

министерство образования российской федерации
САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АЭРОКОСМИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени академика С.П. КОРОЛЕВА

В.Д.ЮШИН, Г.З.БУНОВА

МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ И АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВ

*Учебное пособие
(конспект лекций)*

Самара 2003г.

УДК 539.26: 669. 71. 51 (075. 8)

Юшин В.Д., Бунова Г.З. **Методы контроля и анализа веществ**: Учеб. пособие, Самар. гос. аэрокосм. ун-т. Самара, 2004. 49 с.

ISBN 5-230-16952-4

Рассмотрены электрические, тепловые, оптические и другие свойства веществ, а также методы их исследования. Основное внимание уделено их взаимосвязи и зависимости свойств от состава и структуры веществ. Приведены основные принципы устройств, позволяющие изучать изменение структуры и свойств материалов при изменении внешних параметров.

Учебное пособие предназначено для студентов металлургического факультета. Однако оно может быть полезно и для студентов других факультетов. Работа подготовлена на кафедре "Технология металлов и авиаматериаловедение".

Печатается по решению редакционно-издательского совета Самарского государственного аэрокосмического университета имени академика С.П. Королева.

Рецензенты: д. ф-м. н. С.П. Ткачёв
к.т.н. В.Ю. Ненашев

ISBN 5-230-16952-4

@ В.Д. Юшин, Г.З. Бунова, 2004

@ Самарский государственный
аэрокосмический университет, 2004

СОДЕРЖАНИЕ

1. Модель металлов и сплавов	стр.2
2. Определение абсолютной и относительной ошибок метода исследований и выбор аппаратуры для проведения анализа	3
3. Физические методы контроля и анализа веществ	4
3.1. Рентгеноструктурный анализ	4
3.2. Рентгеновский спектральный анализ	11
3.3. Рентгеновская дефектоскопия	13
3.4. Электронография	15
3.5. Электронная микроскопия	16
3.6. Методы определения плотности веществ	22
3.7. Определение электрических свойств металлов	23
3.8. Тепловые свойства веществ	25
3.9. Дилатометрия	30
3.10. Термоэлектрические эффекты в металлах и сплавах	32
3.11. Определение упругих свойств веществ	35
4. Химические методы анализа материалов	37
4.1. Коррозия материалов	37
4.2 Методы испытания на коррозию	41
5. Анализ газов в веществах	43

1. Модель металлов и сплавов

Модель металла мы будем рассматривать следующим образом. Металл представляет из себя трехмерную (пространственную) кристаллическую решетку, в узлах которой располагаются положительные ионы, а вся решетка погружена в электронный газ. При этом электроны свободно перемещаются по всему объему кристаллической решетки, и во всем объеме электронного газа могут быть только два электрона, у которых энергии равны, но они имеют различные спины. При абсолютном нуле градусов свободные электроны газа не прекращают своего движения, а ионы совершают нулевые колебания. Связь между положительными ионами осуществляется за счет потока свободных электронов, которые и стягивают положительные ионы. При повышении температуры кинетическая энергия ионов в кристаллической решетке возрастает и это приводит к тому, что часть ионов покидают свои места в узлах решетки и при этом образуются дырки или вакансии (металл разрыхляется). При температуре плавления количество вакансий не превышает одного процента от количества всех узлов решетки. Металлы представляет собой кристаллические тела, состоящие из отдельных кристаллитов (кристаллов, выросших из одного центра), в объеме которых пространственное расположение атомов близко к идеальному. Существует понятие элементарной ячейки кристаллической решетки - это минимальное число атомов, из которых образуется пространственная конфигурация, простым перемещением которой в трех взаимно перпендикулярных направлениях можно воспроизвести кристаллическую решетку металлов. В металлах и сплавах встречаются, в основном имеют, три типа кристаллической решетки:

1 **ОЦК** – объемно-центрированная кубическая решетка.

2 **ГЦК** - гранецентрированная кубическая решетка.

3 **ГПУ** - гексагональная плотно упакованная решетка.

Схемы этих элементарных ячеек представлены на рисунке 1

Элементарная ячейка характеризуется:

1 Количеством атомов, приходящихся на одну элементарную ячейку.

2 Параметром элементарной ячейки (для ОЦК и ГЦК - это ребро кубика).

3 Для ГПУ решетки существуют две величины, характеризующие параметры элементарной ячейки: а) сторона шестигранника (a), б) высота шестигранной призмы (c)

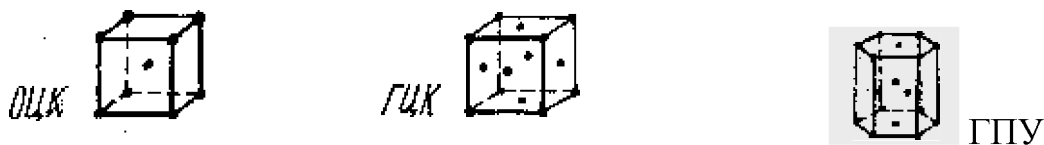


Рис.1 Схемы элементарных ячеек

Число атомов на элементарную ячейку:

1.ОЦК - два атома.

2.ГЦК - четыре атома.

3.ГПУ - шесть атомов.

Плоскости кристаллической решетки (воображаемые плоскости, пересекающие кристаллическую решетку в прямоугольной системе координат под определенными углами и проходящие через атомы) характеризуются индексами Миллера. Пример обозначения кристаллографической плоскости приведен на рис.2

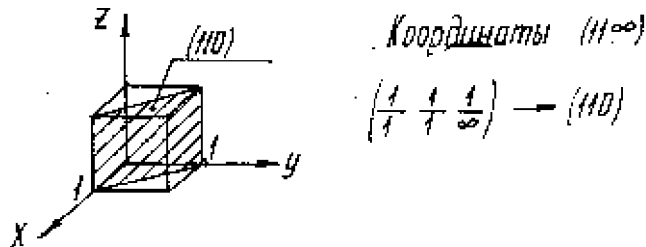


Рис.2 Обозначение кристаллографических плоскостей

2. Определение абсолютной и относительной ошибок метода исследования и выбор аппаратуры для проведения анализа

Абсолютная ошибка - это точность измерения определяемой величины или параметра процесса.

Относительная ошибка - это отношение абсолютной ошибки к измеренной величине или параметру процесса.

Абсолютная ошибка измеряется в тех же единицах, что и измеряемая величина.

Если измеренный параметр a , то Δa (абсолютная ошибка).

$\frac{\Delta a}{a}$ - относительная ошибка

Относительная ошибка или безразмерная величина или измеряется в процентах. В последнем случае она равна:

$$\frac{\Delta a}{a} \cdot 100\%$$

При проведении исследований могут встретиться два случая:

1.Исследуемый параметр описывается аналитическим выражением.

Пример:

Определение плотности $\gamma = \frac{P}{V}$, где γ – плотность, P – масса, V - объем

2.Параметр не имеет аналитической зависимости от измеряемых величин. Чтобы найти относительную и абсолютную ошибку во втором случае необходимо сначала по экспериментальным точкам найти эмпирическое выражение зависимости параметра от измеряемых величин. После этого определение абсолютной и относительной ошибок определения параметров будет таким же, как в первом случае. Предположим, что мы проводим определение плотности металлического образца, имеющего форму параллелепипеда (рис.3).

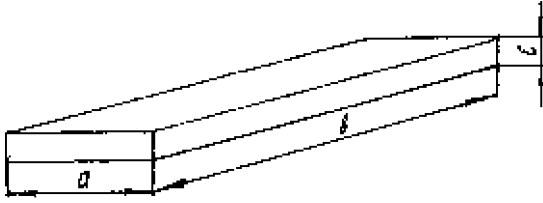


Рис.3 Форма образца для определения плотности

В этом случае сначала находим аналитическое выражение искомого параметра (γ), а затем логарифмируем полученное аналитическое выражение. Знак минус перед членом $\ln (a \cdot b \cdot c)$ заменяется на плюс, так как отыскиваем максимальную ошибку, когда при измерении всех величин совершаем ошибку одного знака.

$$\ln \gamma = \ln P + \ln (a \cdot b \cdot c)$$

$$\ln \gamma = \ln P + \ln a + \ln b + \ln c$$

Проводим дифференцирование:

$$d \ln \gamma = d \ln P + d \ln a + d \ln b + d \ln c$$

$$\frac{d\gamma}{\gamma} = \frac{dP}{P} + \frac{da}{a} + \frac{db}{b} + \frac{dc}{c};$$

Так как считаем, что дифференциал приближенно равен точности измерения данной величины, то заменяем дифференциалы абсолютными ошибками и получим выражение для определения относительной ошибки определения плотности

$$\frac{\Delta\gamma}{\gamma} = \frac{\Delta P}{P} + \frac{\Delta a}{a} + \frac{\Delta b}{b} + \frac{\Delta c}{c}$$

$$\frac{\Delta P}{P} + \frac{\Delta a}{a} + \frac{\Delta b}{b} + \frac{\Delta c}{c} = Z$$

В нашем случае абсолютная ошибка $\Delta\gamma$ будет равна:

$$\Delta\gamma = Z \cdot \gamma$$

3. Физические методы контроля и анализа веществ

3.1 Рентгеноструктурный анализ

Рентгеноструктурный анализ металлов и сплавов позволяет определить:

1. Природу материала- параметр и тип кристаллической решетки.
2. Наличие напряжений второго рода (внутреннее напряжение), которые уравниваются в объеме нескольких кристаллитов (зерен).
3. Напряжения первого рода в поверхностном слое материала. Напряжение первого рода - это напряжения, которые уравниваются в объеме всего тела. Такие напряжения возникают, например, или при охлаждении нагретого тела или при кристаллизации металлов и сплавов.

4. Величину кристаллитов в металлах и сплавах.
5. Наличие или отсутствие анизотропии (текстуры).

Текстура бывает:

1. Металлографическая (визуальная).
2. Кристаллографическая.

Кристаллографическая текстура - предпочтительная ориентация кристаллографических плоскостей (hkl).

Видимая (металлографическая) - предпочтительная ориентация больших или малых осей кристаллитов в пространстве.

Если кристаллы металла или сплава состоят из равноосных кристаллитов, то металлографическая текстура отсутствует. Металлографическая текстура не всегда сопровождается кристаллографической и наоборот. Кристаллографическая текстура не говорит о наличии металлографической текстуры.

Рентгеновский анализ осуществляется с помощью фотоматериалов и приборов, которые фиксируют пространственное распределение отраженных от исследуемого материала рентгеновских лучей. Таким образом получают рентгенограммы или дифрактограммы, которые затем расшифровываются. Материалам для получения рентгенограммы может быть узкая рентгеновская пленка, которая размещается в специальной рентгеновской камере Дебая и называется дебаграммой.

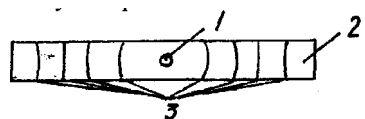


Рис.4 Вид дебаграммы

1. Центральное отверстие в пленке.
2. Лента фотопленки
3. Парные линии (следы отраженных от исследуемого материала рентгеновских лучей)

В ряде случаев материалом для получения рентгенограмм может служить плоская круглая или квадратная фотопленка. В этом случае рентгенограмму получают с помощью специальных камер КРОС.

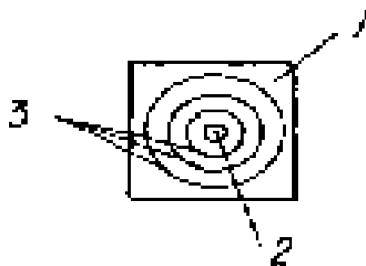


Рис. 5 Вид рентгенограммы обратной съёмки

1. Фотоплёнка квадратной или круглой формы
2. Центральное отверстие фотопленки
3. Следы отраженных рентгеновских лучей

Рентгенограмма, снятая с помощью автоматического электронного прибора – дифрактометра на ленту самописца называется дифрактограммой. Вид дифрактограммы приведен на рисунке 6.

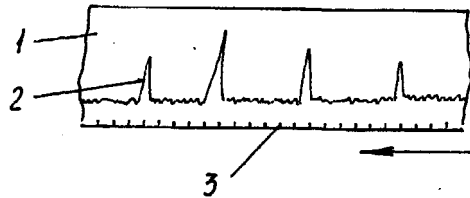


Рис. 6 Дифрактограмма

1. Часть ленты (бумажной) самописца.
2. Линия распределения интенсивности рентгеновских лучей в пространстве.
3. Метки градусов поворота датчика рентгеновских лучей.

Расшифровка дебаеграммы

№	Интенсив.	$L_{изм}$ $2l/2$	$\Theta_{изм}$ $\Theta_{изм} = L_{изм}$	$\Delta = \rho(1 + \cos 2\Theta)$	$L_T = l_{изм} - \Delta/2$	$\Theta_T = L_T$	$\sin \Theta_T$	α или β	d/n		$\sin^2 \Theta_T$	$\frac{\sin^2 \Theta_{\perp}}{\sin^2 \Theta_1}$	HKL	$\frac{H^2 + K^2 + L^2}{a}$	a
									спр	эксп					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1															
2															
3															

Поправка Δ зависит от диаметра образца, освещаемого рентгеновскими лучами.

ρ - радиус исследуемого образца

Θ - угол отражения рентгеновский лучей от определенного семейства плоскостей (hkl), а угол при вершине отраженного конуса равен (4Θ).

Отношение $\frac{d}{n}$ - вычисляется из уравнений $\lambda n = 2d \cdot \sin \Theta_T$

λ - длина волны рентгеновских лучей, направленных на исследуемый материал.

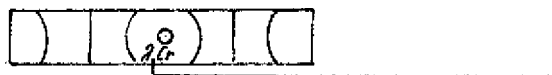
n - порядок отражения, в нашем случае равен 1.

d - межплоскостное расстояние для определенного семейства плоскостей (hkl)

НКЛ - индексы интерференции отраженных рентгеновских лучей, значения выбираются из руководства по лабораторным работам.

$a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ - параметр кристаллической решетки

h, k, l - индексы кристаллографических плоскостей



индекс химического элемента на дебаеграмме (он показывает, что съемка рентгенограммы проводилась в хромовом излучении.)

Рис. 7 Индекс химического элемента на дебаеграмме

Для определения длины волны λ , которая необходима для расчетов пользуются выражением

$$\lambda_{\text{ср}} = (\lambda_{\alpha 1} + \lambda_{\alpha 2}) / 2$$

Значения $\lambda_{\alpha 1}$ и $\lambda_{\alpha 2}$ берется по таблицам инструкции к лабораторной работе.

Правила заполнения столбцов таблицы:

1. Нумерацию линий проводят по одной половине рентгенограммы в порядке возрастания углов.
2. Интенсивность парных линий определяется визуально по пятибалльной шкале (очень слабая, слабая, средняя, сильная, очень сильная).
3. На рентгенограмме измеряются расстояния между парными линиями $L_{\text{изм}}$. Линия измерения должна проходить строго по диаметру, и это расстояние делится пополам. Расстояние измеряется в миллиметрах линейкой. Нумерация парных линий идет от центра рентгенограммы.
4. $\Theta_{\text{изм}}$ – это измеренный угол отражения рентгеновских лучей. Он численно равен $L_{\text{изм}}$.
5. Величина ρ (радиус образца) выдается преподавателем, а сама поправка Δ рассчитывается по уравнению или берется из таблиц в руководстве к лабораторной работе.
6. По формуле – смотри заголовок столбца 6
7. По формуле – смотри заголовок столбца 7
8. Определяется $\sin \Theta_T$ для каждой пары линий
9. Осуществляется разделение парных линий на линии α и β , так как каждой парной линии α - лучей соответствует парная линия β – лучей. Разделение проводится по уравнению:

$$\sin \Theta_{\beta} = 0,9 \sin \Theta_{\alpha}$$

10. Значения d/n определяется по таблице только для α линий.

11. Экспериментальные значения d/n для всех парных линий определяется по уравнению Вульфа - Брэггов

$$n\lambda = 2d \sin \Theta_T$$

Проводят сравнение полученного экспериментально ряда отношений d/n со справочными материалами для различных элементов таблицы Менделеева. Различие в значениях соответствующих членов рядов, полученных экспериментально и табличных не должно превышать 0,03. Если это условие выполняется, то можно сделать предположение, что исследуемый образец соответствует материалу, для которого приведен справочный ряд. Тогда в первом приближении и по тому же справочнику можно определить параметр кристаллической решетки и тип кристаллической решетки.

12. Вычисляются значения $\sin^2 \Theta_T$ для всех парных α -линий

13. Вычисляют отношение квадратов синусов $\sin^2 \Theta_i / \sin^2 \Theta_1$ для всех парных линий. Если в 13 колонке получится ряд целых чисел (с выбранным приближением) то это означает, что исследуемый нами материал имеет ОЦК -решетку. Если полученный ряд состоит из дробных чисел, то это значит, что исследуемый материал имеет ГЦК-решетку. Можно сделать сравнение типов кристаллической решетки полученных в колонке 13 с предварительными данными, полученными в колонках 10 и 11. Если выводы не совпадают, то совершена или расчетная ошибка в колонке 13 или неправильно определен материал при сравнении рядов колонок 10 и 11.

14. Колонки 14 и 15 заполняются в соответствии с табличными данными, приведенными в руководстве по лабораторной работе в зависимости от определенного типа решетки.

15. В колонке 16 определяется параметр кристаллической решетки по формуле:

$$a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

где, a – параметр кристаллической решетки, hkl – индексы плоскостей кристаллической решетки

Величины h, k, l определяются из соотношений:

$$H = nh, \quad K = nk, \quad L = nl \quad n = 1$$

Параметр кристаллической решетки, полученный по результатам расчетов для различных парных линий, должен быть, примерно, один и тот же, так как параметр кристаллической решетки является постоянным для данного материала. Но, так как ошибка в определении величины $2 L_{изм}$ будет наименьшей для парных линий с наибольшими (hkl) , то наиболее точное значение параметра кристаллической решетки будет соответствовать последней строчке столбца 16.

Расчет типа и параметров кристаллической решетки по дифрактограммам.

Дифрактограмма – это записанная на ленте самописца дифрактометра интенсивность отраженного рентгеновского луча в зависимости от угла отражения Θ . Пики интенсивности отраженных рентгеновских лучей на дифрактограмме соответствуют в определенном масштабе расположению линий на дебаеграмме (Рис.8). Нижняя линия, находящаяся на расстоянии “ m ” от нижнего края ленты,

описывает величину сигнала природного фона (электрические разряды, космические лучи и т.д.). На дифрактограмме отражена только одна сторона дебаеграммы. Углы расположения пиков на дифрактограмме определяются по счетчику углов. Интенсивность отраженных лучей соответствует высоте пиков. Высота максимального пика принимается за 100% интенсивности, а интенсивность остальных линий определяется по отношению их высот к высоте максимального пика.

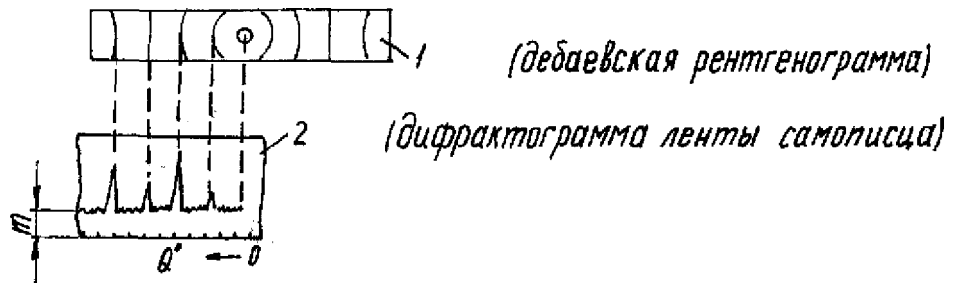


Рис.8 Сравнение дебаеграммы и дифрактограммы одного и того же вещества

Расчет дифрактограммы проводится аналогично расчету дебаеграммы. При этом таблица расшифровки дифрактограммы будет аналогична таблице расшифровке дебаеграммы. Столбцы № 3,4,5,6 не заполняются.

Определение напряжений второго рода в материале

Наличие напряжений второго рода чаще всего определяется на дебаевских рентгенограммах и дифрактограммах по профилю рентгеновских линий или по их ширине. Одной из причин появления напряжений второго рода может быть наклеп. При этом происходит изменение профиля и ширины линии (см. рис.9). Если рентгеновская линия имеет один пик на дифрактограмме и достаточно большую ширину, то это указывает на то, что материал находится в наклепанном состоянии. Если линия имеет два пика и небольшую ширину, то говорят, что произошло расщепление дублета. В этом случае наклеп отсутствует.



Рис.9 Влияние напряжений 2-го рода на ширину и профиль Рентгеновской линии

Определение размера зерна

Размеры зерна материала можно определить только по дебаеграммам и рентгенограммам обратной съемки. По дифрактограммам размер зерна не определяется. Размер зерна определяется по виду линий на рентгенограммах.



Рис.10 Вид линии на дебаеграмме в крупнозернистом материале

1. Участок линии без рефлексов
2. Участки интенсивного почернения (рефлексы)

Если линия рентгенограммы не содержит рефлексов, то размер зерен очень мал, чем крупнее рефлекссы, тем крупнее зерно. Количественное определение размера зерна производится по тарировочным графикам для данного материала. Построение графика проводят следующим образом. Снимают дебаеграммы для материалов с различным размером зерна, и подсчитывают количество рефлексов на единице площади на каждой дебаеграмме. Строят график зависимости размера зерна (d) от числа рефлексов (n) на единице площади (Рис.11).

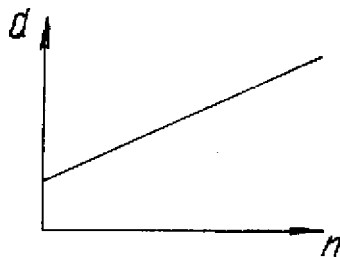


Рис.11 Зависимость размера зерна от числа рефлексов на единице площади линии дебаеграммы

Определение кристаллографической текстуры

Наличие кристаллографической текстуры определяется в основном по рентгенограммам обратной съемки, когда фиксируются на пленку целиком окружности отраженных конусов. Если степень почернения по окружности одна и та же, то кристаллографическая текстура отсутствует. Если на окружности есть участки

с различной степенью почернения, то в материале имеется кристаллографическая текстура.

Определение напряжения первого рода.

Напряжение первого рода рентгеноструктурным методом определяется только в поверхностном слое толщиной 40- 100 (мкм). Глубина исследуемого слоя зависит от поглощающей способности материала. Из сопромата известно, что

$$\varepsilon = -\frac{\mu}{E}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3),$$

где: ε - относительная упругая деформация, μ - коэффициент Пуассона, E - модуль упругости 1-го рода, σ_1 , σ_2 и σ_3 - главные нормальные напряжения

В нашем случае, в связи с тем, что анализируемый слой имеет небольшую толщину, σ_3 равно 0. Напряжения в поверхностном слое приводят к изменению параметра кристаллической решетки, поэтому относительную деформацию можно записать следующим образом: $\varepsilon = \Delta d/d$, где d - межплоскостное расстояние для семейства плоскостей (hkl) в равновесном состоянии, Δd - разница межплоскостного расстояния в напряженном состоянии и при отсутствии напряжения.

$$\text{Тогда } \frac{\Delta d}{d} = -\frac{\mu}{E}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3)$$

Определив рентгенографически $\Delta d /d$ и зная свойства данного материала (E и μ), мы можем определить в поверхностном слое величину ($\sigma_1 + \sigma_2$).

3.2 Рентгеновский спектральный анализ

Спектроскопия - это изучение зависимости интенсивности I электромагнитного излучения от длины волны λ

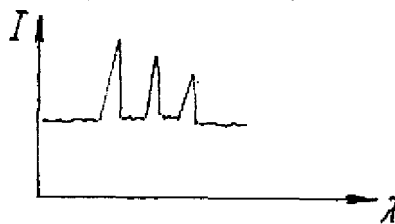


Рис.12 Зависимость интенсивности излучения от длины волны

При воздействии на сплав потоком электронов с энергией выше $U_{кр}$, возникают спектры рентгеновских излучений элементов, входящих в состав сплава, для которых $U_{кр} < U_{кр}$. Такие спектры состоит из так называемых серий (определенное количество пиков с различными длинами волн) (рис.13). Такой спектр называется характеристическим.

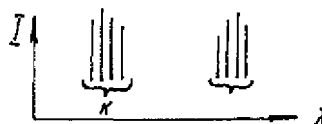


Рис. 13 Вид характеристического спектра

Имея устройство, которое может записывать возникающие спектры рентгеновского излучения, можно определить из каких элементов состоит вещество (химический анализ). Качественный химический анализ определяется по количеству характеристических спектров. А количественный спектральный анализ (процентное содержание каждого элемента) определяется по соотношению интенсивности определенной линии характеристического спектра i -го элемента в сплаве (I_i) к интенсивности той же линии, полученной при съемке чистого этого элемента ($I_{i\text{эт}}$). Концентрация каждого элемента, входящего в состав сплава определяется выражением $c_i = \frac{I_i}{I_{i\text{эт}}} \times 100\%$. Сумма концентраций всех элементов сплава равна 100%.

Этот анализ называется *спектральным микроанализом*, так как информация при его проведении возникает из объемов материала, площадь поперечного сечения которых колеблется от десятых долей до десятков микрон.

Устройство для проведения спектрального химического анализа позволяет проводить и общий химический анализ. В этом случае электронный луч обегает большую площадь исследуемого материала и мы получаем средний химический состав освещенной площади. Данный метод химического анализа позволяет определять распределение химического элемента по различным фазовым и структурным составляющим сплава.

Схема устройства для проведения спектрального рентгеновского анализа (спектрометра) приведена на рис.14

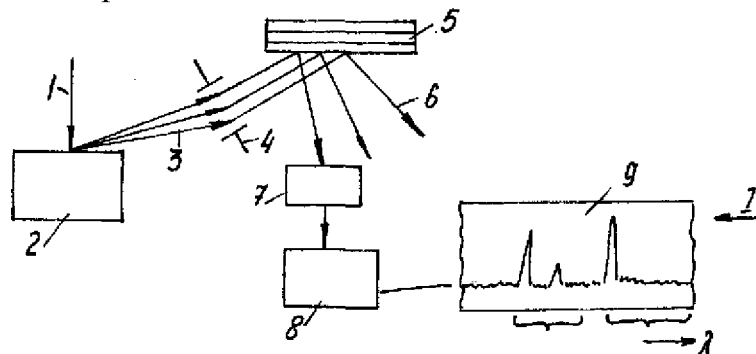


Рис.14 Схема рентгеновского спектрометра

- 1.Пучок электронов
- 2.Исследуемый образец (состоящий из трех элементов)
- 3.Характеристические рентгеновские лучи трех элементов
- 4.Диафрагма для вырезания пучка характеристических лучей и направление его на кристалл-анализатор
- 5.Кристалл-анализатор
- 6.Характеристические лучи каждого элемента, входящего в состав сплава
- 7.Детектор рентгеновского излучения

8. Усилитель электрического сигнала

9. Лента самописца (фиксирующая интенсивность рентгеновских лучей в зависимости от длины волны)

Лучи из диафрагмы попадают на кристалл-анализатор, у которого одно семейство плоскостей (hkl) располагается параллельно внешней поверхности. Для этого семейства известна величина d - межплоскостное расстояние. Пучок характеристических рентгеновских лучей, попадая на анализатор, в соответствии с законом Вульфа-Брэггов разлагается по длинам волн, которые отражаются под разными углами. Поэтому теперь детектор рентгеновских лучей, определяя угол отражения каждого характеристического излучения фактически определяет длину волны этого характеристического излучения. Таким образом определяется наличие тех или иных элементов, входящих в состав сплавов. Количество данного элемента в сплаве определяется высотой пика для данной длины волны.

3.3 Рентгеновская дефектоскопия

Рентгеновская дефектоскопия - это способ обнаружения наличия в металле объемов, которые отличаются по поглотительной способности рентгеновских лучей от основного материала. К таким объемам могут относиться: поры, трещины, раковины, неметаллические и интерметаллидные включения. Обычно, чем больше порядковый номер элемента в периодической таблице Менделеева, тем выше поглотительная способность этого элемента или какого-либо соединения, в которое входит данный элемент. Метод рентгеновской дефектоскопии заключается в просвечивании материала толщиной D пучком рентгеновских лучей и сравнении интенсивности двух лучей, прошедших материал без дефекта и с дефектом I_A и I_B соответственно (Рис.15).

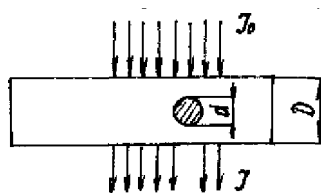


Рис.15 Изменение интенсивности проходящих рентгеновских лучей при наличии дефекта в материале

$$I_A = I_0 e^{-\mu D} \quad I_B = I_0 e^{-\mu(D-d)}$$

d - шарообразная пора

I_0 - интенсивность направленных рентгеновских лучей

μ - линейный коэффициент ослабления рентгеновских лучей.

Рентгеновская дефектоскопия в зависимости от способа фиксации изображения дефектов подразделяется на три вида:

1. *Визуальная дефектоскопия* - за просвечиваемым материалом ставится флуоресцентный экран, на нем мы получаем контрастную картину, так как основной материал и материал дефекта имеют различную поглощающую способность.
2. *Фотографическая дефектоскопия* - за просвечиваемым материалом располагается фотопленка или фотобумага, на которой после проявления появляется контрастная картина.
3. *Ионизационная дефектоскопия* - для получения контрастной картины используются сканирующие ионизационные датчики или рентгеновские телепередающие устройства.

При рентгеновской дефектоскопии необходимо знать и координаты залегания дефекта. Если материал имеет небольшие габариты, то для определения координат залегания дефектов достаточно провести съемку в двух взаимноперпендикулярных направлениях. Однако, для определения координат в плитах этот способ неприменим из-за её больших габаритов. В этом случае поступают следующим образом. Вначале проводят съемку при направлении рентгеновских лучей перпендикулярно плоскости плиты. Затем перемещают источник рентгеновских лучей параллельно плоскости плиты и проводят съемку наклонным пучком рентгеновских лучей под углом " α ". Из подобия треугольников, зная размеры, приведённые на чертеже, можно определить координаты залегания дефектов в плите по высоте (Рис.16).

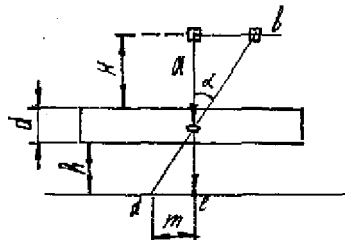


Рис.16 Схема съемки для обнаружения дефекта в плите

- d – толщина плиты
- H – расстояние между верхней поверхностью плиты и источником рентгеновских лучей
- h – расстояние между плитой и фотоматериалом
- a – расстояние от источника рентгеновских лучей до дефекта при съемке под углом 90°
- α – угол наклона рентгеновских лучей при наклонной съемке
- m – смещение изображения дефекта на фотоматериале при наклонной съемке

3.4 Электронография

Движущийся электрон характеризуется следующими величинами: v - скорость движения, m - масса, $E = \frac{mv^2}{2}$ энергия движущегося электрона. Можно показать, что при этом электрон обладает как свойствами частицы, так и волновыми свойствами: $mv^2/2 = hv = ch/\lambda$, где ν - частота излучения, h - постоянная Планка, λ - длина волны, c - скорость света.

Так как электроны обладают волновыми свойствами, то возможно изучение металлов и сплавов (определение параметров и типа кристаллической решетки) с помощью потока электронов. Способ такого изучения называется *электронографией*. В этом случае на исследуемую поверхность направляется пучок электронов под углом α , равным $3^\circ \div 6^\circ$. Для разгона электронов используется напряжение 50 кВ, при этом $\lambda = 0,04 - 0,07 \text{ \AA}$. В связи с тем, что угол падения электронов мал, углы отражения тоже малы. Это говорит о том, что электронография позволяет исследовать тонкие поверхностные слои материала.

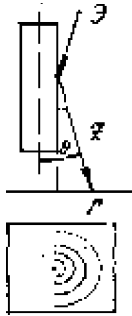


Рис.17 Схема получения электронограммы

Оказалось, что отражение пучка электронов от материала подчиняется закону Вульфа-Брэггов. Однако, из-за малости угла отражения Θ , можно принять, что $n\lambda = 2d\Theta$. Тогда

$$d/n = \lambda/2\Theta \quad d/n = \lambda Z/2r = c/D$$

d - межплоскостное расстояние плоскостей (hkl)

λ - длина волны электронов

Z - расстояние от места падения пучка электронов на материал до фотоматериала

r - расстояние от проекции поверхности образца на фотоматериале до места падения отраженного пучка электронов

$\lambda Z = c$ - постоянная прибора

D - диаметр окружности для каждой (hkl) на фотоматериале.

Фотоматериал, на котором расположены полуокружности отраженных электронов от семейства плоскостей (hkl) называется электронограммой. По значениям “с” и D находится ряд d/n. По ряду d/n, по тем же справочникам, что и для рентгеноструктурного анализа определяется тип исследуемого материала. Обычно величина “с” не рассчитывается по значениям λ и L, так как это практически

точно сделать нельзя. В этом случае берется эталон (чистое золото) с известными параметрами кристаллической решетки и при определенном расположении эталона в приборе и известном ускоряющем напряжении находят величину “с”. Затем, не изменяя ускоряющего напряжения и заменяя эталон на исследуемый образец, проводят съемку электронограммы. По известным величинам “с” и D проводят расшифровку электронограммы.

3.5 Электронная микроскопия

На основе взаимодействия электронов с металлом разработаны электронные микроскопы, которые позволяют исследовать структурный и фазовый состав различных металлов и сплавов. Электронные микроскопы по конструкции и возможностям разделяются на два вида: 1) растровые электронные микроскопы (РЭМ); 2) просвечивающие электронные микроскопы (ПЭМ). РЭМ позволяют изучать микроструктуру металлов и сплавов и проводить рентгеноспектральный микроанализ. Изображение структуры получается за счет использования отраженных и вторичных электронов, которые возникают при взаимодействии электронов с веществом. А проведение спектрального анализа основано на использовании характеристических рентгеновских лучей, возникающих при облучении тем же пучком электронов исследуемого сплава. В этом типе микроскопов используется корпускулярные свойства электронов.

В ПЭМ используются волновые свойства электронов для получения изображения структуры металлов. Они позволяют исследовать топографию поверхностей металлов и сплавов, проводить электронографический анализ отдельных структурных составляющих и исследовать дислокационную структуру металлов и сплавов.

Для исследования на РЭМ используются массивные образцы, а для исследования на ПЭМ или металлические фольги или реплики (оттиски поверхностей образцов, полученные напылением металлов или нанесением лака на поверхность материала). При проведении исследований на фольгах толщина фольг

должна быть меньше длины свободного пробега электрона в данном материале

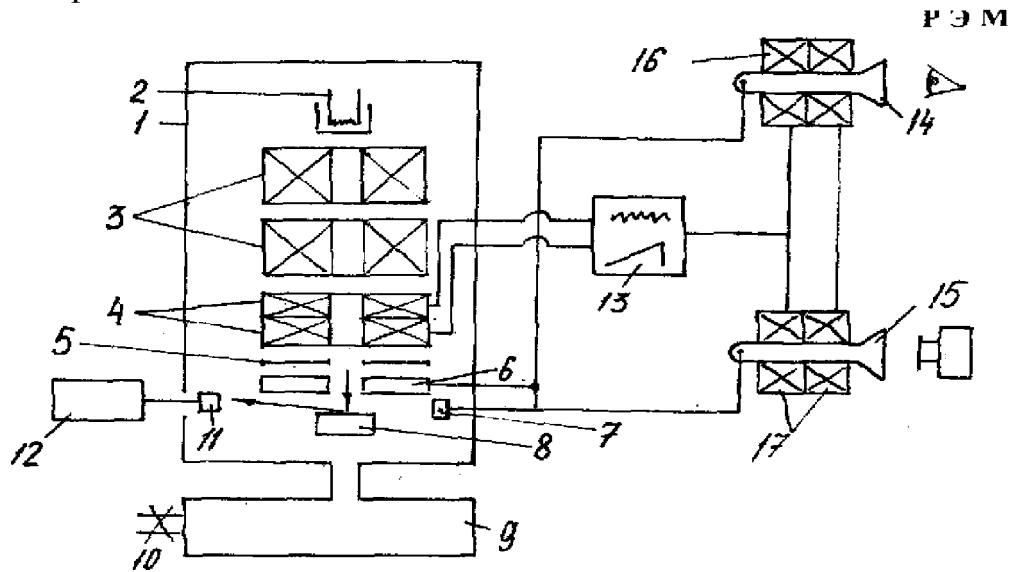


Рис.18 Схема устройства РЭМ

1. Колонна микроскопа - металлический пустотелый цилиндр
2. Электронная пушка – устройство для получения потока электронов
3. Электромагнитные конденсорные линзы - устройство для регулирования диаметра пучка электронов
4. Отклоняющие катушки - устройство для перемещения пучка электронов в двух взаимноперпендикулярных направлениях
5. Механическая диафрагма для регулирования диаметра пучка электронов
6. Датчик отраженных электронов
7. Датчик вторичных электронов
8. Исследуемый образец
9. Вакуумная система - для создания разряжения в колонне микроскопа (10^{-5} – 10^{-7} мм.рт.ст.)
10. Соединение вакуумной системы с атмосферой
11. Кристалл-анализатор для проведения спектрального рентгеновского анализа
12. Рентгеновский спектрометр - устройство, позволяющее записывать углы отраженных от кристалла анализатора характеристических рентгеновских лучей
13. Генератор пилообразных сигналов - для управления перемещением лучей электронов в электронно-лучевых трубках 14 и 15 и электронного луча в колонне микроскопа.
- 16 - 17. Катушки электронно-лучевых трубок, управляющих перемещением лучами электронов по экрану мониторов.

при данном напряжении.

Первоначально в колонне микроскопа создается разряжение, затем включается высокое напряжение на электронной пушке для образования пучка электронов. Включается питание датчиков электронного микроскопа, питание электроннолучевых трубок 14 и 15, генератора 13, и рентгеновского спектрометра 12. Через 15-30 минут прогрева аппаратуры начинается проведение исследования материала образца. Первоначально устанавливается требуемое увеличение изображения структуры. Оно равно отношению площади экрана монитора к площади обеганной электронным пучком на исследуемом образце. Площадь экрана электроннолучевой трубки остается постоянной, а площадь, обеганная лучом в исследуемом образце, регулируется за счет изменения напряжения на управляющих катушках в колонне микроскопа. РЭМ позволяет получать увеличение изображения от 4-х до 200 000 раз.

Формирование изображения в РЭМ

При попадании пучка электронов на поверхность исследуемого образца образуются отраженные и вторичные электроны. Энергия отраженных электронов равна ускоряющему напряжению в колонне микроскопа ($E=50$ кэВ). Отраженные электроны - это электроны, которые были в падающем пучке. Вторичные электроны имеют энергию не более 50 эВ. Это энергия связи электронов с кристаллической решеткой металла. Вторичные электроны - это электроны, находившиеся или в свободном электронном газе или на орбитах атомов материалов. Мы будем рассматривать формирование изображения вторичными электронами. Количество вторичных электронов, возникающих в точке взаимодействия с поверхностью исследуемого образца, зависит от химического состава материала, от плотности расположения атомов в материале и от угла наклона пучка электронов к точке взаимодействия. Чем больше порядковый номер элементов, входящих в состав сплава, чем плотнее располагаются атомы, тем больше образуется вторичных электронов при одном и том же ускоряющем напряжении. Чем больше угол падения пучка электронов отклоняется от прямого угла, тем больше образуется вторичных электронов.

Для образования изображения структуры на мониторе РЭМ в колонне микроскопа установлен датчик вторичных электронов. Его задача состоит в том, чтобы преобразовывать количество вторичных электронов, образовавшихся в каждой точке взаимодействия пучка электронов с поверхностью материала, в электрический сигнал. Изменение величины электрического сигнала должно быть пропорционально количеству вторичных электронов. Этот электрический сигнал и подается на управляющие электроды электроннолучевых трубок 14 и 15. Электрический сигнал на управляющем электроде в каждый момент времени определяет яркость свечения определенной точки на экране электроннолучевой трубки. Чем больше в соответствующей точке образца образовавшихся вторичных электронов, тем больший электрический сигнал приходит на управляющий электрод

электроннолучевой трубки и тем ярче свечение соответствующей точки на экране. Если поверхность исследуемого образца будет абсолютно однородной, то экран электроннолучевой трубки будет светиться с одинаковой яркостью во всех точках и никакого изображения мы не получим. Изображение возникнет только в том случае, если поверхность материала неоднородна. На РЭМ имеются два монитора: один для просмотра изображения структуры, второй для фиксации структуры на фотоматериал. К электроннолучевым трубкам этих мониторов предъявляются различные требования. Электроннолучевая трубка просматривающего монитора должна обладать минимальным временем послесвечения экрана. В противном случае будет получаться нечеткое изображение структуры или будут появляться посторонние изображения структуры. В электроннолучевых трубках монитора для фиксации структуры, наоборот, должно быть большое время послесвечения, так как изображение на фотоматериале осуществляется построчечно.

В связи с тем, что в РЭМ в каждой точке взаимодействия пучка электронов с поверхностью материала, наравне с образованием отраженных и вторичных электронов, образуются и характеристические рентгеновские лучи, появляется возможность проведения рентгеновского спектрального химического микроанализа. Для этого РЭМ оснащен кристаллом-анализатором и спектрометром.

Недостатком РЭМ является невозможность исследования дислокационной структуры металлов и сплавов.

РАБОТА ПЭМ

ПЭМ позволяет изучать топографию изломов, если используется метод реплик, а также микроструктуру и дислокационную структуру металлов и сплавов, если исследования проводятся на фольгах (тонкие пленочные образцы). Увеличение ПЭМ может достигать 1000000 крат и позволяет, в этом случае, наблюдать расположение цепочек вакансий и отдельных дислокаций, то есть разрешение достигает атомного уровня.

Реплики - это тонкие напыленные слои материалов (графит или металл) на исследуемую поверхность или оттиски исследуемой поверхности на пленочных полимерных материалах. После напыления реплика отделяется от исследуемого образца. Напыленные реплики по сравнению с оттисками более точно воспроизводят топографию поверхности. Иногда при изготовлении реплик для увеличения контрастности изображения структуры проводят оттеснение их напылением тяжелых металлов. Пары металла направляются на поверхность реплики под углом, поэтому на теневых участках металла осаждается меньше, чем на участках, находящихся под воздействием прямого потока паров.



Рис.19 Оттенивание реплик напылением

Изготовление фольг складывается из следующих операций:

- 1.Механическая вырезка образцов из исследуемого места деталей
- 2.Обработка вырезанного образца на станках до толщины, составляющей несколько десятых миллиметра. После этого производится утонение образцов до нескольких десятков микрон с помощью химического фрезерования. Полученный таким образом образец последующей химической полировкой или ионным травлением доводят до толщины 0,1-0,01 микрона. Такая толщина примерно соответствует свободному пробегу электронов при ускоряющих напряжениях 50-100 киловольт.

Устройство ПЭМ

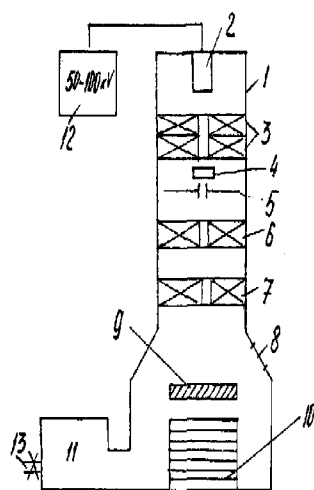


Рис. 20 Схема устройства ПЭМ

- 1.Колонна микроскопа, в которой создаётся разряжение $10^{-5} - 10^{-7}$ мм.рт.ст.
- 2.Электронная пушка для образования направленного потока электронов
- 3.Конденсорные электромагнитные линзы для получения электронного пучка требуемого сечения
- 4.Исследуемый образец (реплика или фольга)
- 5.Механическая диафрагма
- 6.Электромагнитная объективная линза, задающая увеличение изображения
- 7.Проекционная линза
- 8.Кварцевое стекло для наблюдения за изображением структуры исследуемого образца
- 9.Убирающийся флуоресцентный экран
- 10.Кассета фотоматериалов

11. Вакуумная система микроскопа
12. Источник высокого напряжения
13. Соединение вакуумной системы с атмосферной

Принцип формирования изображения в ПЭМ

Пучок электронов, выходящий из образца, с помощью линз 6 и 7 направляется на флуоресцирующий экран, на котором возникает контрастная картина структуры исследуемого образца за счет различной интенсивности свечения экрана. Изображение структуры можно наблюдать через окошко 8 или фиксировать на фотоматериале 10.

Контрастная картина в ПЭМ образуется:

1. В случае исследования аморфных материалов, за счет различного поглощения электронов материалом различной толщины в различных участках.

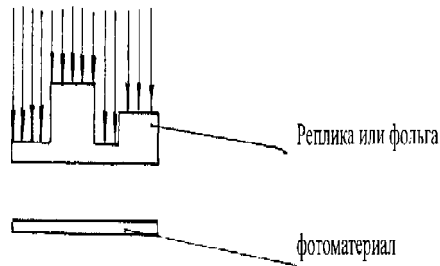


Рис.21 Просвечивание аморфных реплик

2. Если исследуются кристаллическое тело, то начинают проявляться волновые свойства потока электронов.

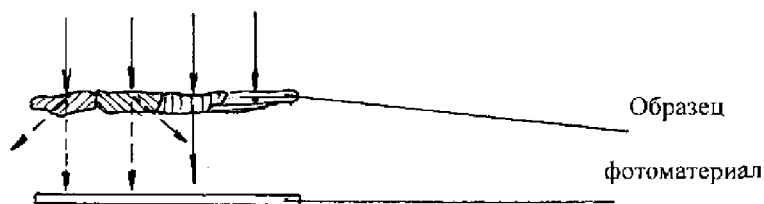


Рис.22 Просвечивание кристаллических пленок

В кристаллических телах одни и те же плоскости (hkl) хаотически ориентированы в различных зернах. Поэтому пучок электронов, проходя сквозь материал, может проходить через зерна, в которых выполняется условие отражения Вульфа-Брэггов. Тогда в этих зернах происходит дополнительное ослабление потока электронов за счет их отражения под углом Θ к плоскости (hkl) . В результате этого появляется дополнительный контраст изображения структуры материала. В зернах, в которых

отсутствует вольф-брегговские отражения, интенсивность выходящего пучка больше.

3.6 Методы определения плотности веществ

Плотность это масса единицы объема вещества

$$\gamma = m/v$$

где γ - плотность материала

m - масса

v - объём

Величина, обратная плотности - удельный объем материала. Измеряя плотность материала, можно определять некоторые физические свойства, выявлять протекание фазовых превращений при изменении внешних условий (температура, давление). Плотность зависит от природы вещества (порядковый номер в таблице Менделеева) и от параметра кристаллической решетки.

Плотность определяется следующими методами:

1. Определяя массу тела (путем взвешивания) и измеряя его линейные размеры (если тело имеет правильную геометрическую форму). Точность этого метода зависит от геометрических размеров тела. Чем больше размеры, тем выше точность.

2. Пикнометрическим методом (определяется вес образца взвешиванием, а его объем с помощью мерных сосудов за счет измерения изменения уровня рабочей жидкости). Для увеличения точности этого метода изменение уровня рабочей жидкости определяется с помощью оптических приборов. В этом методе необходимо выбирать рабочую жидкость таким образом, чтобы она обладала высокой смачиваемостью по отношению к исследуемому материалу и не взаимодействовала с ним.

3. Гидростатическим методом.

В данном методе объем исследуемого вещества определяется путем его взвешивания на воздухе и в рабочей жидкости. При этом необходимо знать плотность рабочей жидкости. Требования к рабочей жидкости, такие же как и в пикнометрическом методе. Кроме того, во время проведения определения плотности должна точно поддерживаться температура рабочей жидкости. Так как в этом методе при взвешивании образца в рабочей жидкости образец подвешен на тонких кварцевых нитях известного диаметра, то учитывается как вес нити, так и объем нити, погруженной в рабочую жидкость. Для увеличения точности этого метода учитывается плотность воздуха. Расчет плотности ведется по приведенному ниже уравнению.

$$\gamma = \frac{m}{v} = \frac{m - m_{p.ж.}}{\rho_{p.ж.}} = \frac{\rho \cdot m}{m - m_{p.ж.}},$$

где m - масса образца при взвешивании на воздухе

v – объем образца

$\rho_{\text{рж}}$ – плотность рабочей жидкости

$m_{\text{рж}}$ – масса образца при взвешивании в рабочей жидкости

4. Экспериментально-теоретическим методом.

Для определения плотности материала данным методом необходимо: Дебаевским или дифрактометрическим методом рентгеноструктурного анализа определить тип и параметр кристаллической решетки. Зная тип кристаллической решетки, можно узнать, сколько атомов приходится на одну элементарную ячейку. Тогда масса всех атомов одной элементарной ячейки будет равна атомному весу A данного материала (берется из таблицы Менделеева), деленному на число Авогадро N_A и умноженному на количество атомов “ n ”, приходящихся на элементарную ячейку.

$$m = \frac{A \cdot n}{N_A}$$

Объем образца в этом случае равен объему элементарной ячейки.

3.7 Определение электрических свойств металлов

Под электрическими свойствами металлов и сплавов подразумевается или удельное электросопротивление “ ρ ” или удельная электропроводность “ σ ”. Эти величины постоянные и не зависят от формы и геометрических размеров материала.

Методы определения электрических свойств подразделяются на 2 класса.

1. Контактные методы:

А) метод вольтметра-амперметра

Б) метод одинарного моста

В) метод двойного моста

Г) компенсационный метод.

2. Бесконтактные методы:

А) трансформаторный метод кольцевых образцов

Б) метод вихревых токов

Рассмотрим некоторые из этих методов.

Метод вольтметра-амперметра

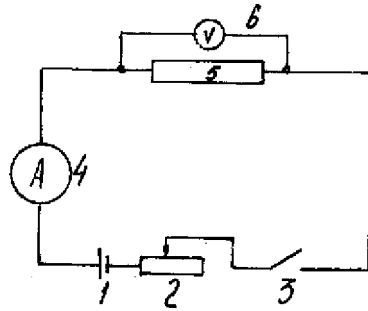


Рис.23 Электрическая схема метода вольтметр-амперметр

- 1.Источник питания
- 2.Переменное сопротивление для регулирования силы тока в цепи
- 3.Выключатель
- 4.Амперметр
- 5.Исследуемый образец
- 6.Вольтметр

Для исследования применяются образцы в виде проволоки. Расчет удельного электросопротивления “ ρ ” проводится по формулам:

$$R = \rho \frac{l}{s} \qquad R = \frac{U}{A},$$

где R – электрическое сопротивление образца

U – показания вольтметра

A – показания амперметра

l, s – соответственно длина и площадь поперечного сечения проволочного образца

При применении этого метода необходимо соблюдать следующие условия:

- 1.вольтметр должен иметь сопротивление примерно на 3 порядка больше, чем измеряемый образец
- 2.источник питания должен обладать большой электроемкостью для того, чтобы не изменялась сила тока в цепи в процессе исследования
- 3.по образцу должен протекать такой ток, который не изменит температуру измеряемого образца;
- 4.сопротивление проводов амперметра и контактов в цепи должно быть значительно меньше, чем сопротивление исследуемого образца.

Точность метода зависит от точности используемой аппаратуры и от величины измеряемого электросопротивления, чем выше точность аппаратуры и больше электросопротивление образца, тем меньше погрешность приведения измерения. Этот метод не обладает высокой точностью.

Метод одинарного моста

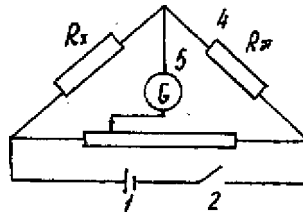


Рис.24 Электрическая схема метода одинарного моста

- 1.Источник питания
- 2.Выключатель
- 3.Измеряемое сопротивление R_x
4. $R_{эТ}$ - эталонное сопротивление (известная величина, установленная с высокой точностью)
- 5.Нуль – гальванометр
- 6.Переменное сопротивление, выполненное в виде проволочного проводника, по которому перемещается скользящий электрический контакт.

Сопротивление исследуемого образца определяется по выражению:

$$R_x = R_{эТ} \frac{l_1}{l_2},$$

где l_1 и l_2 - длины плеч переменного проволочного сопротивления, при котором показание гальванометра устанавливается на 0. При проведении измерения для определения длин плеч l_1 и l_2 используются оптические приборы. Сопротивление

R_x и $R_{эТ}$ должны быть примерно одинаковыми. Метод одинарного моста является более точным, чем метод амперметра-вольтметра.

3.8 Тепловые свойства веществ

Теплопроводность

Теплопроводность - это способность материалов передавать тепло при наличии разности температур между двумя выбранными в нем точками. Величиной характеризующей способность материала передавать тепло, является коэффициент удельной теплопроводности, который является константой для данного материала. Чаще всего эта величина обозначается “ λ ”. Величину “ λ ” можно определить из уравнения:

$$Q = \lambda \frac{S \cdot \tau \cdot \Delta T}{l}$$

где Q – количество тепла переданного проводником
 S – площадь поперечного сечения проводника
 l – длина проводника
 τ – время передачи тепла
 ΔT – разность температур

Физический смысл теплопроводности - это количество тепла, передаваемого материалом, имеющего единицу площади поперечного сечения за единицу времени при разности температур на единице длины проводника равной одному градусу. Тепло в металлах передается по двум механизмам:

1. Решеточная теплопроводность - за счет обмена энергии ионами, находящимися в узлах кристаллической решетки.
2. Электронная теплопроводность – за счет перемещения свободных электронов (электронного газа). Она в 30 раз больше решеточной.

При передаче тепла в металлах и сплавах электронной теплопроводностью возникает направленное движение электронов, однако электрический ток при этом в них отсутствует. Это объясняется тем, что в металлах возникает два потока электронов, направленных навстречу друг другу. Из более горячих мест в более холодные перемещаются электроны с повышенной кинетической энергией, а из более холодных в более горячие - электроны с пониженной кинетической энергией. Так как и электрические свойства, и тепловые связаны с перемещением электронов, то между этими свойствами имеется взаимосвязь, которая заключается в том, что для данного материала при данной температуре отношение коэффициента теплопроводности к коэффициенту электропроводности является постоянной величиной (Закон Видемана-Франца)

$$\lambda/\rho = \text{const},$$

а отношение $\lambda/(\rho T) = L$ - число Лоренца

Из этих двух соотношений следует, что изучая одно из явлений, можно находить закономерности второго явления. Так как замер электрических свойств является более простой задачей, то часто вместо изучения теплопроводности изучают изменение электропроводности. При изучении теплопроводности вводится величина обратная коэффициенту теплопроводности - тепловое сопротивление $1/\lambda$. Величина теплопроводности характеризует силу связи между ионами кристаллической решетки, а также между ионами и свободным электронным газом. Чем больше эта связь, тем более низкие значения имеет коэффициент теплопроводности. Поэтому, зная величину теплопроводности, можно судить о некоторых физических свойствах металла и сплава, а также о протекании фазовых превращений в них.

Существует два основных метода определения теплопроводности:

1. Относительный
2. Абсолютный

Это стационарные методы, то есть во всей системе, в которой проводится измерение теплопроводности, наступает термодинамическое равновесие.

Относительный мет

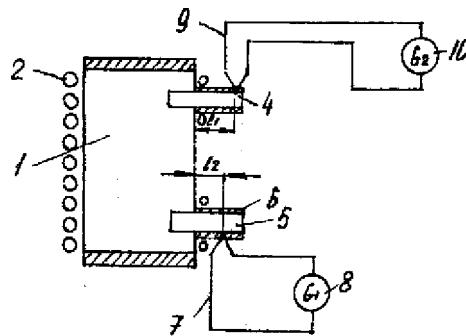


Рис.24 Схема устройства для определения теплопроводности относительным методом

1. Массивная металлическая болванка, в которой поддерживается постоянная температура, при которой определяется теплопроводность материала
2. Нагревательное устройство для поддержания заданной температур
3. Теплоизоляторы
4. Образец-эталон, для которого известна теплопроводность λ_1
5. Образец, для которого определяется теплопроводность λ_2
6. Теплоизоляция эталонного и исследуемого образцов (отвод тепла осуществляется только через их торцы)
7. Термопара для замера температуры исследуемого образца
8. Гальванометр показывающий температуру исследуемого образца
9. Термопара для замера температуры эталона
10. Гальванометр показывающий температуру эталона

После достижения требуемой температуры в болванке, на боковых поверхностях эталона и исследуемого образца отыскиваются точки, в которых одинаковая температура. При этом соблюдается равенство $\frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \frac{l_1^2}{l_2^2}$,

из которого определяется коэффициент теплопроводности исследуемого материала λ_2 .

Абсолютный метод

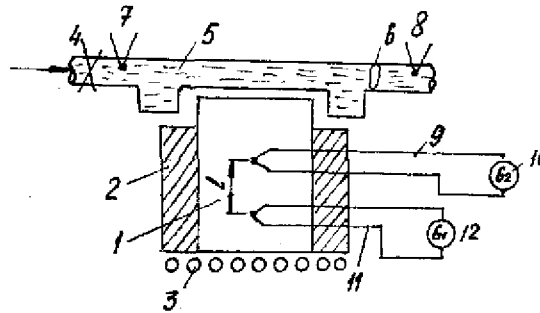


Рис. 25 Схема устройства для определения теплопроводности абсолютным методом

- 1.Материал, для которого определяется теплопроводность
- 2.Теплоизоляция для предотвращения потери тепла через боковую поверхность
- 3.Нагревательное устройство
- 4.Впускной вентиль для подачи воды в калориметр
- 5.Калориметр
- 6.Расходомер воды
- 7.Термопара на входе в калориметр
- 8.Термопара на выходе из калориметра
- 9,11.Термопары внутри исследуемого материала на расстоянии l
- 10,12 Гальванометры для замера температуры в исследуемом образце.

Коэффициент теплопроводности материала можно рассчитать по формулам:

$$Q_M = \lambda_M \frac{S_M \cdot \Delta T \cdot \tau}{l_m} \qquad Q_M = m_b \cdot c_b \cdot \Delta T_b$$

где

l_m – расстояние между точками измерения температуры

S_M - площадь поперечного сечения исследуемого образца

ΔT_b - разность температур между точками, находящимися на расстоянии l_m

τ - время, в течение которого производится измерение передаваемого тепла Q_M

Q_M - количество тепла, прошедшее через образец (определяется через массу воды m_b , прошедшей за время τ)

c_b - теплоёмкость воды

T_1 и T_2 - температура воды на входе и на выходе из калориметра

Теплоёмкость металлов и сплавов

Энергетическое состояние металлов и сплавов при заданной температуре T , которое определяет силы взаимодействия между атомами в кристаллической решетке, описывается величиной, называемой - энтальпия. При изобарическом

процессе $P=\text{const}$ энтальпия равна количеству тепла Q , которое нужно, чтобы нагреть тело массой “ m ” от температуры T_1 до T_2 .

$$Q = m \cdot c \cdot (T_2 - T_1)$$

c – коэффициент удельной теплоемкости, константа для данного металла или сплава - величина равная количеству тепла, которое нужно затратить для нагрева одного грамма массы вещества на один градус. Величина “ c ” характеризует количество работы, необходимое для увеличения энергии атома на единицу. Измеряя величину “ c ” при изменении температуры, можно установить наличие протекание фазовых превращений в металлах и сплавах. Величину “ c ” можно определить двумя способами:

- 1.калориметрическим
- 2.динамическим

Калориметрический способ

В этом методе теплоемкость требуемого металла или сплава определяется с помощью калориметра. Калориметр - это устройство, представляющее собой теплоизолированный сосуд, в котором находится рабочая жидкость, температура которой определяется или термопарой или термометром. Считается, что во время проведения эксперимента отсутствует теплообмен между рабочей жидкостью и стенками самого калориметра.

Теплоемкость определяется взвешиванием массы материала, теплоемкость которого надо определить, и измерением его температуры. В калориметре известна масса рабочей жидкости, её удельная теплоемкость и начальная температура. При этом начальная температура рабочей жидкости не должна равняться температуре исследуемого тела. Через некоторое время, когда в калориметре установится тепловое равновесие, сравниваются температуры исследуемого тела и рабочей жидкости. Можно записать два уравнения, по которым рассчитывается удельная теплоемкость исследуемого тела:

$$C_T = \frac{Q_T}{m \cdot \Delta T}; \quad Q_T = m_{\text{р.ж.}} \cdot c_{\text{р.ж.}} \cdot (\Delta T)$$

- где C_T – удельная теплоемкость исследуемого тела
 Q_T – количество тепла, отданное исследуемым телом рабочей жидкости
 m – масса исследуемого тела
 ΔT - разница температур исследуемого тела до и после погружения в рабочую жидкость калориметра
 $m_{\text{рж}}$ – масса рабочей жидкости
 $c_{\text{рж}}$ - теплоёмкость рабочей жидкости
 (ΔT) – разница температур рабочей жидкости до и после погружения в неё исследуемого тела

Динамический метод

В этом методе образцами являются материалы, выполненные в виде тонких проволочек. К этим образцам привариваются термопары (размеры горячего спая термопары не должны возмущать температурное поле исследуемого образца). Через проволочный образец пропускается электрический ток в течение $\tau \approx 0,01$ сек. Считается, что за время протекания тока в течение 0,01 сек. процесс проходит адиабатически (отсутствует обмен тепла между образцом и окружающей средой). Тогда можно записать уравнения, из которых находится величина “с”:

$$Q = i^2 R \tau \qquad Q = mc(\Delta T)$$

где Q – количество тепла потраченного на разогрев исследуемого образца
 i – сила тока, протекающего в образце
 R – электрическое сопротивление образца
 τ – время протекания тока
 m – масса исследуемого образца
 c – теплоемкость исследуемого образца
 ΔT – разность температур до и после пропускания тока

Масса образца определяются путем взвешивания, а сила тока и время определяются или с помощью запоминающих или шлейфовых осциллографов.

3.9 Дилатометрия

Термическое расширение - это изменение равновесных расстояний между ионами в узлах кристаллической решетки при изменении температуры. В первом приближении изменение линейных размеров описывается линейным уравнением :

$$l_t = l_0(1 + \alpha \cdot \Delta T)$$

где l_t - расстояние между двумя выбранными точками при нагреве образца от температуры T_1 до температуры T_2
 l_0 - исходное расстояние между выбранными точками
 α - термический коэффициент линейного расширения
 ΔT - разность температур равная $T_2 - T_1$

Чем больше сила связи между атомами кристаллической решетки, тем меньше коэффициент термического расширения. Измеряя характер изменения коэффициента термического расширения, можно судить о протекании фазовых превращений в металлах и сплавах. Межатомное расстояние в кристаллической решетке при увеличении температуры увеличивается не за счет увеличения амплитуды колебаний атомов, а за счет изменения характера сил притяжения и отталкивания. Сила отталкивания изменяется сильнее, чем сила притяжения. Поэтому при увеличении температуры при сближении атомов они отталкиваются сильнее, чем притягиваются при отдалении друг от друга. За счет этого и происходит увеличение равновесного расстояния r_0 (рис.27).

Изменение линейных размеров материала при изменении температуры определяется с помощью приборов, которые носят название дилатометры (рис.26), а само явление изменения линейных размеров материалов с изменением температуры называется дилатометрией.

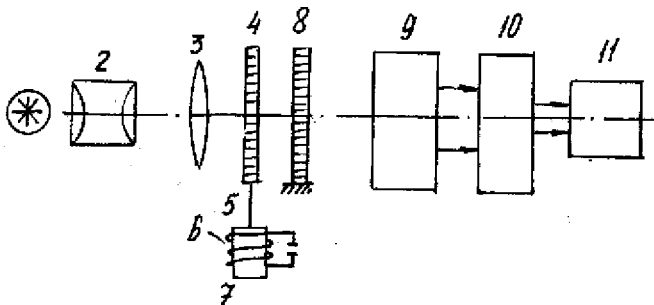


Рис.26 Схема устройства дилатометра

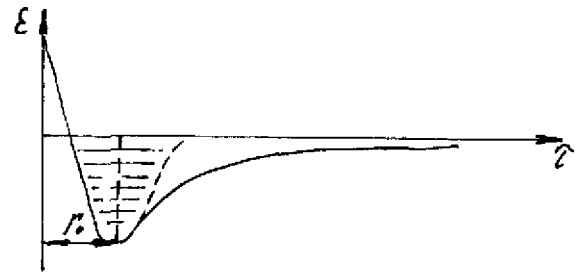


Рис.27 Зависимость γ_0 от температуры

- 1.Источник света (электрическая лампа)
- 2.Оптическое устройство (конденсор) для получения параллельного пучка света
- 3.Оптическое увеличивающее устройство
- 4.Подвижная решетка
- 5.Стержень с маленьким коэффициентом линейного расширения (кварц)
- 6.Исследуемый образец
- 7.Нагревательное устройство
- 8.Неподвижная решетка
- 9.Фотопреобразователь (устройство, преобразующее световую энергию в электрический сигнал)
- 10.Усилитель электрического сигнала
- 11.Самописец

Подвижная и неподвижная решетки устроены таким образом, что ширина перемычек той и другой решеток равна ширине окон решеток или расстоянию между перемычками. В начальный момент проведения измерений подвижная и неподвижная решетки устанавливаются между собой таким образом, чтобы тень перемычек подвижной решетки полностью перекрывала окна неподвижной решетки. В этом случае световая энергия от источника 1 не будет попадать в окно фотопреобразователя 9, и на его выходе мы будем иметь нулевой электрический сигнал. При нагревании образца 6 будут увеличиваться его линейные размеры. При этом за счет смещения подвижной решетки часть световой энергии от источника 1 будет попадать в окно фотопреобразователя 9 и на выходе прибора появится электрический сигнал. Чем больше будут изменяться линейные размеры образца, тем больше будут открываться окна на неподвижной решетке, тем больше световой

энергии будет попадать на фотопреобразователь и тем больший электрический сигнал будет на выходе прибора. На ленте самописца будет записываться график изменения длины образца в зависимости от температуры нагрева. При наличии фазового превращения в материале, на кривой самописца проявляется скачок напряжения вверх или вниз в зависимости от теплового эффекта фазового превращения и от коэффициента термического расширения вновь образовавшейся фазы.

3.10 Термоэлектрические эффекты в металлах и сплавах

Термоэлектрические эффекты включают:

1. эффект Зеебека
2. эффект Пельтье
3. эффект Томсона

Эффект Зеебека заключается в том, что если взять два проводника “а” и “б” из разных материалов и соединить их концы между собой, а затем места соединений нагреть до температур T_1 и T_2 не равных между собой, то в цепи возникнет электрический ток. Если один из концов проводников разъединить, то на концах проводника возникнет ЭДС (Рис.28).

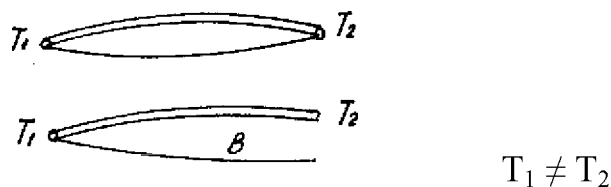


Рис.28 Эффект Зеебека

Величина возникшей ЭДС в зависимости от разности температур соединенного и разомкнутого концов описывается уравнением:

$$E = a (\Delta T) + b (\Delta T)^2 + \dots$$

Где “а” и “b” – постоянные, зависящие от физической природы соединенных материалов, а ΔT разность температур концов проводника.

Устройство, состоящее из двух проводников, одни концы которых соединены, а другие разомкнуты, называется термопарой. Соединенные концы называются горячим спаем, а разомкнутые – холодным спаем. Термопары используются для измерения температуры. При этом горячий спай помещается

в тело, температура которого измеряется, а к концам холодного спая присоединяется прибор для измерения ЭДС.

По своему устройству термопары разделяются на простые и дифференциальные.

Простая термопара состоит из двух проводов, имеет одну точку соединения (горячий спай) и свободные концы. Дифференциальные термопары (Рис.29) представляет собой две одинаковые простые термопары, которые включены навстречу друг другу.

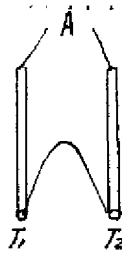


Рис.29 Дифференциальная термопара

Поэтому, если горячие спаи дифференциальной термопары находятся при одной и той же температуре, то ЭДС на свободных концах равна нулю. Простая термопара предназначена для измерения абсолютных значений температуры тела. Для измерения температуры простой термопарой сначала

для нее строится тарировочный график изменения ЭДС (E) от температуры (T). График (Рис.30) строится по реперным точкам, которые являются точками плавления известных веществ (T_1, T_2, T_3, T_4). Дифференциальные термопары измеряют разницу температур между эталоном и исследуемым материалом. Эта разница возникает вследствие протекания фазовых превращений внутри материала. Могут быть как положительные, так и отрицательные тепловые эффекты. При положительном тепловом эффекте температура образца увеличивается и увеличивается ΔE , а при отрицательном наоборот (Рис.31).

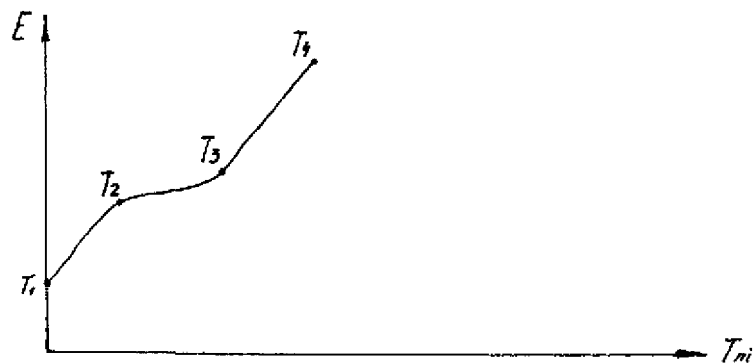


Рис.30 Тарировочная кривая простой термопары

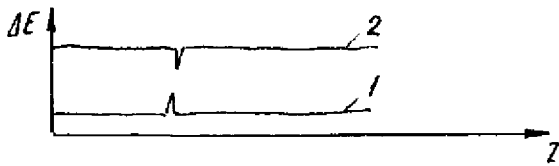


Рис.31 Зависимость ЭДС от теплового эффекта

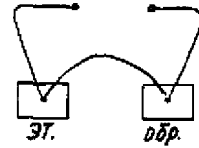


Рис.32 Замер температуры дифференциальной термопарой

Эталон - это образец из материала без фазовых превращений в исследуемом интервале температур. При замере дифференциальной термопарой эталон и исследуемый образец размещаются в нагреваемом устройстве рядом (Рис.32) и сам нагрев осуществляется очень медленно. Если в исследуемом образце отсутствуют фазовые превращения, то ЭДС дифференциальной термопары равна нулю. Если в материале происходят фазовые превращения, то в образцах возникает разница температур, и дифференциальная термопара зафиксирует ЭДС в виде пика на кривой. При использовании термопар руководствуются двумя правилами:

1. Горячий спай термопары не должен возмущать температурное поле в исследуемом материале
2. Материал термопары не должен взаимодействовать с материалом

Эффект Пельтье

Если через термопару пропускать электрический ток, то в горячем спае термопары в зависимости от напряжения выделится или поглотится тепло в соответствии с уравнением:

$$Q_{\Pi} = K_{\Pi} \cdot i \cdot \tau$$

где Q_{Π} - тепло Пельтье,
 K_{Π} - коэффициент Пельтье, зависящий от температуры
 i - сила тока, проходящая через термопару
 τ - время прохождения тока

Величина Q_{Π} не может быть определена при однократном пропускании электрического тока, так как в спае одновременно с выделением Q_{Π} выделяется джоулево тепло. Поэтому для определения Q_{Π} пропускается ток в двух различных направлениях и производится замер выделяющегося тепла. И тогда

$$Q_n = \frac{Q_2 - Q_1}{2}$$

Q_2 и Q_1 - общее тепло, выделившееся в спае при пропускании тока в разных направлениях

Эффект Томсона

Если через термопару пропускать электрический ток и на одной ветви термопары поддерживать разницу температур ΔT в двух выделенных точках, то на этом участке выделится тепло Q_T , величина которого определяется уравнением:

$$Q_T = K_T \cdot i \cdot \tau_L \cdot (\Delta T)$$

где K_T - коэффициент Томсона
 i - сила тока, проходящего термопару
 τ_L - время пропускания тока
 ΔT - разница температур в двух взятых точках

Эффекты Пельтье и Томсона необходимо учитывать при точном измерении температуры.

3.11 Определение упругих свойств веществ

Упругие свойства - это характер изменения сил взаимодействия ионов в узлах кристаллической решетки при приложении внешней механической нагрузки. Величины, определяющие упругие свойства металлов и сплавов:

E - модуль Юнга

G - модуль сдвига

D - модуль всестороннего сжатия

μ - коэффициент Пуассона

Между всеми этими характеристиками имеется аналитическая связь, и зная некоторые из них, можно рассчитать другие.

Коэффициент Пуассона определяется из выражения:

$$\mu = \frac{\Delta a / a}{\Delta l / l}$$

где $\Delta a / a$ - относительная поперечная деформация

$\Delta l / l$ - относительная продольная деформация

Для всех металлов и сплавов коэффициент Пуассона изменяется в диапазоне $0,25 \div 0,35$. Исключение составляют бериллий и свинец, для которых $\mu_{Be} = 0,039$, $\mu_{Pb} = 0,46$

Величину модуля Юнга можно найти из выражения:

$$\sigma = E\varepsilon$$

где σ - приложенное внешнее напряжение

ε - относительная деформация

Значение величин G и D вычисляются по уравнениям:

$$G = \frac{E}{2(1 + \mu)} \qquad D = \frac{E}{3(1 - 2\mu)}$$

Упругие свойства металлов и сплавов, в основном, определяется двумя методами:

1. статическим
2. резонансным

Статический метод определения заключается в растяжении специально подготовленных образцов на растяжных машинах и построении графика зависимости изменения относительной деформации (ε) от напряжения (σ).

$$\sigma = \frac{F}{S_0}$$

где F - внешняя сила

S_0 - начальная площадь поперечного сечения образца

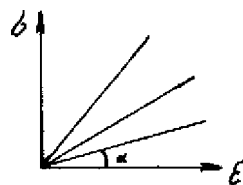


Рис.33 График зависимости ε от σ

Для расчета берется на графике только прямолинейный участок зависимости. Модуль Юнга вычисляется из выражения $E = \operatorname{tg} \alpha$, где “ α ” - угол наклона прямой к оси абсцисс. Модуль Юнга показывает, какая упругая деформация возникла в

материале при приложении определенного напряжения. Поэтому иногда модуль Юнга называют коэффициентом жесткости материала.

При *резонансном методе* используется аналитическая зависимость модуля Юнга от резонансной частоты вынужденных колебаний тела определенной геометрии.

$$E = 4f^2 l^2 d$$

где f - резонансная частота собственных колебаний исследуемого образца

l - длина образца

d - плотность материала образца

4. Химические методы анализа материалов

4.1 Коррозия материалов

Коррозия - это разрушение материалов под воздействием внешней среды условий эксплуатации.

Коррозия подразделяется :

1. по механизму воздействия внешней среды на:

а) химическую

б) электролитическую

в) физическую (физическая коррозия - это разрушение материалов под воздействием чисто физических процессов)

Химическая коррозия связана с образованием продуктов химического взаимодействия внешней среды с материалами. В результате химической коррозии образуются или оксиды, или соли, или интерметаллиды. Пример: ржавление сплавов на основе железа, образование оксидных пленок на алюминиевых сплавах, образование нитридов, карбидов на поверхности. В зависимости от природы продукты взаимодействия могут или защищать поверхность от дальнейшего разрушения, или процесс коррозионного разрушения идет непрерывно. Может быть смешанный механизм воздействия коррозии. Графики зависимости степени разрушения материалов при различных типах коррозии представлены на рисунке 34.

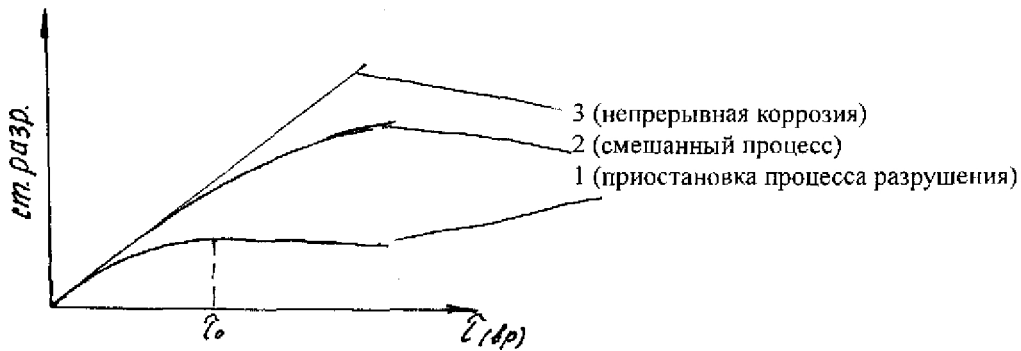


Рис. 34 Влияние различных типов коррозии на разрушение материалов

Примером защиты материалов продуктами коррозии может служить процессы окисления алюминия и хрома (Al_2O_3 , Cr_2O_3). Защита происходит только в том случае, если отношение удельного объема продуктов взаимодействия к удельному объему металла больше 1.

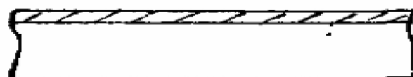
$\frac{v_{пр.оз}}{v_n} > 1$ это означает, что образующиеся продукты взаимодействия находятся в сжатом состоянии.

Электролитическая коррозия протекает в тех случаях, когда на поверхности металла, подверженного коррозии, находятся электролиты (природная вода, влага, речная вода, морская вода, растворы солей, щелочи, кислоты). Электролитическая коррозия возникает за счет того, что в материале имеются фазы и структурные составляющие с различными электрохимическими потенциалами. В присутствии электролита между этими объемами образуются гальванические пары, в которых осуществляется перенос материала от более электроотрицательных объемов к менее отрицательным. Электролитическая коррозия может возникать в условия эксплуатации речных и морских судов, авиационной техники, а также при воздействии электролитов перемещающихся по трубопроводам.

Физическая коррозия протекает в основном за счет изменения химического состава материала под воздействием физических процессов (испарение легирующих элементов в условиях вакуума, разложение гидридов под воздействием процессов дегазации)

2. По виду поражения конструкционных материалов коррозию подразделяют на:

а) равномерная коррозия - продукты коррозии равномерно распределяются по поверхности материала



б) местная коррозия - продукты коррозии занимают отдельные участки на поверхности материала



Рис.36 Местная коррозия

в) питтинговая коррозия - продукты располагаются в виде отдельных небольших углублений

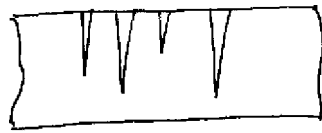


Рис.37 Питтинговая коррозия

г) межкристаллитная коррозия - продукты взаимодействия располагаются в основном по границам зерен, хотя сами зерна практически не вступают во взаимодействие с внешней средой



Рис.38 Межкристаллитная коррозия

д) расслаивающая коррозия - продукты взаимодействия с внешней средой располагаются параллельно направлению деформирования металла между отдельными слоями. Расслаивающей коррозии подвержены как металлы, так и композиционные слоистые материалы

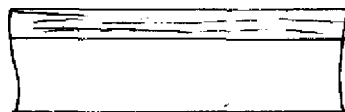


Рис.39 Расслаивающая коррозия

Различают 2 вида факторов

1. Внутренние факторы

2. Внешние факторы

Внутренние факторы - это гомогенность сплава по структуре и фазовому составу, по химическому составу, по наличию и распределению упругих напряжений в объеме материала. Нет абсолютно гомогенных материалов. Даже в монокристаллах различные кристаллографические плоскости имеют различный электрохимический потенциал. В поликристаллах гетерогенность сплавов увеличивается за счет: наличия границ зерен, различной ориентировки кристаллитов в пространстве, наличия различных фаз различной формы, наличия дефектов кристаллической решетки.

Химический состав – влияет на развитие химической (химически активные и химически пассивные элементы) и электрохимической коррозии. Если в сплаве содержатся элементы, слабо взаимодействующие с внешней атмосферой, то такие сплавы являются коррозионностойкими в данной атмосфере. Сплав, состоящий из химически активных элементов, обладает низкой коррозионной стойкостью. Наличие упругих искажений связано с различными модулями упругости различных фаз, с различными коэффициентами термического расширения, с неравномерностью охлаждения материала. Чем больше упругие напряжения, тем интенсивнее развиваются процессы коррозии. При этом наличие царапин, заусенцев, забоев увеличивает скорость протекания коррозии. Эти места являются концентраторами напряжений (чем выше напряжение, тем более электроотрицательный потенциал в том месте, и тем быстрее здесь протекает коррозия). Подбирая различные режимы термообработки сплава, можно регулировать скорость протекания коррозионных процессов (закалка X18H9T и дюралюминий увеличивает коррозионную стойкость, старение алюминиевых и магниевых сплавов снижает коррозионную стойкость).

К внешним факторам воздействия на коррозию относятся: химический состав внешней среды, температура, давление и различные виды электромагнитного излучения. В качестве жидких внешних сред, чаще всего, рассматривают влияние на

коррозию кислот, щелочей, промышленной воды, морской воды, а также растворов солей и жидких металлов. Все перечисленные среды являются рабочими средами, используемыми в промышленности. Температура ускоряет протекание и химической и электрохимической коррозии, так как при этом возрастает скорость диффузионных процессов. Степень влияния температуры на скорость коррозии определяется уравнением:

$$V = aT^n; \text{ где } n \approx 3$$

V – скорость коррозии

T - температура

a - является постоянной величиной для пары: внешняя среда - испытываемый материал

На скорость протекания коррозии влияет объем пространства, в котором протекает коррозия (Рис.40). В замкнутом пространстве скорость протекания коррозии через определенный промежуток времени снижается.

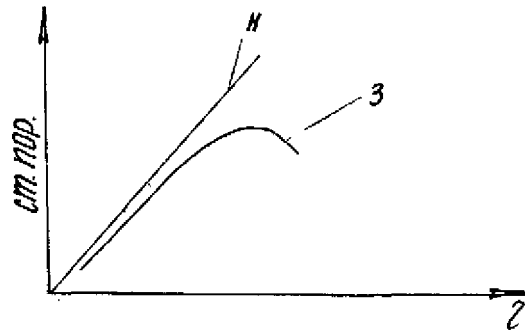


Рис.40 Зависимость степени повреждаемости от типа внешней среды

К – открытое пространство
З – замкнутое пространство

4.2 Методы испытания на коррозию

Испытание на коррозию в натуральных условиях.

Под натурными условиями понимается воздействие окружающей обычной атмосферы. Для проведения натуральных испытаний на предприятиях отводится открытая площадка, не затемненная ни деревьями, ни другими посторонними предметами. На площадке расставляются стеллажи с углом наклона к горизонту 45° и развернутые на юг. На стеллажах располагаются образцы с покрытием и без покрытия. Размеры образцов приблизительно равны 100·150 мм. На этих же стендах выставляются сварные образцы, из которых впоследствии нарезаются заготовки образцов для проведения механических испытаний. Время выдержки в обычной

атмосфере может колебаться от нескольких недель до 10-20 лет. Рамы стеллажей должны выполняться из неэлектропроводных материалов и образцы не должны соприкасаться друг с другом. Критериями оценки коррозионной пораженности материала является внешний осмотр, металлографическое исследование поверхности и поперечных сечений, потеря веса и механические испытания. Образцы перед установкой обрабатываются с целью удаления жировых пленок на поверхности, а также продуктов, входящих в состав охлаждающих сред при различных технологических процессах. Чаще всего обработка проводится бензином (калоша) или этиловым спиртом. Если на поверхности нанесены растворяющиеся покрытия, то обработку ведут дистиллированной водой. После этого образцы тщательно просушиваются для удаления влаги. Иногда на испытательных площадках устанавливаются специальные будки с жалюзи на всех вертикальных

стенках и с крышей. Будки предназначены для имитации воздействия складских помещений на материалы.

Испытание на растрескивающую коррозию (ПК)

Растрескивающая коррозия - разновидность коррозии под напряжением. Испытанию подвергаются или упруго изогнутые образцы, или образцы, к которым приложено постоянное растягивающее усилие. Воздействие жидкой среды может быть либо постоянным или чередующимся (погружение - вынимание). Для проведения испытаний изготавливаются специальные приспособления, которые позволяют задавать определенный уровень напряжений в образце.

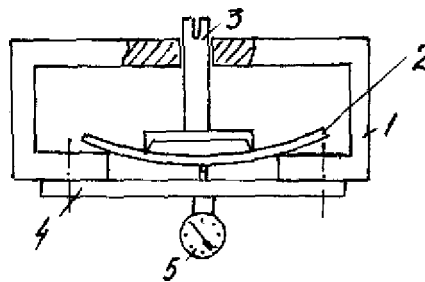


Рис. 41 Приспособление для испытания на растрескивающую коррозию

- 1) Профиль из неметаллического материала для размещения испытываемых образцов
- 2) Испытываемый образец
- 3) Нажимное устройство
- 4) Планка с индикаторными часами
- 5

Испытываемому образцу задается определенная стрела прогиба с помощью нажимного устройства (определенному прогибу соответствует определенный уровень напряжений). Расчет напряжений ведется по аналитическому выражению. После задания прогиба индикаторные часы убираются, и образец подвергают

воздействию жидкой среды определенного химического состава. Критерием оценки растрескивающей коррозии является максимальное напряжение, при котором не происходит разрушение образца за данный промежуток времени. Критерием оценки может быть и время до появления первой видимой трещины определяемой или визуально или при увеличении в 40-80 раз. Допускаются в процесс испытаний мелкие трещины, которые не развиваются ощутимо за время испытаний.

Испытания на расслаивающую коррозию (PKC)

Расслаивающая коррозия - определяется на плоских образцах площадью не менее 48 см², вырезанных из различных полуфабрикатов в продольном, поперечном и высотном направлениях. Если при вырезке образцов одна из граней является поверхностью сформированной обработкой металлов давлением, то в этом месте

снимается поверхностный слой толщиной около 5 мм. Испытания ведутся путем погружения испытываемых образцов в вертикальном положении в рабочую среду определенного состава. Критерием оценки коррозии является процентное отношение длины периметра испытываемого образца к длине зон в которых развивается расслаивающая коррозия.

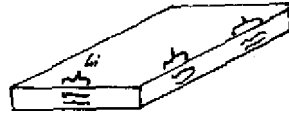


Рис.42 Форма образца для испытания на расслаивающую коррозию

Количественно расслаивающую коррозию оценивают по уравнению:

$$K_{\text{рск}} = (\sum L_i / L_0) \cdot 100\%$$

Определение межкристаллитной коррозии (МКК)

Исследование на межкристаллитную коррозию ведется на таких же образцах как и при испытаниях на РСК, а оценка производится металлографически с увеличением 300-400 раз на микрошлифах приготовленных по плоскости параллельной распространению межкристаллитной коррозии. Критерием оценки межкристаллитной коррозии $K_{\text{МКК}}$ является отношение высоты проникновения коррозии h^{max} к высоте исследуемого образца h_0

$$K_{\text{МКК}} = \frac{h_i^{\text{max}}}{h_0} \cdot 100\%$$

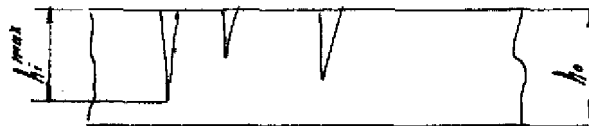


Рис.43 Образец для испытания на межкристаллитную коррозию

Существуют и другие методы оценки МКК.

5. Анализ газов в веществах

В металлах чаще всего присутствуют газы: водород, кислород, азот, SO_2 , CO_2 . Газы в металлах могут находиться в следующих состояниях:

1. в виде жидкого раствора
2. в виде твердого раствора в матрице сплава и в различных фазах сплава
3. в молекулярном состоянии

4.в виде химических соединений (оксиды, нитриды и т. д.)...

Газы практически всегда оказывают вредное влияние на механические свойства металлов и сплавов. При проведении газового анализа необходимо учитывать газы, которые находятся в адсорбированном состоянии на поверхности.

Определение содержания водорода в жидких алюминиевых сплавах

Определение содержания газа в жидком металле проводится методом первого пузырька, появляющемуся на поверхности. Этим методом можно проводить анализ газов только в таких расплавах, в которых:

- а. на поверхности образуется тонкая пленка, предотвращающая диффузионное выделение растворенного газа
- б. имеются различные микроскопические частицы, облегчающие зарождение газового пузырька

Этим условием, в частности, удовлетворяют алюминиевые сплавы. Содержание газа (водорода) определяется по выражению:

$$\lg S = -\frac{A}{T} + B + \frac{1}{2} \lg P_a$$

где

S - содержание газа в сплаве $\left[\frac{\text{см}^3}{100\text{гр.мет.}} \right]$

T - температура

A и B- постоянные для данного сплава

P_a -давление в вакуумной камере в момент появления первого пузырька

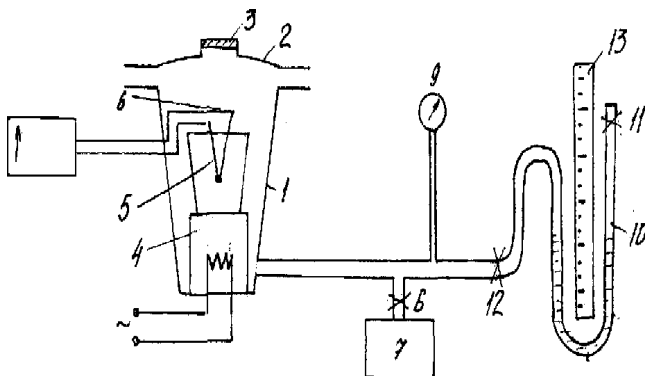


Рис. 44 Схема устройства для определения содержания газа

1. корпус вакуумной камеры для размещения жидкой пробы металла, в которой определяется содержание газа
2. крышка вакуумной камеры со смотровым окном 3, через которое ведется наблюдение за моментом появления первого пузырька на поверхности
4. нагревательное устройство для поддержания температуры в жидкой пробе
5. тигелёк графитовый или корундовый для жидкой пробы
6. термopара для измерения температуры жидкой пробы
7. механический вакуумный насос (предельное разряжение 10^{-2} мм рт.ст.)
8. вакуумный вентиль
9. манометрический вакуумметр
10. ртутный вакуумметр
11. вакуумный вентиль
12. вакуумный вентиль
13. миллиметровая линейка
14. самописец для записи изменения температуры в жидкой пробе

Определение содержания газа проводится следующим образом. Из плавильного агрегата специальным ковшом отбирается проба объемом $300-500\text{см}^3$. Проба берется на глубине жидкой ванны не менее 10 см от поверхности металла. Затем она переливается в тигель, расположенный в термостате, где температура поддерживается равной температуре жидкого металла в печи. Металл в термостате доставляется к установке для определения содержания газов. Примерно 50 см^3 заливается в тигелёк 5, который помещается в вакуумную камеру. Крышка камеры закрывается и открывается вентиль 8, соединяющий вакуумную камеру с вакуумным насосом. После некоторого времени откачки системы при достижении остаточного давления $\cong 15-10$ мм рт.ст. (определяется по манометрическому вакуумметру) открывается вентиль 12. Вентиль открывается очень медленно, чтобы не разрушить ртутный манометр из-за резкого подъема уровня ртути в одном колене. Начинается наблюдение за поверхностью жидкой пробы. В момент появления первого пузырька фиксируется температура жидкого металла по самописцу 14 и давление по ртутному манометру. В момент появления пузырька вентиль 12 закрывается и манометр отсекается от вакуумной системы.

Значения температуры и давления подставляются в уравнение и производится расчет содержания газа в металле. Обычно делают не менее 3 определений содержания газа в металле, находящегося в термостате. Затем определяется среднее содержание газа. При определении содержания газа в жидких металлах можно использовать твердую пробу. Её получают путем кристаллизации жидкого металла с максимальной скоростью, для того, чтобы предотвратить выделение газа из-за уменьшения растворимости при переходе из жидкого в твердое состояние.

Метод определения газа вакуумным нагревом

Этот метод используется для определения содержания газов в образцах твердого металла.

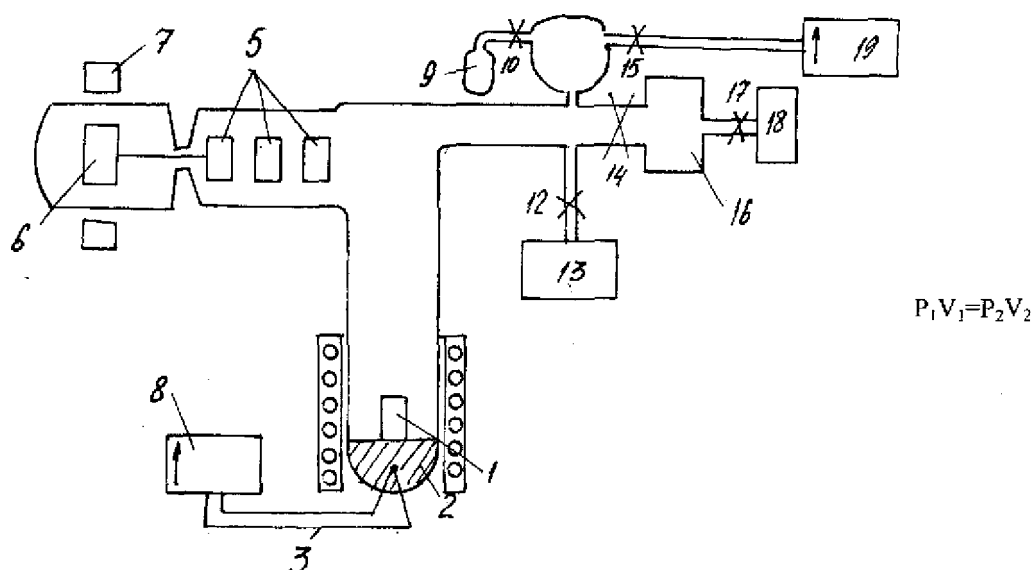


Рис.45 Схема установки для определения содержания газов

- 1.испытываемый образец (обычно его диаметр 10мм, длина 20 мм)
- 2.подставка из тугоплавкого материала
- 3.термопара для измерения температуры образца (считается, что температура подставки и образца одна и та же, так как анализ проводится 4-6 часов)
- 4.нагревательное устройство для нагрева образца (обычно температура нагрева чуть ниже реального солидуса материала испытываемого образца)
- 5.образцы партии, для которой проводится анализ газов
- 6.цилиндр из ферромагнитного материала с иглой для сталкивания образца в зону определения газов
- 7.постоянный магнит, перемещением которого перемещают цилиндр с иглой
- 8.самописец для записи температуры образца
- 9.баллон с определяемым газом
- 10.вакуумный вентиль
- 11.калиброванный по объему сосуд
- 12.вакуумный вентиль
- 13.вакуумная система установки, состоящая из механического насоса предварительной откачки и насоса, обеспечивающего остаточное давление в вакуумной системе 10^{-7} - 10^{-6} мм рт.ст. (паромасленные ,турбомолекулярные, магниторазрядные насосы)
- 14.вакуумный вентиль
- 15.вакуумный вентиль
- 16.масс-спектрометр
- 17.вакуумный вентиль
- 18.вакуумная система откачки масс-спектрометра
- 19.термопарный и ионизационный вакуумметры

На данной установке определяется или общее содержание газов без определения химического состава (в этом случае не используется масс-спектрометр со своей вакуумной системой), или определяется содержание газов с определением химического состава компонентов (используется масс-спектрометр). Анализ газа проводится путём извлечения газа из образца под воздействием вакуума. Определение содержания газов производится без разделения его на газ, находящийся в твердом растворе и на газ, находящийся в молекулярной форме (в порах, трещинах). Это является недостатком данного метода.

Анализ газа производится в следующем порядке:

На металлорежущих станках изготавливаются образцы без подачи охлаждающей жидкости и в патронах, сделанных из неметаллических материалов, не адсорбирующих влагу. Образцы между изготовлением и проведением анализа хранятся в эксикаторах (стеклянный сосуд с притертой крышкой, в которой засыпается влагопоглотитель - селикогель). Время нахождения в эксикаторе не должно превышать трех часов. Испытуемый образец помещают в зону нагрева и включают вакуумную систему 13. При достижении заданного уровня разряжения проводится выдержка при заданных температуре и времени для экстракции газов, находящихся в испытуемом образце. Перед назначением времени выдержки образца производится точный замер объема, который ограничен вентилями 13 и 14. Весь этот объем строго тарирован. После окончания процесса экстракции снова производится измерение давления в этой части системы. Количество экстрагированного газа определяется по уравнению:

$$P_1 V_1 = P_2 V_x, \quad \text{при } T = \text{const}$$

P_1 - давление в системе перед процессом экстрагирования

V_1 - объем газов, равный тарировочному объему установки

P_2 - давление после окончания процесса экстрагирования

V_x - объем экстрагированного газа

Концентрация газа в исследуемом образце определяется по выражению $C = V_x/m$, вес образца (m) определяется перед проведением анализа. Таким образом, проводится общий анализ содержания газов без определения химического состава составляющих. При определении химического состава компонентов газов после

создания разряжения в системе и экстракции газа перекрываются вентили 12, 15. Открываются вентили 14, 17 и снимаются кривые ионного тока в масс-спектрометре для каждого компонента газовой смеси, выделившейся из образца при экстракции. Количество компонента газа в этом случае определяется площадью под кривой ионного тока масс-спектрометра для данного компонента. Общее содержание газов определяется суммой компонентов в газовой смеси.

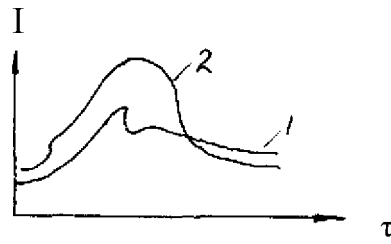


Рис.46 Кривые ионного тока масс-спектрометра для двух компонентов газа

Список используемой литературы:

1. «Методы контроля и исследования лёгких сплавов». Вайнблат. Изд-во Металлургия, 1985.
2. «Физические свойства и методы исследования металлов и сплавов». Юшин В.Д., Калышенко.М.Ф., Колеров О.К. Изд-во СГАУ, 1993.
3. «Физические свойства металлов и сплавов». Лившиц, Изд-во Металлургия, 1980.
4. «Приборы и методы физического металловедения». Изд-во МИР, 1994.