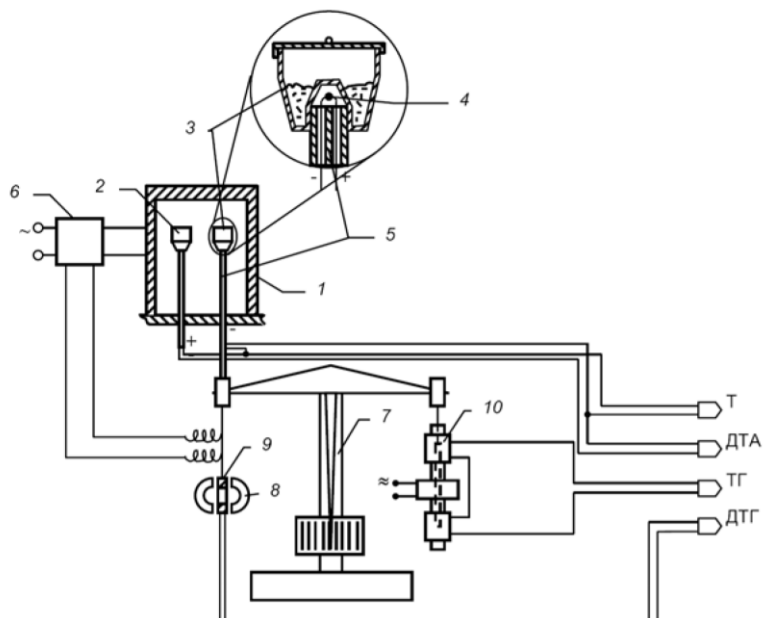


Рис. 9.5. Принципова схема дериватографа: 1 – піч; 2 – тримач інертної речовини; 3 – тримач проби; 4 – термопара; 5 – керамічна трубка; 6 – регулятор нагрівання; 7 – терези; 8 – магніт; 9 – котушка; 10 – диференційний трансформатор перетворення

Вимірювання теплових ефектів у пробі речовини під час хімічних і фізичних перетворень відбувається як і в класичній установці для диференціально-термічного аналізу. Конструкція тигля (тримача), що містить пробу, зображена на рис. 4.5 у збільшеному вигляді. Його дно має заглиблення, щоби спай термопари, просунутої в подвійний отвір порцелянового стрижнятримача тигля, міг розташуватися якнайближче до середини зразка. Якщо ця термопара ввімкнена назустріч іншій, розташованій у центрі тигля, заповненого інертною речовиною, то вимірювання напруги на вільних кінцях цих двох термопар дає можливість побудувати криву ДТА. Приклади кривих ДТА, ДТГ і ТГ, одержані за допомогою дериватографа, показані на рис. 9.6.

Квазіізотермічний режим роботи дериватографа створюється за допомогою регулятора нагрівання, підключеного до котушки термотерезів. Таким чином, нагріванням управляє сигнал ДТГ. Цей режим роботи забезпечує набагато більшу селективність методу. Крім того вид кривих за такого режиму роботи дериватографа практично не залежить від умов дослідження (у випадку

використання ізобарного режиму). Квазіізотермічний режим забезпечується такою послідовністю операцій: 1) швидке підвищення температури проби до початку зміни маси; 2) у край повільне збільшення температури (із постійною швидкістю) до закінчення перетворення, що відбувається зі зміною маси проби. Операції 1) і 2) повторюються, доки температура в печі не досягне максимального значення. Переваги такого підходу ілюструються рис. 9.7.

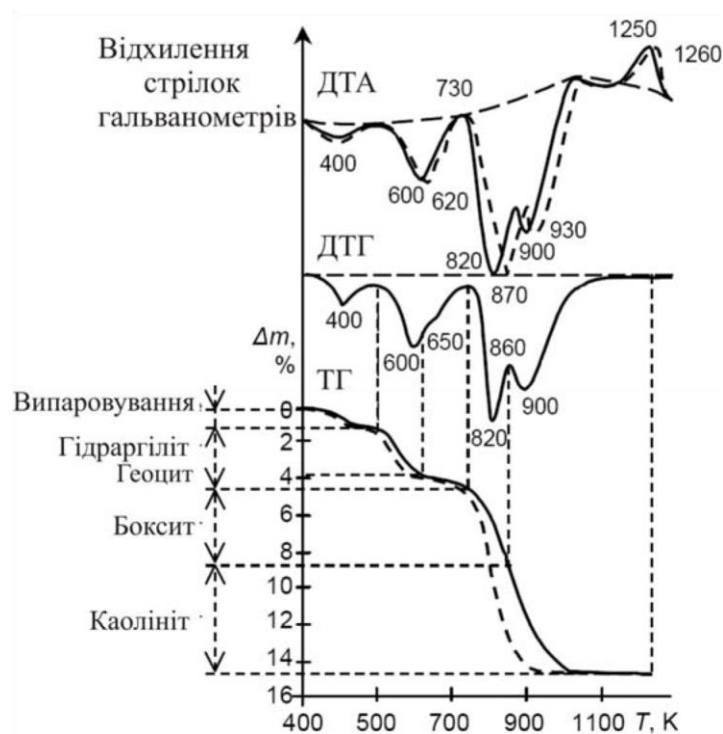


Рис. 9.6. Зіставлення результатів досліджень

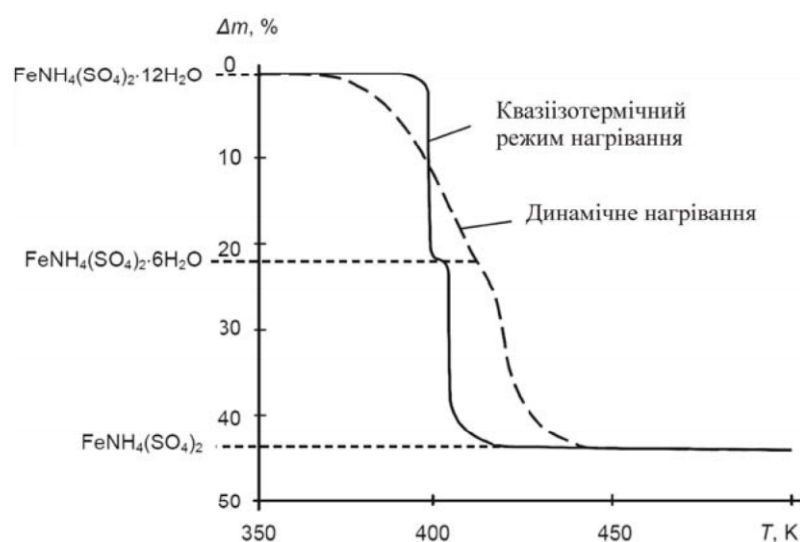


Рис. 9.7. Зіставлення результатів ТГ (штрихова лінія) і квазіізотермічних (суцільна лінія) досліджень

Використання квазіізотермічного режиму роботи дає додаткову інформацію про порядок проходження та кінетику й механізм процесів, пов'язаних зі зміною маси речовини у випадку, коли про це важко судити за результатами неізотермічного (рівномірного) нагрівання зразка.

II. ПОРЯДОК ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Для проведення термогравіметричних вимірювань на дериватографі необхідно:

- зважити тигель без зразка та зі зразком. Визначити початкову масу проби (досліджуваного порошку);
- закріпити тигель із пробою на тримачі термопари;
- помістити тигель у піч, для чого включити опускання печі; переконатися, що піч опустилася на необхідну глибину, про що буде свідчити загоряння лампочки;
- увімкнути самописець; - включити нагрівання печі;
- записати термогравітограми.

III. КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. У чому полягає метод диференціально-термічного аналізу?
2. Що таке термогравіметрія?
3. Для чого потрібна диференційна термогравіметрія?
4. Принцип роботи та будова дериватографа.

Лабораторна робота № 10

ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ МАТЕРІАЛІВ МЕТОДОМ ІНФРАЧЕРВОНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ

Мета роботи: ознайомитись з будовою та принципом роботи ІЧ-спектрометра IRAffinity 1S; навчитись готувати зразки для дослідження методом ІЧ-спектроскопії.

I. ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Інфрачервона спектроскопія (ІЧ-спектроскопія, infrared spectroscopy) – розділ молекулярної оптичної спектроскопії, що вивчає спектри поглинання та віддзеркалення електромагнітного випромінювання в ІЧ ділянці (діапазон довжин хвиль $10^{-6} - 10^{-3}$ м). У координатах інтенсивність поглиненого випромінювання – довжина хвилі (хвильове число), інфрачервоний спектр представляє собою складну криву з великим числом максимумів і мінімумів.

В ІЧ-спектрах органічних сполук (рис. 10.1) можна виділити три основні ділянки:

1. 4000-2500 cm^{-1} . Ділянка валентних коливань простих зв'язків Х-Н: О-Н, N-Н, С-Н, S-Н.

2. 2500-1500 cm^{-1} . Ділянка валентних коливань кратних зв'язків Х=У, Х \equiv У: С=С, С=О, С=N, С \equiv С, С \equiv N.

3. 1500-500 cm^{-1} . Ділянка валентних коливань простих Х-У: С-С, С-N, С-О і деформаційних коливань простих зв'язків Х-Н: С-Н, О-Н, N-Н. Ця ділянка також називається "ділянкою відбитків пальців", оскільки положення та інтенсивність смуг поглинання в цьому діапазоні суто індивідуальні для кожної конкретної орг. сполуки. Тільки за умови повного збігу частот та інтенсивності ліній у цій ділянці ІЧ-спектра можна говорити про ідентичність порівнюваних об'єктів.

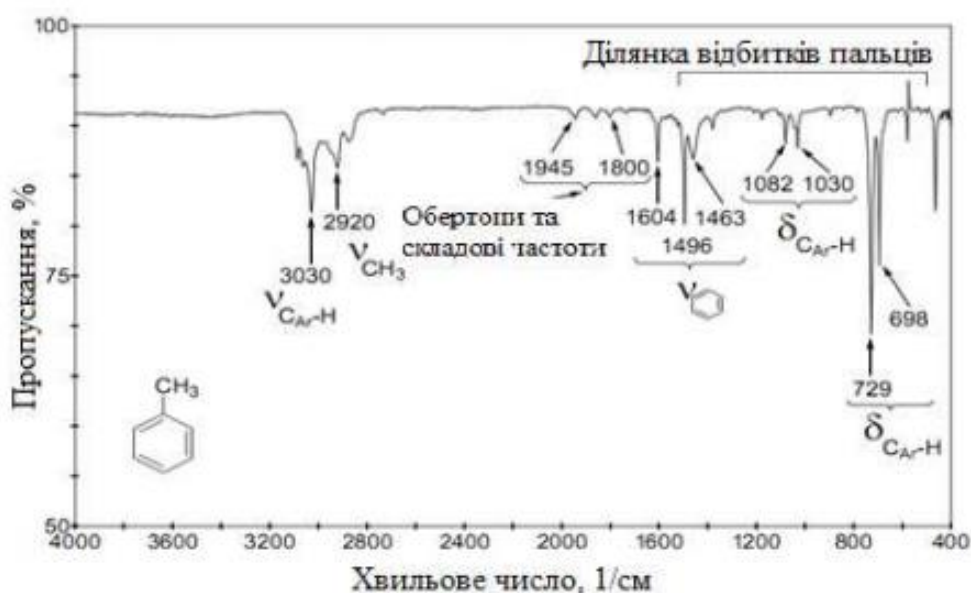


Рис. 10.1. ІЧ-спектр толуолу.

При інтерпретації ІЧ-спектрів найбільш інформативними є ділянки 2500-1500 cm^{-1} і 4000-2500 cm^{-1} . Аналіз першої із них дозволяє визначити в структурі сполуки неграничні фрагменти: С=С, С \equiv С, С=О, С=N, С \equiv N, ароматичні та гетероароматичні ядра. Смуги поглинання в ділянці 4000-2500 cm^{-1} дозволяють однозначно ідентифікувати такі функціональні групи як, О-Н, N-Н, S-Н, а також різні типи зв'язків «вуглець-водень»: $\text{Csp}^3\text{-H}$, $\text{Csp}^2\text{-H}$, Csp-H , (О=)С-Н (альдегід). Тому рекомендується починати розгляд ІЧ-спектрів саме з цих двох ділянок. При виявленні в них характеристичних смуг валентних коливань певних типів зв'язків рекомендується додатково знайти смуги відповідних деформаційних коливань в ділянці 1500-500 cm^{-1} , наприклад, у разі зв'язків О-Н, N-Н, С-Н.

Походження поглинання в ділянці основних смуг. Як показує назва, більшість смуг поглинання в цій ділянці є результатом квантованого поглинання енергії при основних коливаннях даної молекули. На рис. 10.2 показано ділянки поглинання для різних типів основних коливань (включають елементи С, Н, N і О).

Спектральні дані записуються як залежність коефіцієнта поглинання від довжини хвилі, тобто виражаються за допомогою двох змінних величин - фактора інтенсивності і фактора довжини хвилі.

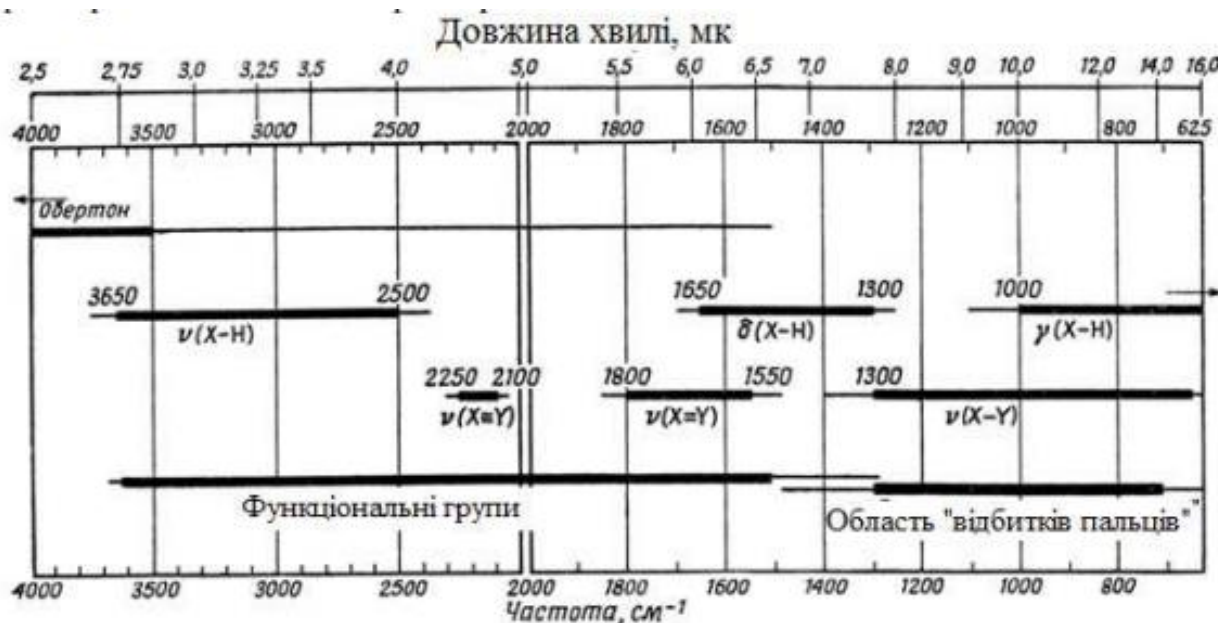


Рис. 10.2. Ділянка основних коливань в ІЧ-спектрі: ν – валентні, δ – деформаційні (площинні), γ – деформаційні (позаплощинні) коливання; X і Y позначають С і N (або О) відповідно. Ділянки поглинання найбільш важливих коливань показано жирними лініями. Тонкі лінії вказують ділянки, де поглинання, що відповідає даному коливанню, трапляється рідко

Фактор інтенсивності може бути виражений так: I/I_0 – пропускання, частка пропущеного випромінювання; $I/I_0 \cdot 100$ – пропускання, %; $[100 - I/I_0] \cdot 100$ – поглинання, %; $D = \lg I_0/I$ – оптична щільність. При зазначених способах вираження фактору інтенсивності, товщина шару та концентрація можуть бути виміряні в будь-яких одиницях: товщина – в мм, см; концентрація – у вагових і об'ємних відсотках, у г/л, мг/л, г/мл, мг/мл, моль/л і т.д. В ІЧ-ділянці спектра запис проводиться зазвичай у відсотках пропускання або поглинання.

Якісний і кількісний аналіз за ІЧ-спектрами

Для проведення як якісного, так і кількісного аналізу за ІЧ-спектрами необхідно мати спектри чистих компонентів. При порівнянні спектру зі

спектром речовини, присутність якого передбачається, знаходять у спектрі суміші всі смуги поглинання еталонної речовини. Сьогодні є атласи й автоматизовані картотеки спектрів, за допомогою яких можна ідентифікувати будь-яку сполуку, якщо вона була раніше відома і для неї отримано коливальний спектр. У разі ІЧ-спектрів, так само як і у випадку ультрафіолетових (УФ) і видимих спектрів поглинання, співвідношення між пропусканням світла системою і концентрацією поглинаючих речовин виражається законом Ламберта-Бугера-Бера: $D = \lg I_0/I = \varepsilon \cdot c \cdot d$ (6)

де D – оптична щільність; I_0 – інтенсивність падаючого світла; I – інтенсивність пройденого світла; c – молярна концентрація; d – товщина поглинаючого шару; ε – молярний коефіцієнт поглинання для даного хвильового числа і температури.

Якщо закон Бугера-Ламберта-Бера виконується, що буває далеко не завжди, то при фіксованій товщині шару оптична щільність лінійно залежить від концентрації речовини, що і дозволяє легко проводити кількісний аналіз.

Прилади для інфрачервоної спектроскопії

За принципом отримання спектру прилади для ІЧ-ділянки можна розділити на дві основні групи: *диспергуючі і не диспергуючі*.

Як диспергуючий пристрій використовують призми з матеріалу з відповідного ІЧ-діапазону дисперсією та дифракційні решітки. Зазвичай для середньої ІЧ-ділянки ($400\text{-}5000\text{ см}^{-1}$) застосовують призми з монокристалів KBr , NaCl і LiF . Зараз призми знаходять незначне застосування і практично витіснені дифракційними решітками, що створює переваги для енергії випромінювання і дає високу якість. Незважаючи на високу якість цих приладів, вони все частіше замінюються на Фур'є-спектрометри, які відносяться до групи недиспергуючих приладів.

Основні частини класичного спектрофотометра – джерело безперервного теплового випромінювання, монохроматор, неселективний приймач випромінювання. Кювета із речовиною (у будь-якому агрегатному стані) поміщається перед входною (іноді – за вихідною) щілиною. Як диспергуючий пристрій монохроматора застосовують призми з різних матеріалів (LiF , NaCl , KCl , CsF і ін.) і дифракційних ґраток. Послідовне виведення випромінювання різних довжин хвиль на вихідну щілину і приймач випромінювання здійснюється скануванням повороту призми або ґраток. Джерела випромінювання – розжарювані електричним струмом стержні із різних матеріалів. Приймачі: чутливі термопари, металеві та напівпровідникові термоопори (болметри) і газові термоперетворювачі. Вихідний сигнал має вигляд звичайної спектральної кривої.

Переваги приладів класичної схеми: простота конструкції, відносна дешевизна. Недоліки: неможливість реєстрації слабких сигналів через мале відношення сигнал: шум, що сильно ускладнює роботу в далекій ІЧ-ділянці; порівняно невисока роздільна здатність (до $0,1 \text{ см}^{-1}$), тривала (протягом декількох хвилин) реєстрація спектрів.

Застосування ІЧ-спектроскопії

1. Дослідження будови – встановлення функціональних груп.
2. Встановлення ідентичності, наприклад, досліджуваної речовини з відомим зразком, які повинні мати тотожні спектри.
3. Визначення чистоти: наявність "сторонніх" піків свідчить про домішки.
4. Кількісний аналіз: інтенсивність поглинання в певних частинах спектру пропорціональна концентрації речовини.
5. Вивчення внутрішніх і міжмолекулярних взаємодій.

Фур'є-спектроскопія. Термін "ІЧ-Фур'є-спектроскопія" (Fourier-transformed spectroscopy) виник з появою нового покоління приладів, в основі оптичної схеми яких використовуються різного типу інтерферометри. ІЧ-Фур'є-спектроскопія являє собою один із варіантів методу ІЧ-спектроскопії і по суті не є окремим спектральним методом. Спектри речовин, отримані на ІЧ-Фур'є-спектрометрах, не відрізняються від спектрів, отриманих на диспергуючих ІЧ-спектрометрах.

У Фур'є-спектрометрах відсутні вхідна і вихідна щілини, а основний елемент – інтерферометр. Потік випромінювання від джерела ділиться на два промені, які проходять через зразок і інтерферують. Різниця ходу променів варіюється рухомим дзеркалом, що відбиває один з пучків. Для отримання спектру в звичайній формі проводиться відповідне Фур'є-перетворення за допомогою вбудованої ЕОМ.

Спектри за допомогою Фур'є спектрометрів отримують у два етапи. Спочатку реєструється інтерферограма тобто вихідний світловий потік залежно від різниці ходу розділеної на когерентні пучки вхідної хвилі від джерела. Потім шляхом зворотного перетворення Фур'є (за різницею ходу) обчислюється спектр.

Друга частина вимагає великого обсягу обчислень, тому метод отримав широке поширення тільки з появою сучасних комп'ютерів. Однак складність отримання спектрів за допомогою Фур'є спектрометрів значно переважається перевагами над іншими спектральними приладами:

- 1) можливість реєстрації одночасно всього спектру;
- 2) завдяки тому, що в інтерферометрі вхідний отвір має більші

розміри, ніж щілина спектральних приладів з диспергуючим елементом такого ж розрішення, то Фур'є спектрометри в порівнянні з ними мають переваги у світлосилі. Це дозволяє: а) зменшити час реєстрації спектрів (за секунди і доли секунд); б) зменшити відношення «сигнал – шум», в) підвищити роздільну здатність (до $0,001\text{ см}^{-1}$); г) зменшити габарити приладу;

3) Фур'є-спектрометри мають переваги також у точності відліку довжини хвилі. У дифракційних приладах довжину хвилі можна визначити тільки побічно, а в Фур'є спектрометрах вона визначається безпосередньо.

Недоліки: складність виготовлення та висока вартість.

Приладом для ФС слугує Фур'є-спектрометр рис. 10.3, основна частина якого – інтерферометр Майкельсона (винайдений А. Майкельсоном в 1880). Інтерферометр містить два взаємно перпендикулярних дзеркала – нерухоме 1 і рухливе 2 і напівпрозору світлорозділну пластину 3, розташовану в місці перетину падаючих пучків випромінювання і пучків, відбитих від обох дзеркал. Пучок випромінювання від джерела 4, потрапляючи на пластинку 3, розділяється на два пучки. Один з них спрямовується на нерухоме дзеркало 1, другий – на рухоме дзеркало 2; потім обидва пучка, відбившись від дзеркал, виходять через світло розділювач з інтерферометра в одному і тому ж напрямку. Далі випромінювання фокусується на зразку 5 і надходить на детектор випромінювання 6. Два пучка відрізняються один від одного оптичною різницею ходу, величина якої змінюється залежно від положення рухомого дзеркала. В результаті інтерференції пучків інтенсивність результуючого потоку $I(x)$ періодично змінюється (модулюється).

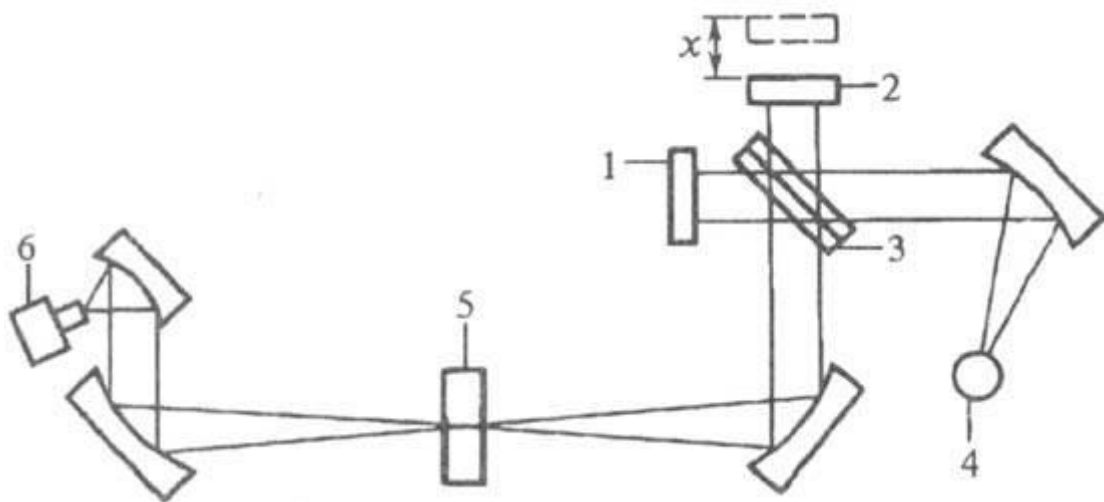


Рис. 10.3. Оптична схема Фур'є-спектрометра: 1-нерухоме дзеркало інтерферометра; 2-рухоме дзеркало; 3-світлоділительна пластинка; 4-джерело випромінювання; 5-досліджуваний зразок; 6-детектор випромінювання.

Частота модуляції залежить від частоти падаючого випромінювання ν і зміщення рухомого дзеркала x . В результуючій інтерферограмі виділяється так звана точка нульової різниці ходу, або точка білого світла. У цій точці для всіх частот спостерігається максимум; від неї ведуть відлік зміщення рухомого дзеркала. Для градування переміщень останнього часто використовують інтерферограма монохроматичного випромінювання від лазера (зазвичай на основі He-Ne), введеного в Фур'є-спектрометр.

При поглинанні зразком випромінювання з будь-якою частотою спостерігається зменшення інтенсивності інтерферограми, що відповідає цій частоті. Після проведення Фур'є-перетворення в отриманому спектрі спостерігається смуга поглинання зразка. Перетворення Фур'є здійснюють на ЕОМ.

$$I(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(x) \cos(2\pi x \nu) dx$$

Швидкий розвиток і широке застосування ФС обумовлені низкою переваг Фур'є-спектрометра в порівнянні з дисперсійними приладами. Так званий вигравш Фелжета, або мультиплекс-фактор, пов'язаний з тим, що будь-яка точка інтерферограми містить інформацію про всю досліджувану спектральну область. На детектор в кожен момент надходять сигнали, які відповідають усім частотам. За одне сканування (за час t_1) реєструється спектр з таким же відношенням сигнал/шум $(S/N)t_1$, як і для дисперсійного спектрометра (але за час t_2 на декілька порядків більше, ніж t_1).

Якщо для отримання спектра на Фур'є-спектрометрі затратити час t_2 , то відношення сигнал/шум зростає в багато разів відповідно до формулою

$$\frac{\left(\frac{S}{N}\right)t_2}{\left(\frac{S}{N}\right)t_1} = \sqrt{\frac{t_2}{t_1}}$$

Інша важлива перевага Фур'є-спектрометра - вигравш Жакіно, або геометричний фактор, визначається відсутністю в ньому щілин затримують (в дисперсійних спектрометрах до 99,9% випромінювання), що дає значить вигравш в світлосилі (~ в 100-200 разів). Це дозволяє зменшити час реєстрації спектрів і відношення сигнал/шум, підвищити дозвіл і зменшити габарити приладу. Внаслідок того що інтерферометр модулює кожен частоту випромінювання різним чином, відсутній вплив розсіяного випромінювання, це забезпечує високу точність вимірювань навіть високої оптичної щільності. Будь-яке випромінювання, що виходить зі зразка, що не модулюється і не детектується, так що в спектрі відсутні помилкові сигнали. Наявність ЕОМ

дозволяє крім обчислення спектра виробляти та інших операції з обробки отриманих експериментальних даних, здійснювати управління та контроль за роботою самого приладу.

Є Фур'є-спектрометри для отримання спектрів в різних областях-від декількох cm^{-1} до десятків тисяч cm^{-1} , в тому числі спектрів комбінацій розсіювання. На ІЧ Фур'є-спектрометрах досягнуто роздільність до $1,3 \cdot 10^{-4} \text{cm}^{-1}$, точність визначення хвильового числа до $10^{-4} \text{cm}^{-1} < \text{SUP}> -1$. Створені прилади для видимої і УФ областей, на яких отримують, зокрема, емісійні спектри ряду елементів (U, Np, Pd й ін). З відтворюваністю хвильових чисел $b_2 \cdot 10^{-6} \text{cm}^{-1}$ при $S/N 10^3$.

Чутливість аналітичного визначень на Фур'є-спектрометрі зазвичай в 100-1000 разів вище, продуктивність в сотні разів більше, похибки вимірювань на порядок менше, ніж у випадку використання дисперсійних приладів. Межі виявлення ряду ввід-вивід досягають часткою нг, а використання мікроскопа дозволяє аналізувати включення в зразках розмірами $10 \cdot 10 \text{ мкм}^2$. За допомогою ФС можна вивчати кінетику реакцій, що протікають за час близький до 1 мс.

Загальний вигляд ІЧ-Фур'є спектрометра марки IRAffinity-1S фірми Shimadzu представлено на рис. 10.4.

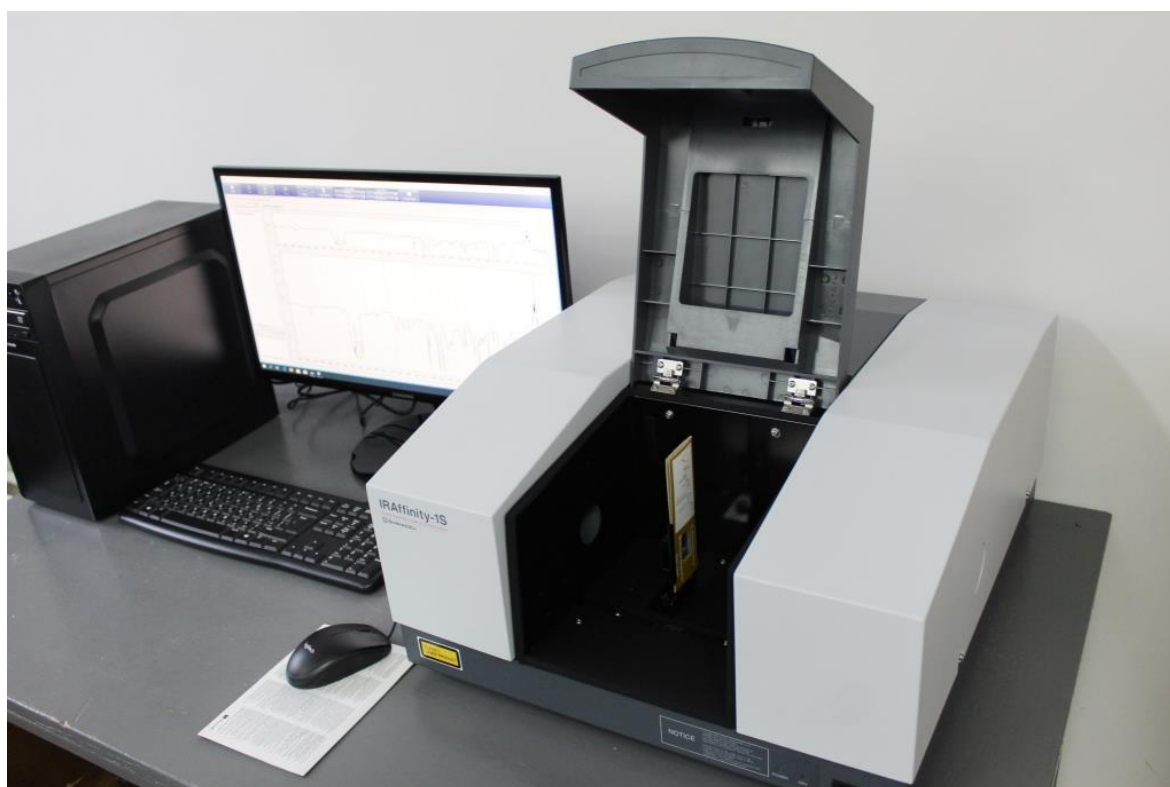


Рис. 10.4. Загальний вигляд спектрометра марки IRAffinity-1S фірми Shimadzu

ІЧ-Фур'є-спектрометр марки IRAffinity-1S фірми Shimadzu володіє високою чутливістю, однією з найкращих у своєму класі компактних ІЧ-Фур'є

спектрометрів, оснащений великим кюветним відділенням з можливістю підключення як приставок **Shimadzu**, так і інших виробників. Програмне забезпечення LabSolutionsIR (рис. 10.5) дозволяє проводити вимірювання спектра, вимірювання в фотометричному режимі, використовувати режим корекції атмосфери, безперервне і просте вимірювання, а також включає стандартну бібліотеку, містить близько 2000 спектрів.



Рис. 10.5. Вікно програмного забезпечення LabSolutionsIR

II. ПОРЯДОК ВИКОНАННЯ РОБОТИ

1. Прогріти **ІЧ-Фур'є-спектрометр** марки RAffinity-1S протягом 40 хв.
2. Приготувати зразок: малу кількість подрібненого досліджуваного матеріалу змішати з KBr в агатовій ступці, після чого сформувати таблетку (зразок) за допомогою ручного пресу.
3. Запустити програму LabSolutionsIR
4. Вибрати команду Spektrum
5. Вкладка Instrument → Intialize
6. Вкладка Instrument → Dignostics
7. Вкладка Instrument → Auto Adjust
8. Записати файл VKG Scan (фон).
9. Зберегти файл фону в окремо створену папку.
10. Поставити зразок в камеру приладу.
11. Назвати файл.
12. Провести сканування зразка (Sample Scan).
13. Зберегти файл зразка.
14. Провести обробку файлу в програмі LabSolutionsIR.

III. КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

1. Що вивчає інфрачервона спектроскопія?
2. Які три основні ділянки виділяють в області інфрачервоної мікроскопії?
3. Як проводять якісний і кількісний аналіз за ІЧ-спектрами?
4. Які прилади застосовують в ІЧ-спектроскопії?
5. Застосування ІЧ-спектроскопії.
6. Які відмінності ІЧ-Фур'є-спектроскопії?
7. Переваги та недоліки ІЧ-Фур'є-спектроскопії.
8. Які прилади застосовують в ІЧ-Фур'є-спектроскопії?

Рекомендована література

1. Бузило В.І. Матеріалознавство : навч. посіб. / В.І. Бузило, В.П. Сердюк, М 34 А.В. Яворський, О.А. Гайдай / М-во освіти і науки України, Нац. техн. ун-т «Дніпровська політехніка» – Дніпро : НТУ «ДП», 2021. – 243 с.
2. Афтандіянц Є.Г., Зазимко О.В., Лопатько К.Г. Матеріалознавство. 2020. – 612 с.
3. Металознавство : навчальний посібник / І. В. Прокопович. – Одеса : Екологія, 2020. – 308 с.
4. Основи фізико-технічних та хіміко-термічних процесів для підвищення ресурсу виробів машинобудування. Навчальний посібник з вибіркової компоненти "Основи фізико-технічних та хіміко-термічних процесів для підвищення ресурсу виробів машинобудування" для студентів галузі знань 13 Механічна інженерія, спеціальностей 131 Прикладна механіка усіх форм навчання. / Уклад. С.П. Гожій. – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2022. – 104 с.
5. Гуріна Г.І. Спеціальні методи досліджень структури та властивостей композиційних матеріалів: конспект лекцій (для студентів 1 курсу денної форми навчання освітнього рівня «магістр» за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія) / Г. І. Гуріна; Харків. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова. – Харків: ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2020. – 53 с.
6. Савуляк В.І. С13 Методи та засоби дослідження складу, структури та властивостей матеріалів. Навчальний посібник / В.І. Савуляк – Вінниця : ВНТУ, 2021.
7. Санін А.Ф., Полішко С.О., Носова Т.В., Мамчур С.І. Методичні вказівки для виконання лабораторних робіт з курсу «Методи структурного аналізу матеріалів». 2023. 34 с.
8. Методи дослідження складу та структури композитів та сировинних матеріалів [Електронний ресурс] : навч.посіб. для здобувачів ступеня бакалавра за освіт. програмою «Хімічні технології неорганічних в'язучих речовин, кераміки, скла та полімерних і композиційних матеріалів» спец. 161 «Хімічні технології та інженерія»/ / КПІ ім. Ігоря Сікорського ; уклад.: В.А. Свідерський та ін. – Електрон. текст. дані (1 файл). – Київ:КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2024. – 164 с.
9. Конспект лекцій з дисципліни «Контроль структури, елементного та фазового складу матеріалів» для здобувачів освітнього ступеня бакалавр за спеціальностями галузі знань 13 “Механічна інженерія” денної форми навчання [Електронний ресурс] / [Упоряд. : Т.І. Бутенко, С.О. Колінько., Ващенко В.А.]; М-во освіти і науки України, Черкас. держ. технол. ун-т. – Черкаси : ЧДТУ, 2021. – 75 с.

М 54 Методи структурного аналізу матеріалів: методичні вказівки до лабораторних робіт для здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти освітньо-професійної програми «Матеріалознавство» галузь знань 13 Механічна інженерія спеціальності 132 Матеріалознавство денної та заочної форм навчання / уклад. О.Л. Садова. – Луцьк : ЛНТУ, 2026. – 89 с.

Видання містить методичні вказівки до лабораторних робіт з дисципліни «Методи структурного аналізу матеріалів», перелік джерел для підготовки студентів до виконання практичних занять. Призначене для студентів спеціальності 132 Матеріалознавство.

Комп'ютерний набір

О.Л. Садова

Редактор

О.Л Садова

Підп. до друку 14.01.2026 р.
Формат 60x84/16. Папір офс. Гарнітура Times New Roman
Ум. друк. арк. 5,6. Обл.-вид. арк. 3,3